



THESIS / THÈSE

DOCTOR OF SCIENCES

Influence of the water vapor concentration into the reactive plasma during the deposition of chromium oxynitrides layers on steel

Agouram, Said

Award date:
2003

Awarding institution:
University of Namur

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

**Chapitre 1 : Production de couches minces
 Cr_xN_y et $\text{Cr}_x\text{N}_y\text{O}_z$ sous vide par
pulvérisation cathodique.**

CHAPITRE 1 : PRODUCTION DE COUCHES MINCES Cr_xN_y ET $\text{Cr}_x\text{N}_y\text{O}_z$ SOUS VIDE PAR PULVÉRISATION CATHODIQUE.....	7
1.1 Propriétés de couches minces Cr_xN_y et $\text{Cr}_x\text{N}_y\text{O}_z$.....	9
1.1.1 Les nitrures de chrome	9
1.1.2 Les oxydes de chrome	11
1.1.3 Les oxynitrures de chrome	13
1.2 Pulvérisation cathodique	16
1.2.1 Mécanisme de la pulvérisation	17
1.2.2 Caractéristiques liées à la pulvérisation	18
1.2.3 Plasma froid.....	22
1.2.3.1 Processus réactionnels en phase gazeuse	24
1.2.3.2 Processus réactifs aux surfaces	24
1.2.4 Caractérisation des décharges gazeuses	26
1.2.4.1 Principe de base et phénomène d'amorçage en tension continue	26
1.2.4.2 Caractéristiques de la décharge	28
1.2.4.3 Architecture de la décharge.....	29
1.2.4.4 Variation du potentiel entre les deux électrodes d'une décharge.....	31
1.2.5 Pulvérisation cathodique magnétron	32
1.2.5.1 Champ magnétique parallèle au champ électrique.....	33
1.2.5.2 Champ magnétique perpendiculaire au champ électrique.....	34
1.2.5.3 Différents types de magnétrons.....	35
1.2.6 La pulvérisation réactive	36

1.1 Propriétés de couches minces Cr_xN_y et $\text{Cr}_x\text{N}_y\text{O}_z$

1.1.1 Les nitrures de chrome

Les nitrures des métaux du groupe VIA forment des nitrures de forme M_2N et MN . Le système Cr-N a été étudié et est connu depuis plusieurs années [1,2]. Il comporte deux composés : le CrN se cristallise en un réseau cubique à face centrée (cfc type NaCl) et son paramètre de maille est $a=4.149 \text{ \AA}$ tandis que le Cr_2N a une structure hexagonale avec des paramètres de maille $a=4.759 \text{ \AA}$, $c=4.438 \text{ \AA}$ [3].

Le diagramme de phase du système Cr-N en fonction de la température et du pourcentage d'azote est représenté à la figure 1.1.

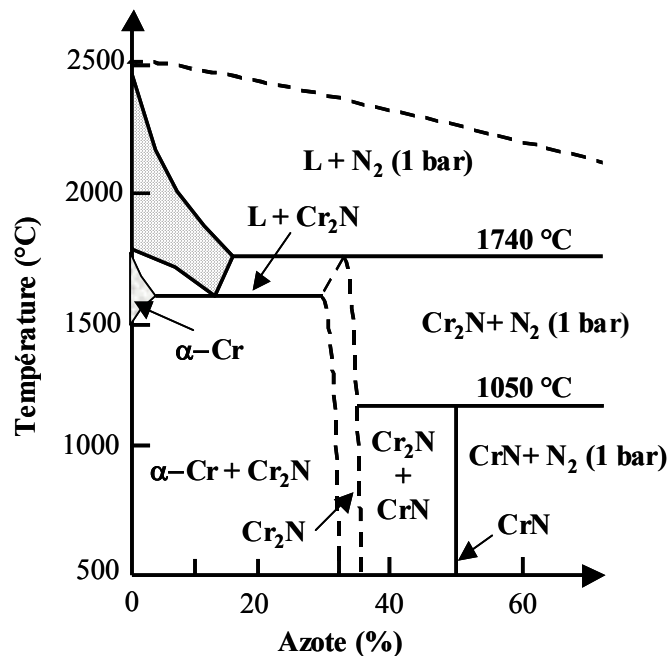


Figure 1.1 : Diagramme de phase du système Cr-N en fonction du pourcentage d'azote et de la température [4].

En consultant ce diagramme on constate que le système Cr-N présente trois grandes zones : la première contient un mélange des phases Cr et Cr_2N , la deuxième contient les phases CrN et Cr_2N et la troisième contient la phase CrN. Le domaine de stabilité de Cr_2N dépend de la température et la concentration en azote varie de 30 à 33.3 %. La structure hexagonale du nitrure de chrome est stable lorsque la température est supérieure à 1500 °C. Par contre le domaine d'homogénéité du CrN pur est très petit et la concentration en azote

varie de 49.5 à 50 %. La structure cubique CrN disparaît à 1050 °C et les couches de CrN ont une densité élevée donnant une bonne résistance à la corrosion. Chiba et al. [5] ont déterminé le diagramme de phase du système Cr-N en fonction de la pression partielle d'azote et de la tension appliquée au substrat (dans le cas des films minces du nitrure de chrome déposés sur l'acier inox par la méthode de dépôt par arc électrique sous vide).

La synthèse du CrN stœchiométrique nécessite deux à trois fois plus d'azote que celle du TiN stœchiométrique qui peut être synthétisé dans un domaine de pression partielle d'azote beaucoup plus large [6].

Le nitrure de chrome présente une très bonne résistance à l'oxydation jusqu'à 800 °C, il présente également un coefficient de frottement plus faible que celui du TiN [7-9]. Su et al. [10] ont montré que le CrN était plus résistant à l'usure que TiN et TiCN. D'autre part, grâce à des faibles contraintes internes, on peut déposer des couches de CrN jusqu'à 50 μm d'épaisseur [11], ce qui n'est pas possible avec le TiN. Enfin, le taux de pulvérisation du chrome comparé à celui du titane permet d'avoir des vitesses de dépôt 2 fois plus importantes, ce qui représente un avantage technologique certain. Les films de CrN tendent de plus à remplacer les films de TiN notamment lorsqu'une très bonne résistance à la corrosion, une bonne stabilité à haute température ainsi que des couches épaisses sont nécessaires. Le dépôt de nitrure de chrome représente également une alternative au dépôt électrochimique de chrome VI qui est un produit cancérigène et dont l'utilisation est coûteuse à cause du traitement nécessaire des déchets [12]. Le tableau 1.1 résume les propriétés du CrN et Cr_2N .

Propriétés	Cr_2N	CrN
Structure cristalline	Hexagonale	c.f.c (NaCl)
Paramètres de maille : a (nm) c (nm)	0.4759 0.4448-0.4483	0.413-0.415
Micodureté Vickers ($HV_{0.05}$)	1570-2100 HV	1100-1800 HV
Température de décomposition ($^{\circ}C$)	1500-1650	1083-1500
Coefficient d'expansion thermique ($10^{-6} \text{ }^{\circ}C^{-1}$)	9.41 (20-1100 $^{\circ}C$)	2.3 (20-800 $^{\circ}C$) 7.5 (850-1040 $^{\circ}C$)
Stabilité à l'oxydation ($^{\circ}C$)		700
Densité (g/cm^3)	6.54	6.18
Coefficient de frottement / 100Cr6		0.5-0.57 (TiN : 1.3)
Charge critique (N) sur acier rapide	40-50	57-70
Couleur		Gris argent-brun
Diverses	Stable dans l'air humide Attaqué lentement et à chaud par H_2SO_4 concentré	Attaqué par HCl sec, H_2SO_4 concentré

Tableau 1.1 : propriétés physiques et mécaniques de la phase cubique CrN et hexagonale Cr_2N

Nous observons à partir de ce tableau que les couches de Cr_2N sont plus dures que celles de CrN car en général la phase Cr_2N coexiste avec le chrome pur se trouvant lui en phase cubique, ce qui induit des grains de petites tailles et donc des couches plus denses [13]. On peut également noter la faible température de décomposition ainsi que la variation importante du coefficient d'expansion thermique de la phase cubique lorsque la gamme de température passe de 20-800 $^{\circ}C$ à 850-1040 $^{\circ}C$. Par ailleurs, les couches de nitrure de chrome ont de bonnes propriétés tribologiques et notamment un coefficient de frottement plus faible que celui du nitrure de titane et présentent aussi une bonne adhérence surtout sur acier.

1.1.2 Les oxydes de chrome

Plusieurs auteurs ont étudié le système d'oxyde de chrome ; on peut le trouver sous différentes structures (CrO_2 , Cr_2O_3 , ...). Le CrO_2 est un composé inorganique sous forme d'un cristal ou de poudre, de couleur brun-foncée et insoluble dans l'eau. Il perd de l'oxygène à 300 $^{\circ}C$. Le CrO_3 possède une couleur rouge-bleue et sa densité est 2.7 g/cm^3 . Les films les plus étudiés et les plus rencontrés dans la littérature possèdent une stœchiométrie Cr_2O_3 : c'est un composé inorganique très dur dont la structure cristalline est hexagonale avec des paramètres de maille : $a=4.789 \text{ \AA}$ et $c=13.66 \text{ \AA}$. Il a une couleur verte, est insoluble dans l'eau

et les acides. Sa température de fusion est environ de $2265\text{ }^\circ\text{C}$ et sa température d'ébullition est $4000\text{ }^\circ\text{C}$. L'oxyde de chrome Cr_2O_3 possède une masse volumique qui varie en fonction de la température : 4.7 g/cm^3 à 365 K et 5 g/cm^3 à 600 K [14]. La figure 1.2 représente le diagramme de phase du système Cr-O en fonction du pourcentage atomique et massique d'oxygène et de la température.

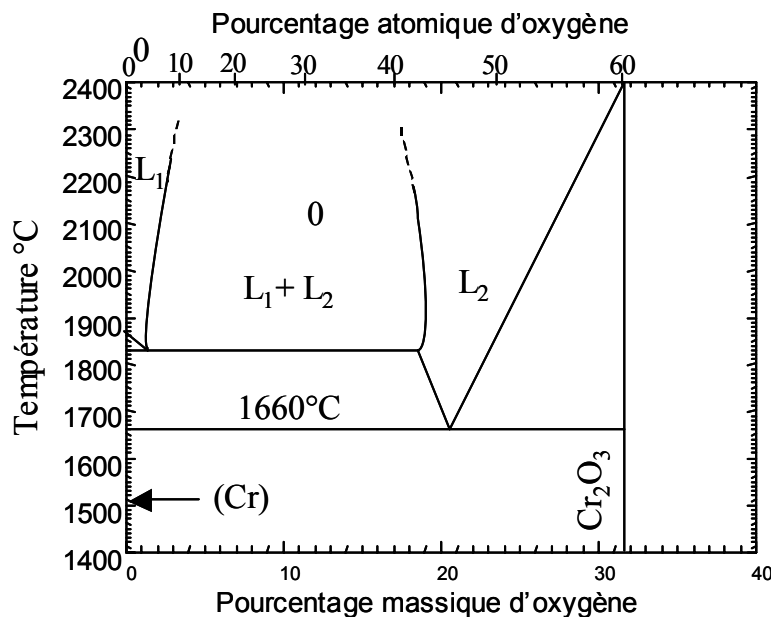


Figure 1.2 : Diagramme de phase du système Cr-O en fonction du pourcentage atomique et massique d'oxygène et de la température [15]

Da-Yung Wang et al. [16] ont déposé des films d'oxyde de chrome sur l'acier par pulvérisation magnétron réactive en courant continu dans une atmosphère oxydante à $800\text{ }^\circ\text{C}$ en vue de déterminer la dureté et la stabilité thermique de Cr_2O_3 . L'oxyde de chrome est un bon isolant thermique et électrique car il a un coefficient de conduction thermique et électrique relativement faibles. Le Cr_2O_3 tend à changer d'état à température élevée dans certains environnements : il possède une stabilité médiocre en présence du carbone et d'une atmosphère réductrice. En plus de ces applications réfractaires les couches d'oxyde de chrome peuvent être utilisées pour la protection des matériaux : dureté entre $1700\text{-}1900\text{ HV}$ [17], résistance à l'usure et faible coefficient de frottement 0.15 à $25\text{ }^\circ\text{C}$ et 0.5 à $800\text{ }^\circ\text{C}$ [18]. Ces couches ont été développées notamment pour la protection des surfaces des disques compact et pour augmenter la durabilité des bandes magnétiques [19]. Les couches minces d'oxyde de chrome sont, aussi, utilisées dans les applications décoratives.

1.1.3 Les oxynitrures de chrome

Parmi les oxynitrures de métaux qui sont en cours de développement on trouve l'oxynitrure de chrome et l'oxynitrure de titane. Ils ont rarement été décrits dans la littérature mais leur présence est observée, notamment lors de l'élaboration du nitrure de chrome et du nitrure de titane en couches minces. En effet, malgré l'utilisation de précurseurs exempts d'oxygène, et malgré des conditions drastiques de dépôt sous vide, de nombreux auteurs observent la présence d'oxygène dans les nitrures [20-22]. Toutefois, rares sont ceux qui attribuent cet oxygène à l'existence d'oxynitrures. C'est pourquoi ce paragraphe s'attache à rappeler le peu de résultats actuellement disponibles dans la littérature.

Dès 1982, Granier et al. [23], s'intéressent aux interactions métal-oxygène-azote, élaborent et étudient des oxynitrures de titane, et décrivent dans le diagramme ternaire Ti-O-N une large région de solution solide cubique entre TiO et TiN. D'autres études suivront [24-26]. Martin et al. [27,28] utilisent la pulvérisation réactive en présence d'azote et de vapeur d'eau pour déposer l'oxynitrure de titane ; ils étudient l'effet de la pression de la vapeur d'eau sur la vitesse de dépôt et la composition des Ti-O-N et ils ont identifié les phases TiN et TiO_2 en présence d'une phase TiO_xN_y . Alves et al. [29] utilisent également la pulvérisation cathodique pour élaborer du Ti-O-N à partir d'une cible de titane dans une atmosphère Ar- O_2 - N_2 ; ils ont observé la présence des phases TiN, TiO_2 , Ti_3O_5 et une autre phase d'oxynitrure dont la stœchiométrie n'est pas encore identifiée.

Les oxynitrures de chrome ont été mentionnés il y a une dizaine d'année lors de dépôt sur acier en vue d'applications anticorrosion. Par comparaison avec le Cr_2O_3 , les oxynitrures de chrome présentent une résistance à la corrosion élevée et la couche du composé produit montre une bonne adhésion et une structure uniforme [30]. Ces composés possèdent des couleurs qui varient du bleu au rouge en passant par le vert en fonction de la composition et de l'épaisseur.

Barowski et al. [31,32] ont également déposé des couches d'oxynitrure de chrome par pulvérisation cathodique réactive en présence d'azote chargé en vapeur d'eau. La caractérisation de ces couches Cr-N-O par XPS a montré que la composition est proche de la

formule stoechiométrique $\text{Cr}_2\text{O}_4\text{N}_{0.3}$ et que la teneur en O_2 et N_2 dépend de la quantité de la vapeur d'eau dans le plasma.

Collard et al. [33] ont produit également des couches minces de Cr-N-O par pulvérisation cathodique mais dans une atmosphère réactive contenant deux gaz réactifs : l'azote et l'oxygène; d'après eux deux structures majeures apparaissent : le CrN pour des faibles teneurs en oxygène et le Cr_2O_3 pour des concentrations plus importantes en oxygène.

Gautier et al. [34] ont appliqué une autre méthode, c'est le dépôt de Cr-N-O par arc électrique ; il s'agit d'ajouter un flux d'oxygène dans la chambre de dépôt sous vide durant le dépôt du nitrure de chrome. Les films de Cr-N-O préparés par cette méthode contiennent deux phases différentes : CrN et Cr_2O_3 .

Wierzchon et al. [35] ont synthétisé des couches Cr(N,O) en chauffant les couches de nitrure de chrome à 560°C dans une atmosphère N_2+H_2 avec 10 % d'air du flux total. Ils ont montré que les couches Cr(N,O) fabriquées durant ce processus contiennent 30 % at. d'oxygène et que la résistance à la corrosion a été améliorée par rapport au CrN.

Suzuki et al. [36] ont, quant à eux, produit des films de Cr-N-O par une autre méthode de dépôt basée sur un faisceau laser pulsé dans une atmosphère d'azote et d'oxygène résiduel. Ils ont observé une phase unique qui se cristallise en cfc, ils l'ont attribuée aux atomes d'oxygène qui remplacent ceux d'azote dans le réseau CrN.

En ce qui concerne le processus de formation des couches d'oxynitrures, Carlson et al. [37] ont essayé en 1993 de créer un modèle de pulvérisation réactive qui prédit le processus et les conditions de dépôt des couches de type oxynitride avec une composition définie. Ils ont montré que le contrôle du processus de dépôt est très compliqué dans le cas de l'utilisation de deux gaz réactifs. Une des raisons est la différence des coefficients de collage des oxydes et des nitrures, mais aussi la formation d'un composé complexe sous forme d'un mélange de phases de structures différentes. Grâce à la réactivité de l'oxygène qui est plus importante que celle de l'azote, il faut introduire une petite quantité d'oxygène dans le plasma afin de produire des couches d'oxynitrures. Ils ont proposé aussi, que l'introduction de la vapeur d'eau avec une humidité relative contrôlée qui se trouve dans l'enceinte de dépôt pouvait servir à produire ce type de couches minces et que la proportion de nitrure et d'oxyde dépend de l'humidité relative d'air.

D'après ces travaux réalisés sur les films Cr-N-O, il nous a semblé intéressant d'aller plus en avant que de déposer des couches minces d'oxynitride de chrome en utilisant deux

gaz réactifs séparés (azote + oxygène, azote + vapeur d'eau ou azote en présence d'oxygène résiduel dans la chambre de dépôt) mais de produire des films Cr-N-O à partir d'un plasma d'air sec avec différentes concentrations en vapeur d'eau. Ce n'est qu'en 2000 que les couches d'oxynitride de chrome ont été obtenues pour la première fois par pulvérisation réactive en présence d'air [38].

1.2 Pulvérisation cathodique

Il existe un grand nombre de techniques utilisant les produits en phase vapeur pour réaliser des films minces ; elles peuvent être classées en deux groupes. Le premier groupe englobe les méthodes qui se basent sur des réactions chimiques où l'on trouve les dépôts chimiques en phase vapeur (Chemical Vapour Deposition- CVD); c'est un procédé exploité industriellement depuis de nombreuses années dans des secteurs d'activité très variés (électronique, aéronautique, décoration, ...). L'inconvénient le plus important qui limite la diffusion des techniques CVD dans l'industrie est la température élevée (plus de 800 °C) nécessaire pour la décomposition thermique des halogénures gazeux utilisés pour réaliser les dépôts. De plus, ces techniques comportent des processus complexes et mettent en présence des produits toxiques et/ou explosifs ; de plus la croissance des films se fait dans une atmosphère réactive qui peut attaquer le substrat ou l'équipement.

Le second groupe englobe les techniques de dépôts physiques qui se basent soit sur un processus d'évaporation thermique, soit sur un processus d'éjection de matière par pulvérisation. Les techniques de dépôts physiques en phase vapeur (Physical Vapour Deposition : PVD) sont parmi les applications les plus utilisées pour réaliser des films minces du fait des basses températures utilisées [39] par rapport aux autres techniques comme les dépôts CVD qui nécessitent des températures élevées (800°C) [40]. L'objectif est de transférer des atomes d'une source solide ou liquide sur un substrat où se condensent des films qui se construisent grâce aux éléments libérés par la source à l'état gazeux.

Parmi les techniques physiques les plus utilisées pour la fabrication des films métalliques minces, on trouve la pulvérisation cathodique ; elle est notamment utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs, mais aussi pour la réalisation des dépôts décoratifs [41]. Les dépôts de films minces sous vide par chauffage furent utilisés dès le 19^{ème} siècle par Nahrwold et appliqués une année plus tard par Kundt dans le but de mesurer les indices de réfraction de ces films. Une autre méthode de dépôt physique fut développée par Grove en 1852, il s'agissait de la première pulvérisation cathodique dans une décharge lumineuse appelée encore **Sputtering**. Les premières applications du **Sputtering** furent la réalisation des miroirs entre 1877 et 1930 et cette technique fut très utilisée dans les années 1920 pour la préparation des dépôts réfléchissants. Dans les années 1950, une meilleure compréhension des

phénomènes de pulvérisation et une demande croissante pour les films minces de haute performance de toute une série de matériaux, principalement dans le cadre des progrès dans les technologies des semi-conducteurs, stimulèrent de nouveaux développements.

La pulvérisation cathodique présente de grands avantages tels que : une surface importante de la source, un meilleur contrôle de la composition des films ainsi qu'une grande flexibilité selon les types des dépôts souhaités. A l'origine, la pulvérisation était effectuée au moyen d'une décharge luminescente en courant continu. Cette méthode, encore largement utilisée à l'heure actuelle, a rapidement montré ses limites : faible vitesse de dépôt et impossibilité de réaliser correctement des dépôts de type céramiques. De ce fait, cette méthode de réalisation de dépôt est de plus en plus remplacée par la décharge plasma radio-fréquence ou améliorée par l'adjonction d'un champ magnétique radial à la cible et perpendiculaire au champ électrique, qui a pour effet d'accroître la trajectoire des électrons émis par la cible et donc d'augmenter le taux d'ionisation dans le plasma, ce qui donne accès à de plus grandes vitesses de dépôt dans les applications industrielles.

1.2.1 Mécanisme de la pulvérisation

La pulvérisation cathodique consiste à bombarder, sous vide partiel, un solide (cible) au moyen d'ions d'énergie suffisante, afin d'en extraire des atomes qui peuvent alors se déposer sur le substrat. La pulvérisation cathodique est généralement causée par une collision en cascade dans les couches de surface du matériau cible sous forme de transfert d'impulsion entre les ions bombardant et les atomes de la cible ce qui permet l'éjection de ceux-ci afin d'être recueillis sur le substrat. D'une manière générale, si on considère un ion s'approchant de la surface de la cible, il peut interagir avec le matériau cible de différentes manières (figure 1.3):

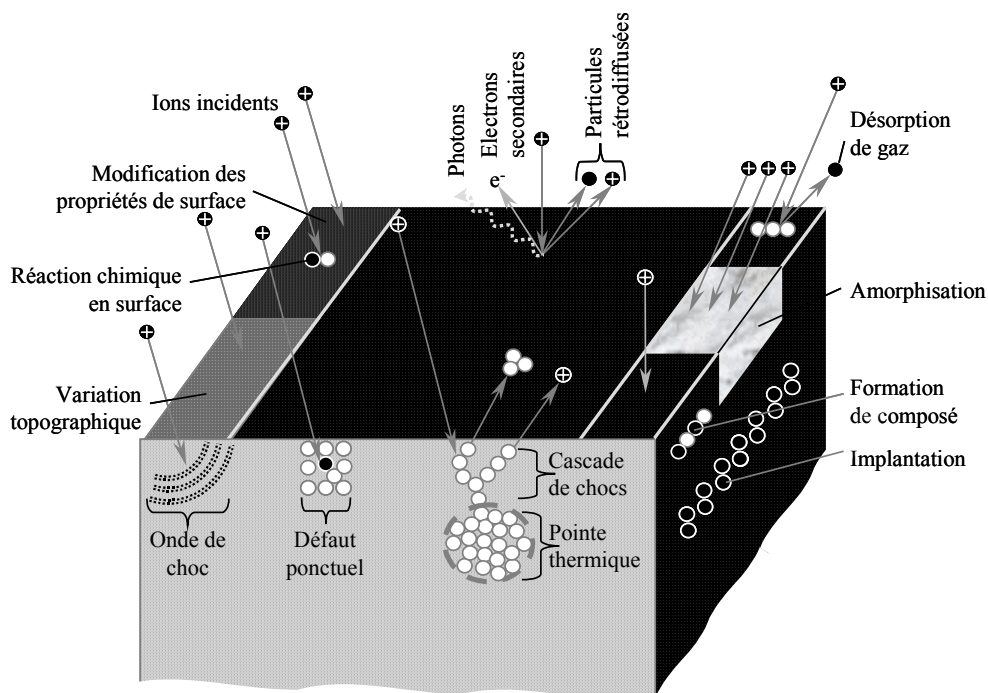


Figure 1.3 : Illustration des mécanismes intervenant lors du bombardement d'une surface d'un film par des particules énergétiques [42].

Les ions créés dans la décharge interagissent non seulement avec les atomes de la surface mais aussi avec ceux du volume, ce qui engendre un nombre important de réactions secondaires. Au cours de l'interaction entre le faisceau d'ions incidents et la cible, une fraction de celui-ci peut être rétrodiffusée à la suite d'une collision. L'énergie de la particule rétrodiffusée est inférieure à l'énergie de la particule incidente ; cet écart dépend de la masse des atomes de la cible, l'autre fraction non réfléchiée s'implante dans la cible. Le faisceau d'ions incidents peut induire des réarrangements, des lacunes, des atomes interstitiels ou encore des défauts dans la structure de la cible ainsi que des changements de stœchiométrie.

1.2.2 Caractéristiques liées à la pulvérisation

Le rendement de la pulvérisation ou encore le taux de Sputtering S est le paramètre important caractérisant le processus de pulvérisation. Il est défini comme le nombre d'atomes pulvérisés (N_e) par particules incidentes (N_i).

$$S = \frac{N_e}{N_i} \text{ (atome/ion incident)}$$

La figure 1.4 représente la variation typique du rendement de pulvérisation en fonction de l'énergie des ions incidents.

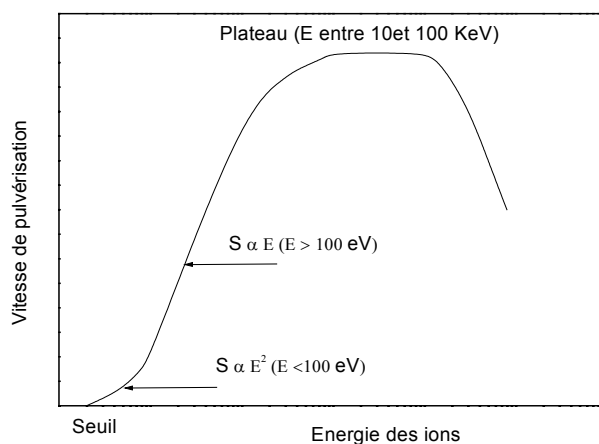


Figure 1.4 : Variation du rendement de pulvérisation en fonction de l'énergie des ions incidents. [43]

La courbe suggère quatre régions basées sur l'énergie d'ions incidents : à basse énergie, il existe un seuil énergétique pour que la pulvérisation puisse avoir lieu. La pulvérisation ne peut avoir lieu qu'à partir d'un certain niveau d'énergie des ions incidents, ce niveau est appelé seuil de pulvérisation. La valeur du seuil dépend de la nature des ions incidents et du matériau bombardé. Le tableau suivant présente quelques données numériques du seuil d'énergie de pulvérisation en eV d'un certain nombre de matériaux métalliques pour plusieurs types d'ions incidents.

Ion incident \ Cible	Ne	Ar	Kr	Xe
Al	13	13	15	18
Ti	22	20	17	20
Cr	22	20	18	20
Cu	17	17	16	15

Tableau 1.2 : Seuils d'énergie de pulvérisation (eV) pour différents ions et différents métaux [44].

Nous constatons aussi sur la figure que le rendement de pulvérisation varie en fonction de l'énergie des ions incidents. Au voisinage de l'énergie seuil le rendement de pulvérisation S est proportionnel à l'énergie au carré ($S \propto E^2$), puis passera à $S \propto E$ vers 100 eV. Cette

relation se maintiendra à peu près jusque vers 10 keV. Dans cette plage d'énergie les ions incidents entrent en collision avec des atomes de surface de la cible et le nombre d'atomes éjectés par ion incident sera proportionnel à l'énergie de ces ions. A des énergies plus élevées (10 keV- 100 keV) le rendement de pulvérisation reste constant et lorsque l'énergie dépasse 100 keV les ions incidents vont s'implanter sous la surface et le rendement va diminuer.

L'expression mathématique du coefficient de pulvérisation, en se basant sur la théorie de Sigmund développée en 1960 dans le cas des solides amorphes [45], est donnée par la relation suivante :

$$S=3.56\alpha \frac{Z_i Z_c}{Z_i^{2/3} + Z_c^{2/3}} \times \frac{\Gamma}{4m_c} \times \frac{S_n(E)}{E_b} \quad [46,47]$$

Avec :

- $\Gamma = \frac{4m_i m_c}{(m_i + m_c)^2}$: la fonction d'énergie transférée lors d'une collision élastique entre l'ion incident de masse m_i et l'atome cible de masse m_c ,
- Z_i et Z_c sont respectivement le nombre atomique de l'ion incident et de l'atome cible pulvérisé,
- E_b (eV) est l'énergie de liaison à la surface,
- $S_n(E)$ est la mesure de la perte d'énergie par unité de longueur en $eV/\text{\AA}$,
- α est fonction de potentiel d'interaction entre les deux particules.

Le rendement de pulvérisation S varie en fonction de la nature de la cible, du type de d'ions incident et de leurs énergies. Il dépend de divers autres paramètres tels que l'orientation de la trajectoire de l'ion incident par rapport à la cible, l'orientation cristalline du solide bombardé, et la température. La figure suivante montre l'évolution du rendement de pulvérisation pour différents solides bombardés par des ions Ar^+ :

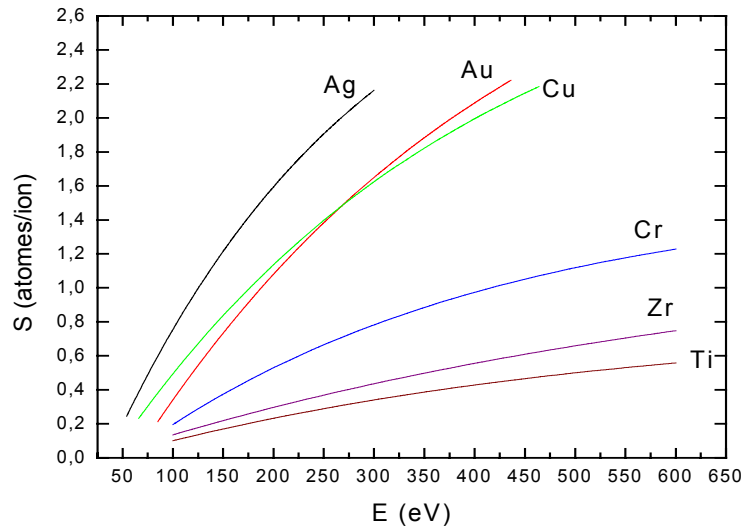


Figure 1.5 : Rendement de pulvérisation suivant la nature de la cible (pour Ar^+ d'énergie comprise entre 0 et 600 eV) [44].

Sur la figure 1.6, on représente les rendements de pulvérisation obtenus avec deux types d'ions incidents (Ar^+ et Ne^+) pour plusieurs métaux. L'énergie des ions incidents est : 100, 200, 300 et 600 eV. On voit que le rendement de pulvérisation augmente en fonction de l'énergie et qu'il varie d'une manière périodique avec le nombre atomique de l'élément.

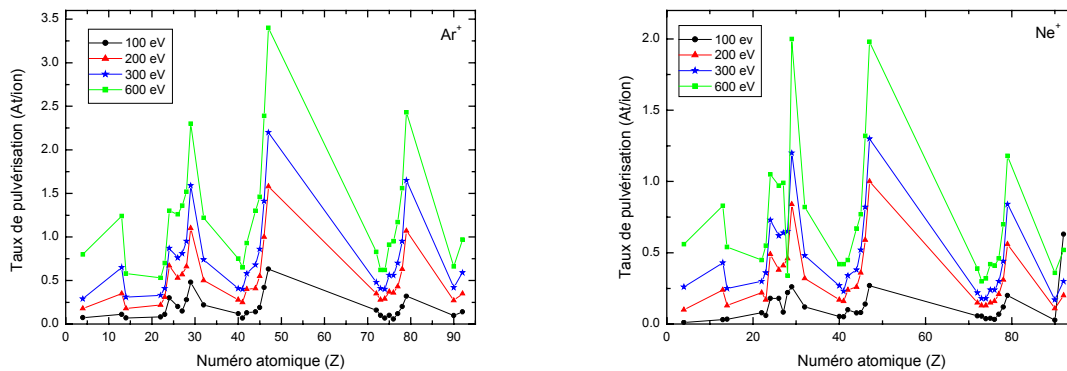


Figure 1.6 : Evolution du taux de pulvérisation en fonction du numéro atomique pour différents ions incident (Ar^+ et Ne^+) à des énergies incidentes différentes [47]

1.2.3 Plasma froid

La pulvérisation cathodique étant un procédé de dépôt sous vide fonctionnant à froid en plasma luminescent dans un gaz maintenu à pression réduite, nous situons ci-dessous les principales caractéristiques physiques de cette méthode.

Le terme plasma est utilisé pour désigner un état dilué de la matière, analogue à un gaz, mais constitué de particules chargées, électrons et ions positifs, en proportions telles que le milieu soit globalement neutre. Le plasma est généralement caractérisé par les paramètres de base suivants :

- la densité des particules neutres
- la densité d'électrons et d'ions. Dans l'état quasi-neutre du plasma, les densités sont identiques et appelées la densité du plasma.
- la distribution des particules neutres, des ions et des électrons.
- la température.

La densité du plasma est un paramètre important du fait de l'efficacité des processus se produisant dans le plasma et du fait que la séquence des réactions dépend généralement de la densité des particules chargées. Les électrons sont le seul facteur responsable du transfert d'énergie du champ électrique externe vers le gaz de décharge. Les électrons accélérés entrent en collisions avec les molécules du gaz, ce qui conduit à des ionisations puis à des dissociations du gaz. Le rendement de ce processus d'ionisation augmente lorsqu'on augmente la densité des électrons dans le plasma. La population totale d'électrons et d'ions s'accroît alors et on aboutit ainsi à la formation d'un plasma de décharge électrique.

Le paramètre qui détermine la densité des particules chargées dans le plasma est sans nul doute le degré d'ionisation du gaz utilisé pour la décharge. Il spécifie la fraction des particules dans une phase gazeuse où elles sont ionisées. Le degré d'ionisation est défini comme le rapport du nombre d'ions, n_i , au nombre d'électrons.

La génération des plasmas froids, est influencée par de nombreux paramètres : au niveau du gaz d'une part, du réacteur d'autre part, de l'alimentation électrique et enfin de la température qui reste le facteur le plus important. La figure 1.7 montre les différents types de plasmas, naturels ou artificiels. En fonction de la température et de la concentration des

électrons, on voit que le plasma occupe une place entre l'espace interstellaire qui est froid et les étoiles qui sont très chaudes.

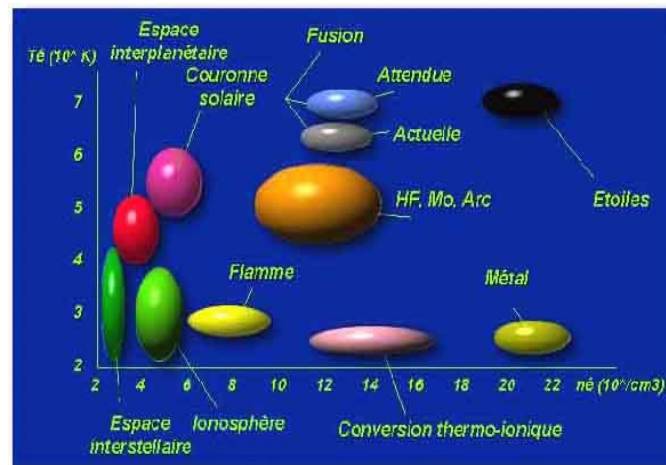


Figure 1.7 : Les différents types de plasmas.[48]

Les applications des plasmas froids sont nombreuses (figure 1.8), elles sont liées généralement à l'effet de la température. Le plasma froid était traditionnellement réservé aux produits thermosensibles mais on les retrouve désormais dans les domaines de réalisations des couches minces, la gravure, la dépollution... Dans le domaine des dépôts, le plasma froid permet d'obtenir toutes sortes de dépôt : nitrure, oxyde,...

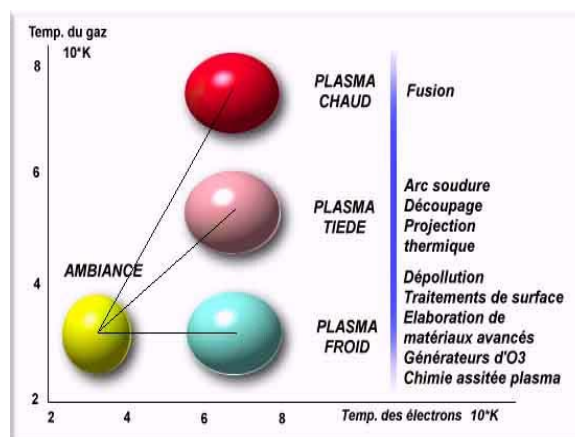


Figure 1.8 : Domaines d'application des plasmas [48]

1.2.3.1 Processus réactionnels en phase gazeuse

La décharge électrique est le siège de processus de collisions multiples dans lesquelles les électrons jouent un rôle très important, ils contrôlent la création et l'entretien de l'ionisation dans le plasma et la décharge. Ces électrons permettent aussi de créer des espèces actives qui vont réagir entre elles ou avec les atomes (ou molécules), les ions, les photons ou avec les parois. Dans un plasma, on trouve deux grandes familles de collisions : les collisions électroniques et les collisions entre particules lourdes. Ces types de collisions sont regroupés dans le tableau 1.3

Collisions électroniques	Collisions entre particules lourdes
$e^- + A \rightarrow e^- + A^*$ (excitation)	$A^+ + B \rightarrow A + B^+$ (échange de charge)
$e^- + A \rightarrow 2e^- + A^+$ (ionisation)	$A^+ + B \rightarrow A^+ + B^+ + e^-$ (ionisation)
$e^- + AB \rightarrow A + B + e^-$ (dissociation)	$A^+ + B \rightarrow A^* + B^+$ (excitation par impact ionique)
$e^- + AB \rightarrow 2e^- + A^+ + B$ (dissociation ionisante)	$A + BC \rightarrow AC + B$ (réaction chimique)
$e^- + AB \rightarrow A^- + B$ (dissociation associative)	$A^+ + BC \rightarrow A^+ + B + C$ (dissociation)

Tableau 1.3 : Principaux types de collisions dans un plasma. [49]

1.2.3.2 Processus réactifs aux surfaces

Les différentes espèces constituant la décharge (atomes, molécules, ions, photons) vont interagir avec les surfaces ; ces dernières jouent un rôle important sur le plasma, comme par exemple l'émission d'électrons secondaires par impact ionique sur la cathode, contribuant à l'entretien de la décharge. Ces mécanismes aux surfaces constituent la base des décharges de pulvérisation (réactive ou non).

a. Emission d'électrons secondaires

L'impact des ions sur la surface de la cathode produira l'émission d'électrons secondaires caractérisé par le facteur γ_e . Cette émission d'électrons secondaires dépend principalement de la nature chimique de la surface de la cathode, de l'énergie cinétique des ions incidents et du type de métal constituant la cathode. Il faut noter également que le coefficient peut changer sensiblement lorsque la surface de la cathode devient contaminée par

la formation d'un composé en surface de la cathode. Dans le cas des décharges de pulvérisation réactive d'une cathode de chrome avec $\text{Ar}+\text{N}_2$ ou $\text{Ar}+\text{O}_2$, le composé de nitrure de chrome ou d'oxyde de chrome pouvant se former à la surface de la cathode n'a pas la même valeur de γ_e que celui d'une surface de chrome métallique pur ; il en résulte une modification importante du taux d'émission d'électrons secondaires. γ_e peut être estimé par la relation suivante [50]:

$$\gamma_e = 0.016(E_i - 2\phi)$$

où E_i , en eV, représente le potentiel d'ionisation du métal et ϕ en eV est le travail d'extraction du métal. L'énergie des électrons secondaires est de l'ordre de 5-10 eV.

b. Collage aux surfaces

Dans le cas d'une cathode de chrome, les atomes de Cr pulvérisés sont déposés au niveau du substrat. D'autre part, si un gaz réactif (comme l'azote ou l'air) est injecté dans l'enceinte de pulvérisation, l'azote et/ou l'oxygène atomique et moléculaire (activé) vont également interagir avec les atomes de chrome pulvérisés au niveau du substrat pour former un composé Cr-N ou Cr-O-N. Le collage des espèces N et N_2 et/ou O et O_2 peut également intervenir sur la cathode et contaminer celle-ci, réduisant le taux de pulvérisation du chrome. D'une manière générale, la consommation d'espèces réactives par les parois, le substrat et la cathode, donne lieu à des modifications substantielles des caractéristiques de la décharge. D'une part, le composé qui se forme sur les surfaces, suite au collage d'espèces réactives, a un coefficient d'émission d'électrons secondaires différent de celui du métal pur ; d'autre part, il y a modification de la composition du mélange gazeux. On observe alors des changements de régime en fonction de la proportion du gaz réactif injecté, ainsi que des phénomènes d'hystérésis (ce phénomène sera traité dans le paragraphe 1.2.6).

1.2.4 Caractérisation des décharges gazeuses

1.2.4.1 Principe de base et phénomène d'amorçage en tension continue

Pour obtenir des décharges gazeuses, il faut appliquer un champ électrique (courant continu) entre les deux électrodes : la cathode et l'anode. En présence de champ électrique E les électrons libres présents dans le gaz sont accélérés et deviennent assez énergétiques pour ioniser d'autres atomes, ce qui entraîne la production d'électrons supplémentaires qui sont aussi accélérés par le champ électrique E , et ainsi de suite. Si la différence de potentiel est suffisamment élevée, c'est-à-dire supérieure à un certain seuil, on aura une cascade de collisions : c'est le phénomène d'avalanche [51] qui conduit à l'ionisation partielle du gaz qui devient conducteur, ce qui forme un plasma. Dans notre cas, le gaz utilisé est l'Argon ; il est introduit entre la cathode (matériau cible à pulvériser) placée à une tension négative, et l'anode (le substrat) reliée à la masse.

La probabilité d'ionisation par unité de longueur X sera proportionnelle au nombre de collisions par unités de longueur multiplié par la probabilité que la collision provoque une ionisation. On peut écrire :

$$\alpha = \frac{1}{\lambda} \exp\left(-\frac{V_i}{eE\lambda}\right) \quad [52]$$

où - λ est le libre parcours moyen

- $eE\lambda$ (eV) est l'énergie gagnée par l'électron entre les collisions
- V_i (eV) est un potentiel effectif d'ionisation qui tient compte des effets des pertes.

Le terme exponentiel exprime donc la probabilité pour l'électron de provoquer une ionisation. On sait que le libre parcours moyen est inversement proportionnel à la pression p . On peut donc décrire le champ électrique de la décharge E_B au moyen de la formule suivante :

$$E_B = \frac{Ap}{(C + \ln(pd))} \quad [52]$$

où pd est le produit pression-distance (Torr.cm), A et C sont des constantes qui dépendent du gaz.

La tension de claquage dans une décharge en courant continu est déterminée par le gaz de décharge, la pression de gaz, et la distance entre la cathode et l'anode. La dépendance de la tension de claquage de la pression du gaz et de la distance inter-électrode peut être exprimée par la relation suivante :

$$V_c = \frac{C_1 (pd)}{C_2 + \ln(pd)} \quad [52]$$

Avec d (cm) : la distance entre les deux électrodes, C_1 et C_2 sont des constantes dépendantes de la nature du gaz de décharge.

En regardant la formule de la tension de la décharge, on constate que pour des larges installations c'est-à-dire pour des valeurs très élevées du produit pd , la tension de claquage est proportionnelle à pd . Cette dépendance est nommée loi de Paschen, qui reflète, en fait, la dépendance de la décharge luminescente vis à vis des électrons secondaires.

Si la distance entre les électrodes est petite ou la pression est faible, les électrons secondaires émis de la cathode peuvent arriver à l'anode et provoquer un nombre insuffisant de collisions pour générer un plasma par les électrons secondaires. D'autre part, si la pression est trop élevée, les électrons ne peuvent pas avoir une énergie suffisante entre deux collisions successives pour produire un nombre suffisant d'ions. Si la distance entre la cathode et l'anode est très grande, seulement une petite fraction d'ions produits arrivera à la surface de la cathode et créera des électrons secondaires.

Aux deux points extrêmes de la valeur du produit pd , la probabilité d'ionisation et/ou la collection d'ion est petite et la tension de claquage exigée pour soutenir la décharge est trop élevée. La tension de claquage atteint un minimum entre les deux limites. Ce comportement est décrit par la courbe de Paschen qui est représentée dans la figure suivante qui reprend l'évolution de la tension d'amorçage en fonction du produit pd .

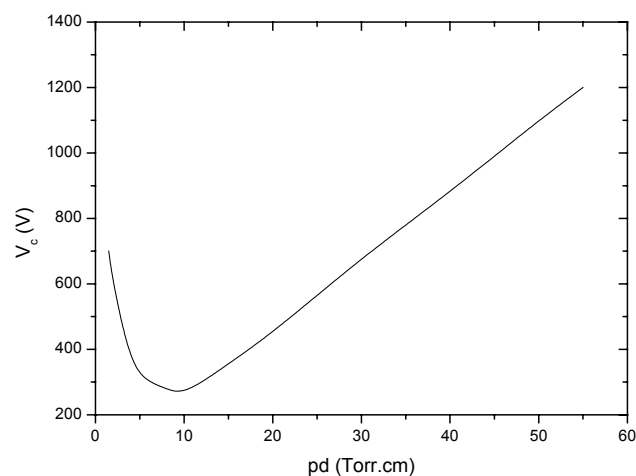


Figure 1.9 : Courbe de Paschen montrant la variation de la tension de claquage en fonction du produit de la pression de la décharge et de la distance inter-électrode pd . [52]

Sur la courbe, on constate que, pour tous les gaz, la tension de claquage minimale (minimum de Paschen) est comprise entre 100 et 500 V et se produit pour des valeurs de pd comprises entre 10^{-1} et 10 Torr.cm.

1.2.4.2 Caractéristiques de la décharge

Le plasma est défini électriquement par une caractéristique tension-courant c'est-à-dire sa caractéristique électrique dont l'allure est représentée à la figure 1.10 :

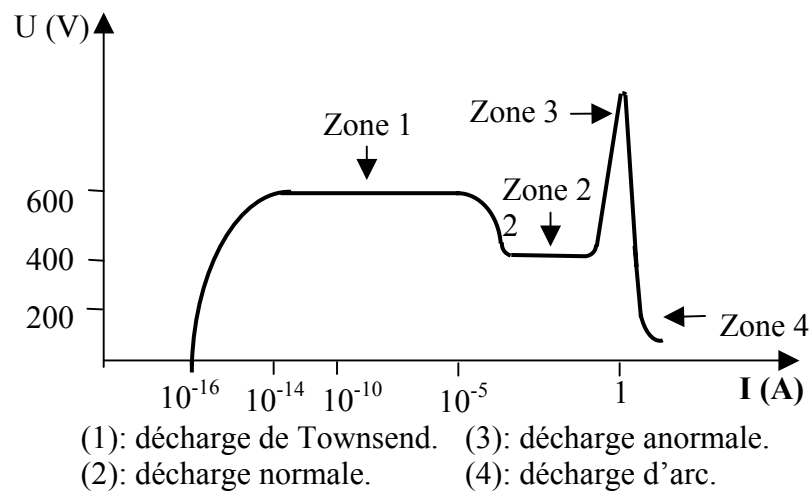


Figure 1.10 : Caractéristiques d'une décharge gazeuse [41,44].

Aux faibles courants, la décharge est dépendante, elle ne s'entretient que lorsqu'elle est exposée à un agent d'ionisation extérieur tels que les rayons cosmiques, la lumière ultraviolette, etc. Si la différence de potentiel entre les électrodes est suffisante, les électrons vont pouvoir créer des paires ion-électron, ce dernier pouvant à son tour ioniser d'autres particules de gaz, c'est l'effet d'avalanches électroniques. Le processus d'avalanche a pour conséquence d'augmenter fortement le courant de décharge, c'est la décharge de Townsend, et la distribution de courant est homogène. Lorsque le courant augmente, la tension entre les électrodes chute et la décharge devient luminescente sur les bords de la cathode, à cause de la désexcitation des atomes de gaz et de la neutralisation des ions. Si le courant croît jusqu'au point où la décharge devient luminescente sur toute la surface de la cathode, la tension entre les électrodes augmente et la décharge devient anormale. C'est ce mode anormal qui est

utilisé en pulvérisation cathodique, d'une part en raison de la différence de potentiel élevée entre les électrodes et d'autre part à cause d'un courant de décharge important. Pour des valeurs de courant élevées, la cathode s'échauffe et émet spontanément des électrons qui peuvent provoquer des arcs (instabilité du plasma).

Le courant électronique à une position z est donné par la relation suivante :

$$dI_e(z) = \alpha I_e(z) dz$$

Le courant de Townsend est donné par la relation suivante :

$$I = \frac{I_0 e^{\alpha d}}{1 - \gamma \cdot (e^{\alpha d} - 1)} \quad [53]$$

Avec : I_0 : le courant électronique à la cathode (A).

α : le coefficient de Townsend.

γ : le coefficient d'émission d'électrons secondaires.

d : la distance entre les deux électrodes (cm).

1.2.4.3 Architecture de la décharge

Dans les conditions de fonctionnement anormal, on constate que la décharge luminescente se distingue des autres régimes par trois propriétés :

- l'existence d'une charge d'espace et une non-uniformité du champ électrique axial.
- une luminosité visible à l'œil nu.
- une hétérogénéité dans la décharge liée à la présence de plusieurs zones ayant des caractéristiques physiques très distinctes (champ électrique, densité d'électrons, d'ions).

La figure 1.11 résume ces propriétés.

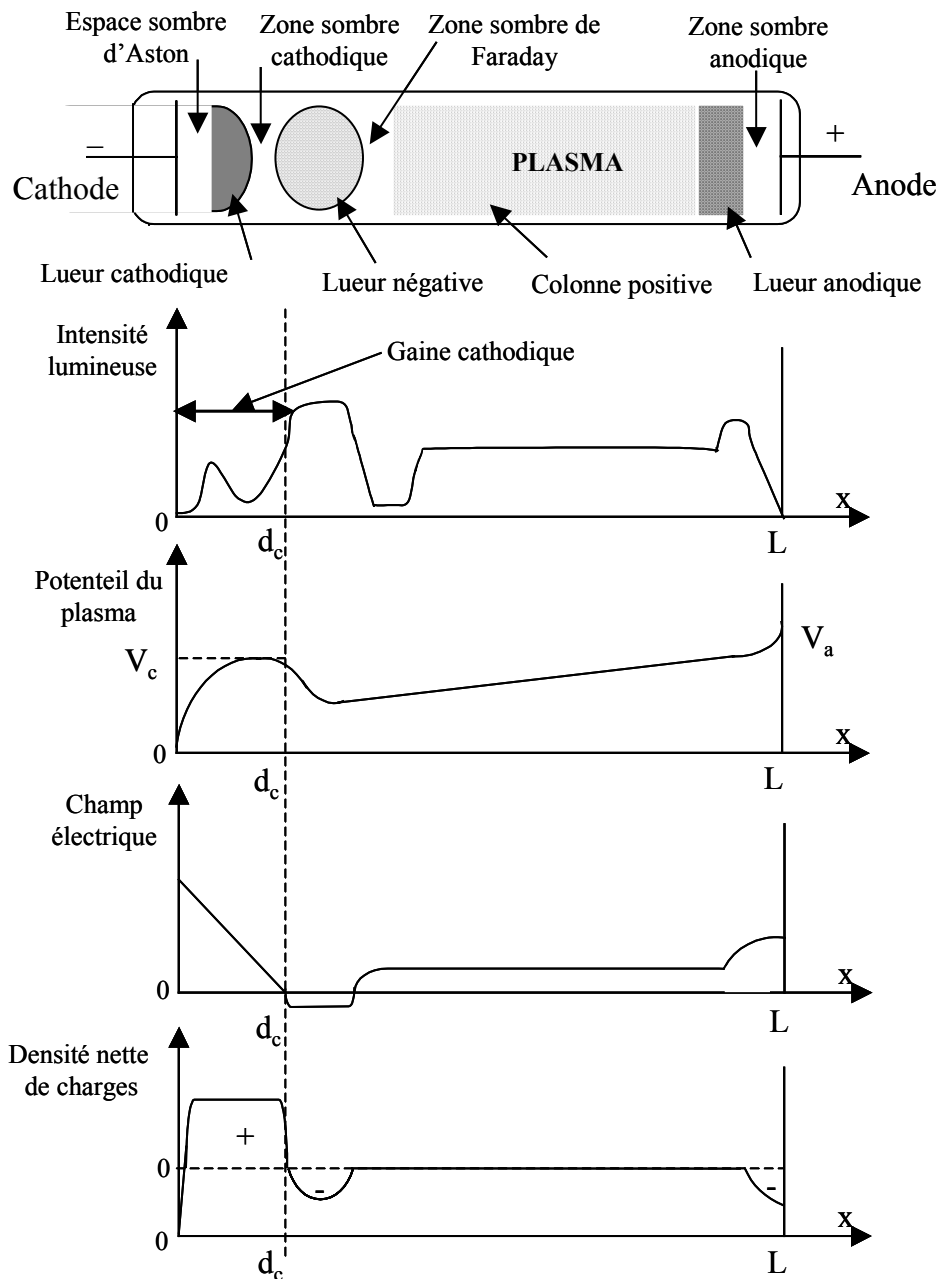


Figure 1.11 : Régions généralement distinguées dans une décharge lumineuse en courant continu (DC), variation correspondante du potentiel et de la densité de charges. [39]

La zone de décharge entre les électrodes est divisée en cinq régions relativement distinctes situées de la cathode à l'anode comme suit :

- une partie lumineuse très mince au niveau de la cathode,
- une zone sombre appelée gaine cathodique,
- une zone lumineuse négative,
- la zone de Faraday,

- la zone luminescente positive.

La zone sombre d'Aston est une région positive en face de la cathode où les ions positifs s'accumulent, son épaisseur correspond à la distance moyenne parcourue par un électron venant de l'électrode négative avant qu'il ne réalise une ionisation par choc. La cathode joue un rôle important dans la pulvérisation cathodique en DC, elle constitue la principale source d'électrons secondaires émis en raison de l'impact des ions, des atomes neutres et des photons..

Les électrons traversent cette zone très rapidement car le champ électrique local dû aux ions positifs est important. La région entre la cathode et la fin de cette zone est appelée gaine cathodique, c'est dans cette zone que la plupart des ions et des électrons sont produits. Ainsi, un grand nombre d'électrons de basse énergie atteint la zone luminescente négative, où ils commencent à produire un nombre important de paires ion-électron, ce qui provoque l'excitation des atomes du gaz. Après quelques chocs, l'électron n'a plus assez d'énergie pour créer de nouveaux ions ce qui mène à l'accumulation des électrons dans un espace qui devient faiblement négatif et sans lumière, c'est la zone sombre de Faraday.

Enfin, après plusieurs diffusions, les électrons arrivent à la région luminescente qui sépare la zone de Faraday et l'anode, là où se produisent les électrons secondaires. C'est dans cette partie de la décharge que se fait la majeure partie de l'ionisation et principalement par collisions d'électrons avec les atomes du gaz à l'état fondamental et dans une plus faible proportion avec des métastables.

1.2.4.4 Variation du potentiel entre les deux électrodes d'une décharge

La mesure de la variation du potentiel le long de l'axe inter-électrode, montre que la différence de potentiel appliquée initialement entre les deux électrodes avant amorçage du plasma se retrouve à peu près intégralement dans la gaine cathodique, et que la partie luminescente du plasma est à un potentiel quasiment constant : c'est le potentiel de plasma et toute charge se trouvant dans cette zone ne subit pas d'attraction des électrodes : le déplacement se fait par agitation thermique et les charges ne ressentiront l'effet d'attraction de la cathode que lorsqu'elles arriveront à la frontière de la gaine. La figure 1.12 présente la variation du potentiel entre les deux électrodes.

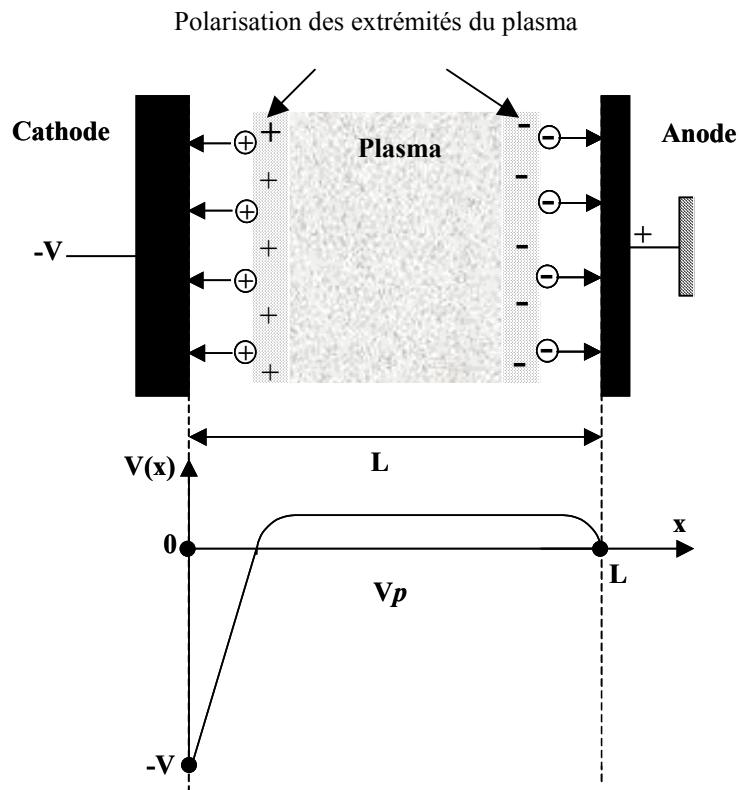


Figure 1.12 : Variation du potentiel entre les deux électrodes [44].

1.2.5 Pulvérisation cathodique magnétron

La pulvérisation cathodique magnétron est une décharge luminescente améliorée par des magnétrons donnant accès à des plus grandes vitesses de dépôt en augmentant le rendement de la pulvérisation par minimisation de la perte des électrons qui se produit lors de la décharge luminescente. Dans ce paragraphe, nous traiterons deux cas de décharges magnétrons :

- premier cas : application, au sein de la décharge, d'un champ magnétique parallèle au champ électrique.
- deuxième cas: le champ magnétique est perpendiculaire au champ électrique.

Dans les deux cas, les électrons émis de la cathode (cible) avec une vitesse \mathbf{V} , sont soumis à une force résultante de \mathbf{E} et de \mathbf{B} appelée force de Lorentz \mathbf{F} :

$$\vec{F} = m \frac{d\vec{V}}{dt} = q (\vec{E} + \vec{V} \times \vec{B})$$

où q est la charge de l'électron et m est la masse de l'électron.

1.2.5.1 Champ magnétique parallèle au champ électrique

Lorsqu'on applique un champ magnétique \mathbf{B} parallèlement au champ électrique \mathbf{E} entre les deux électrodes, l'électron émis normalement à la surface de la cible et voyageant le long d'axe du champ magnétique ne sera pas affecté. \mathbf{B} et \mathbf{V} seront parallèles et le produit vectoriel dans l'expression de la force de Lorentz disparaît ; l'électron n'est pas influencé par \mathbf{B} , il est accéléré par le champ électrique \mathbf{E} (figure 1.13 a).

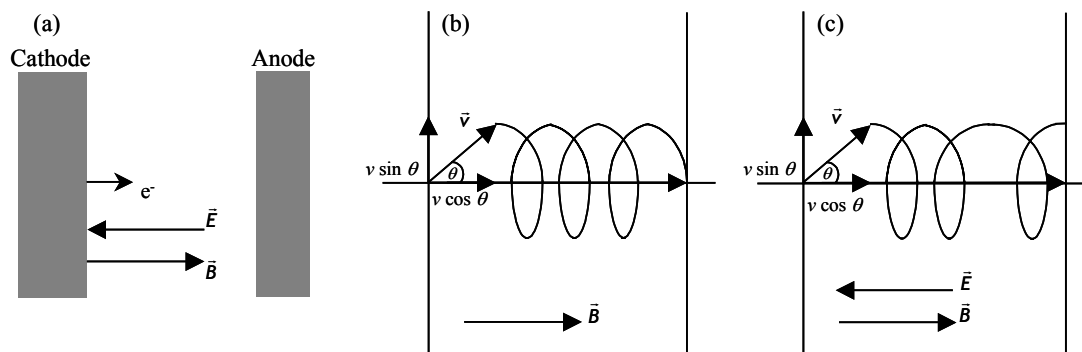


Figure 1.13 : Effets des champs magnétique et électrique parallèles sur le mouvement de l'électron.

Lorsque l'électron est émis de la cathode avec une vitesse V formant un angle θ avec le vecteur du champ magnétique, dans un champ électrique négligeable, le produit vectoriel devient $\mathbf{B}V\sin\theta$, et l'électron décrit un mouvement circulaire autour de \mathbf{B} avec un rayon donné par la relation suivante :

$$\frac{m(V\sin\theta)^2}{r} = qVB\sin\theta$$

ce qui donne l'expression du rayon : $r = \frac{mV\sin\theta}{Be}$

L'électron, ayant un mouvement hélicoïdal, s'enroule avec une vitesse constante autour de l'axe du champ magnétique: $V_B = V\cos\theta$ (figure 1.13 b).

Dans le cas où \mathbf{E} est non négligeable, la vitesse de l'électron n'est plus constante suivant l'axe de \mathbf{B} parce qu'il est accéléré par le champ électrique \mathbf{E} (figure 1.13 c).

Le champ magnétique appliqué parallèlement au champ électrique fait croître le temps de présence de l'électron dans la zone inter-électrode et augmente la probabilité de collisions des ions et l'effet d'ionisation.

1.2.5.2 Champ magnétique perpendiculaire au champ électrique

Soit un électron émis avec une vitesse \mathbf{V} perpendiculairement à la surface de la cible dans une région de champ magnétique \mathbf{B} avec champ électrique faible. Sous l'effet de la force de Lorentz, l'électron fait un demi-cercle de rayon : $\frac{mV}{eB}$. Dans ce cas, l'électron n'a subi aucune collision, et il retourne à la surface de la cible avec une vitesse \mathbf{V} (figure. 1.14 a). L'effet du champ magnétique est de capturer l'électron à la surface de laquelle il était émis.

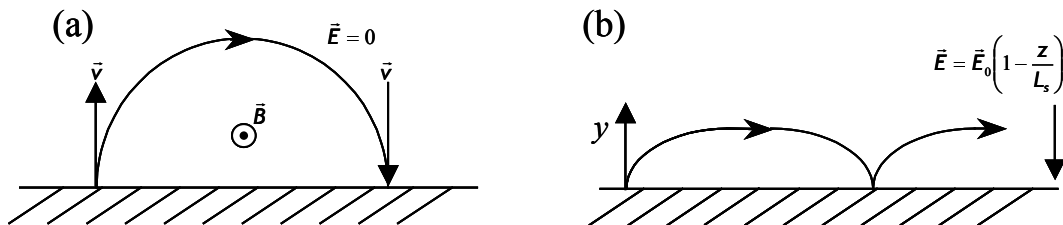


Figure 1.14 : Effet des champs magnétique et électrique perpendiculaires sur le mouvement de l'électron [41].

Lorsqu'on ajoute un champ électrique normal au champ magnétique, les électrons émis de la cathode sont initialement accélérés vers l'anode, ensuite ils subissent une déviation due au champ magnétique. Après la résolution du système d'équations différentielles, les équations du mouvement sont de la forme suivante :

$$y = \frac{qE}{m\omega^2} (1 - \cos\omega.t)$$

$$x = \frac{Et}{B} \left(1 - \frac{\sin\omega.t}{\omega.t} \right)$$

Avec - x : la distance reportée sur la surface depuis le point d'émission de l'électron.

- y : la distance le long de la cible.

- $\omega = \left[\frac{eE_0}{mL} - \left(\frac{qB}{m} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$; L est l'épaisseur de la zone sombre proche de la cathode.

Ces équations du mouvement décrivent une trajectoire cycloïdale autour des lignes du champ magnétique avec un rayon de courbure instantané (de la forme $r = \frac{mV}{eB}$) qui décroît quand on s'éloigne de la cathode. La trajectoire cycloïdale décrite par l'électron augmente considérablement la longueur de son parcours au sein du plasma avant que celui-ci ne retourne à l'anode.

1.2.5.3 Différents types de magnétrons

La figure 1.15 montre une représentation simplifiée des différents types de cathodes magnétron. Les champs magnétiques des aimants permanents utilisés dans un magnétron sont généralement entre 200 et 500 Gauss.

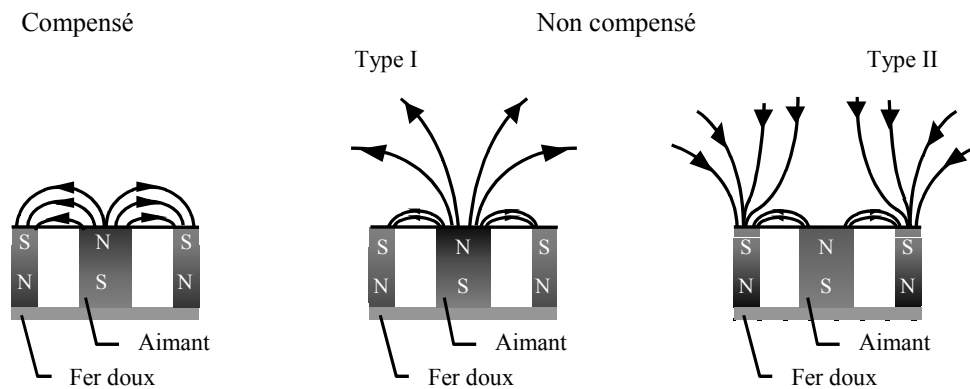


Figure 1.15 : Différents arrangements des aimants pour les magnétrons plans.[54]

Dans cette figure, on distingue deux dispositifs : un dispositif compensé et un dispositif non compensé. Si toutes les lignes de champ magnétique se ferment en surface de la cathode, on parle d'un magnétron compensé, et dans le cas contraire on parle de magnétrons non compensés. Les cathodes magnétron non compensées peuvent être classées en deux types :

Type I : La disposition des aimants suivant le type I dévie les électrons qui s'échappent de la cathode. Le courant ionique s'écoulant vers l'anode reliée à la masse est alors plus élevé que le courant électronique.

Type II : La disposition suivant le type II confine les électrons au milieu de la cathode et les guide vers l'anode. Dans ce cas, le courant électronique est plus grand que le courant ionique qui s'écoule vers l'anode reliée à la masse. [55,56]

En conclusion : la pulvérisation magnétron a donc la propriété d'élever le rendement d'ionisation, c'est-à-dire le flux d'ions à travers l'anode, et par conséquent le taux de pulvérisation cathodique, ce qui permet d'avoir des vitesses de dépôt élevées, mais avec l'inconvénient majeur d'être non homogène.

1.2.6 La pulvérisation réactive

La pulvérisation réactive, et en particulier la pulvérisation magnétron réactive, est un processus de dépôt dans lequel les atomes pulvérisés (éjectés) d'une cathode métallique se combinent avec des molécules gazeuses pour former un composé en surface d'un échantillon. Dans la figure suivante on présente un schéma simplifié de la pulvérisation réactive :

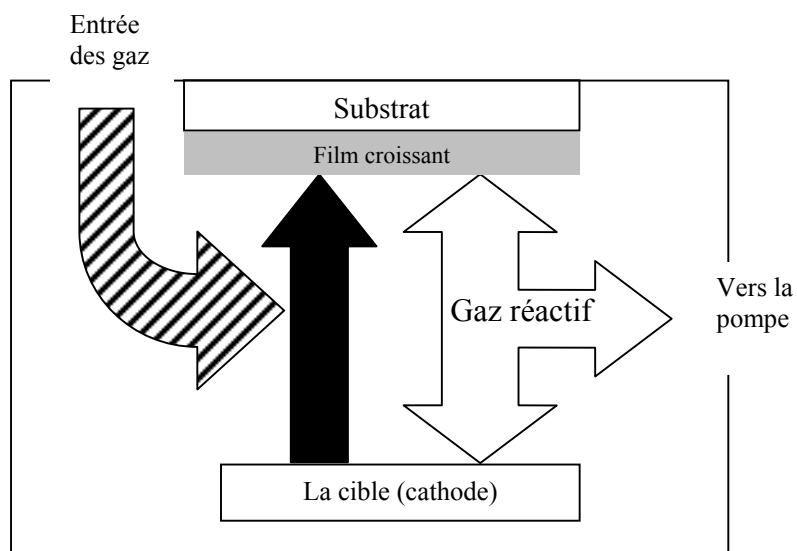


Figure 1.16 : Schéma simplifié de la pulvérisation réactive

En général, la formation d'un film composé se produit à la surface du substrat et non pas en phase gazeuse ou vapeur. De toute façon, ceci pose le problème de la contamination de la cible cathodique. S'il y a suffisamment de gaz réactif, il y aura aussi réaction avec la cible au niveau de sa surface. Le processus peut être examiné phénoménologiquement comme suit :

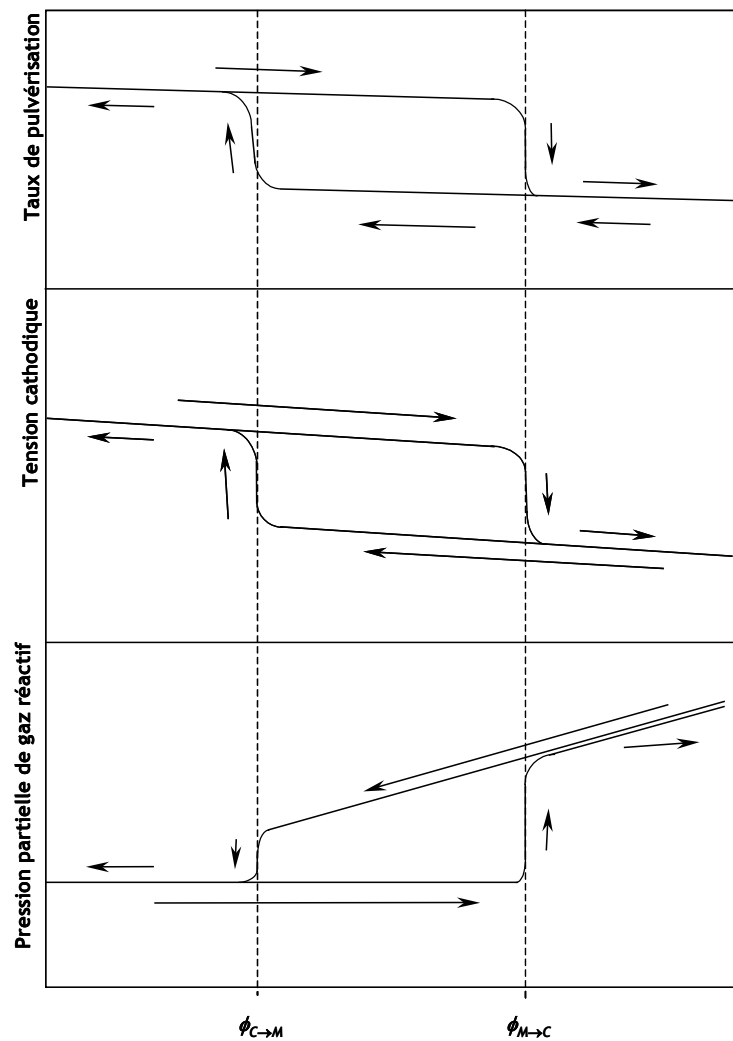


Figure 1.17 : Courbes montrant l'évolution du taux de la pulvérisation, de la tension de la décharge et de la pression partielle du gaz réactif en fonction du flux de gaz réactif [57].

Considérons une cathode métallique pulvérisée par une espèce gazeuse inerte comme l'Ar. Les films qui sont déposés sont purement métalliques et la vitesse de dépôt est élevée. Si on introduit une petite quantité d'un gaz réactif tel que l'azote ou l'oxygène dans la chambre, ce gaz influence immédiatement la formation du film. Actuellement, il est difficile d'observer les effets dus à l'introduction d'une petite quantité du gaz réactif: la vitesse de dépôt est inchangée, la tension de décharge de la cathode ne change pas et il en est de même pour la pression dans la chambre de dépôt. Si on augmente le flux de gaz réactif, au-dessous d'une valeur critique, tout le gaz réactif introduit participe à la formation du film. Dans l'exemple de la figure 1.17, le flux peut augmenter jusqu'à la valeur de la seconde droite verticale pointée. Les films, en ce point, sont saturés par les espèces réactives et ils sont proches de leur

composition terminale. A une valeur critique du flux, les films deviennent complètement saturés et chaque addition du gaz réactif sert à saturer la cathode magnétron avec comme conséquence le passage du mode métallique de pulvérisation vers le mode composé où les coefficients de pulvérisation sont généralement faibles ce qui entraîne une réduction des vitesses de dépôt. A cette valeur critique du flux, le système subit une transition irréversible: la vitesse de dépôt décroît rapidement et la modification de la tension de décharge (figure 1.17) est due au changement de la surface de la cathode : quand un composé est formé sur la cible, on a une diminution du taux de pulvérisation, et l'espèce réactive n'est plus totalement absorbée par le film déposé parce que le nombre des atomes pulvérisés a diminué. L'augmentation du flux de gaz réactif donne un changement relatif du système: la cathode a entièrement réagi avec les atomes du gaz réactif.

A des pressions voisines de la valeur critique, la réduction du flux de gaz réactif ne conduit pas immédiatement au retour vers le mode métallique. Ceci est dû au fait que la cathode est encore entièrement saturée et le taux de pulvérisation est très faible. Il est nécessaire de retourner vers les très faibles flux de gaz réactif pour atteindre le mode métallique.

Le problème de cette technique est qu'il s'agit de contrôler la contamination de la cathode par le gaz réactif. Il s'agit donc de contrôler les conditions de dépôt (pression totale, pression partielle du gaz réactif, puissance de la cathode, géométrie du système) [58].