

Ces dernières années ont vu le développement d'un grand nombre de techniques originales pour le dépôt des films minces. La nécessité d'inventer de nouveaux matériaux pour les besoins du traitement de surface, de la microélectronique, des photopiles et du stockage de l'information, a motivé de nombreuses innovations techniques. Parmi toutes ces innovations, les méthodes de dépôt assisté par plasma sont parmi les plus fécondes, qu'il s'agisse d'une simple pulvérisation cathodique ou de processus plus complexes par exemple un plasma réactif.

I- Méthodes générales de dépôt des couches minces :

L'appellation couche mince est réservée à des films d'épaisseur micrométrique ou submicrométrique. Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches minces sous vide font appel à la technique de dépôt en phase vapeur chimique (CVD : Chemical Vapor Deposition) et de dépôt en phase vapeur physique (PVD : Physical Vapor Deposition). La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure II-1

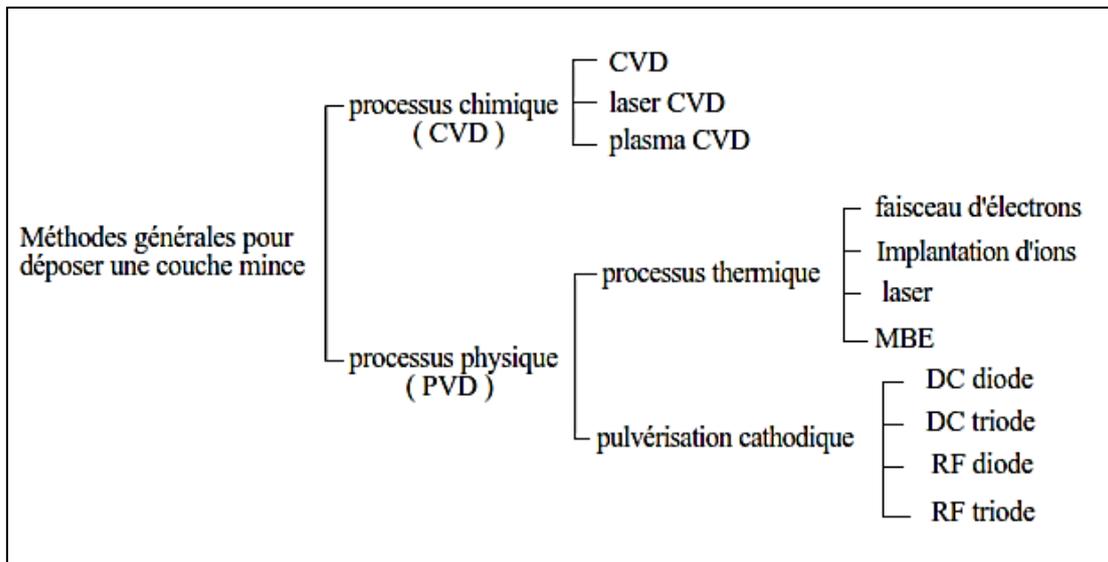


Figure II-1 : Méthodes générales de dépôt de couches minces sous vide

I-1- Les techniques à dissociation chimique en phase gazeuse (CVD):

a- CVD thermique :

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) est une méthode de dissociation chimique d'un ou de plusieurs constituants d'une phase gazeuse (ex : SiH₄, SiH₆, SiHCl₃,...). Ces gaz

réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Dans certains cas, une élévation de température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique. Le **CVD** est un domaine interdisciplinaire, il comprend un ensemble de réactions chimiques, un processus thermodynamique et cinétique, et un phénomène de transport. La réaction chimique est au cœur de ces disciplines : elle détermine la nature, le type et les espèces présentes. Il existe deux types de réacteurs : le réacteur à paroi chaude et le réacteur à paroi froide.

Dans le cas du réacteur à paroi chaude, la paroi est chauffée directement ($>500^{\circ}\text{C}$) et comme la température de dissociation du silane SiH_4 est supérieure à celle de l'exodiffusion de l'hydrogène on obtient alors des couches de mauvaise qualité. Pour palier à ce défaut, les chercheurs utilisent du disilane ou le trisilane puisqu'ils se dissocient à une température de (350°C à 400°C) [1]. On opère aussi à plus faibles pression à peu près 75 mTorr, pour lesquelles des dépôts se produisent bien sur les substrats, mais aussi sur les parois (**LPCVD** : Low-Pressure Chemical Vapor Deposition) [2].

Dans le cas du réacteur à paroi froide, seul le substrat est chauffé, si bien que la réaction n'est effective qu'au niveau du substrat chauffé, elle se produit à pression atmosphérique (**APCVD**), voir figure II-2, ce qui va permettre l'utilisation d'un minimum de quantité de gaz et obtenir des couches avec un minimum de défauts. L'inconvénient majeur de ce procédé est la faible vitesse de dépôt ($1\mu\text{m/h}$).

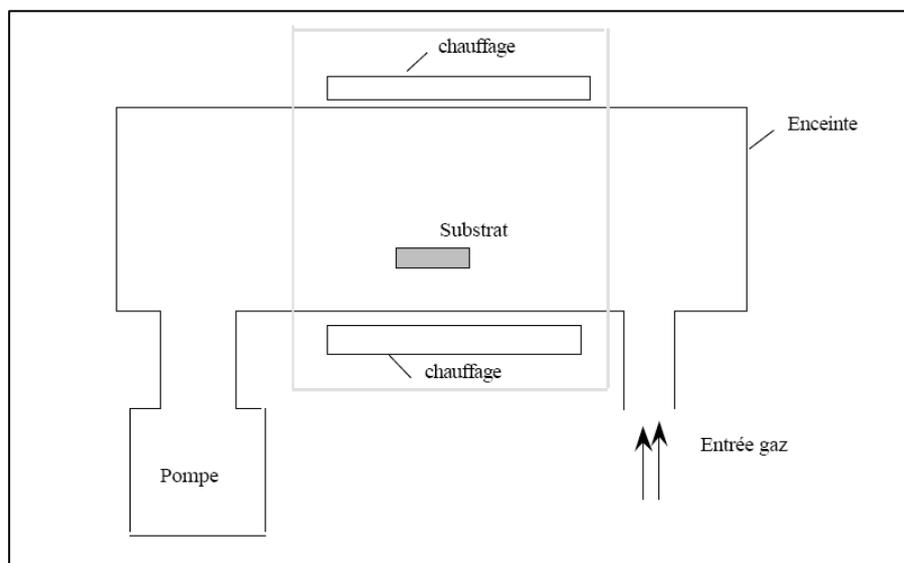


Figure II-2 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD, réacteur à parois chaudes.

b- HOMOCVD :

Le principe de cette technique est semblable au procédé thermique classique seulement on refroidit le substrat afin de le garder à une température basse dans un environnement chaud afin d'éviter la diffusion de l'hydrogène dans le film lors du dépôt et par la suite on garantit des couches de bonne qualité. Mais cette technique présente un inconvénient qui est la condensation du silane sur les parois du réacteur qui pose des problèmes pour une application à grande échelle [3].

c- Dissociation par voie optique (Photo-CVD) :

La photo-CVD est basée sur la décomposition d'un gaz grâce à l'énergie apporté par des photons issus d'une source lumineuse qui peut appartenir au domaine Infrarouge ou Ultraviolet. Les photons IR provenant en général d'un laser CO₂ à une faible énergie (0.1eV) et sont incapables de dissocier directement les gaz [4-5]. Les rares espèces produites par cette dissociation interagissent entre elles pour donner une poudre de silicium déposé sur le substrat et on obtient une couche fortement poreuse.

En rayonnement UV, les molécules sont décomposées soit par absorption directe d'un photon, soit par collision avec une particule excitée [6]. Les inconvénients de cette technique sont :

- une faible vitesse de dépôt,
- Un coût de revient très élevé.

Une autre méthode [7], consiste à remplacer le laser par une lampe qui fournit les photons nécessaires à la décomposition du gaz.

d- Dissociation par voie électrique (PECVD) :

La réaction chimique peut être activée à l'aide d'un plasma. Cette méthode s'appelle « CVD plasma » ou PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Le gaz précurseur (silane) se dissocie à travers un plasma créée par l'ionisation des molécules du gaz induite par un champ électrique.

La décharge électrique qui entretient le plasma peut être continue, ce qui ne permet pas un dépôt sur un substrat isolant à cause de l'accumulation des charges sur ce dernier. Avec une décharge alternative (Radiofréquence généralement à 13.56 MHz), différents types

de substrats pouvant être utilisés y compris les substrats isolants. Lorsqu'on augmente la fréquence de décharge (VHF : 30 à 300 MHz ou micro-onde (\approx GHz)), on pourra avoir des vitesses de dépôt plus élevées [8], dues à une grande dissociation du gaz sans affecter la qualité des couches.

La dissociation du silane dilué dans de l'hydrogène conduit à la formation des espèces d'hydrures [9] qui vont jouer un rôle dans la cristallisation des couches. En ajustant les paramètres de dépôt, on peut obtenir des couches à base de silicium (a-Si :H, nano, poly ou micro Si :H) de bonne qualité [10].

Les avantages de ce procédé sont les suivants : il est facile d'obtenir un assez grand nombre d'éléments ou de composés chimiques. On obtient une bonne qualité des couches, un excellent recouvrement des marches, et une bonne adaptabilité dans une chaîne de production. De plus, elle offre la possibilité de réaliser des dépôts sélectifs, ce qui permet d'éliminer une étape de gravure et de planétarisation de la surface. Les inconvénients sont les suivants : les films sont peu denses, ils sont souvent contaminés par des gaz très réactifs issus de la réaction chimique (hydrogène, fluor, chlore...), tous les matériaux ne peuvent pas être déposés par CVD, et la mise en œuvre du système est une procédure relativement lourde.

I-2- Dépôt en phase vapeur physique (PVD) :

Le dépôt en phase vapeur physique PVD présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique. Par exemple, les films sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution.

Pour le cas de l'évaporation du silicium, l'énergie nécessaire peut être obtenue par voie thermique, par faisceau d'électron ou par laser.

a- Evaporation sous vide :

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température [11]. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir et une couche est formée sur le substrat [12]. Il existe plusieurs méthodes pour chauffer le matériau : à l'aide d'un filament réfractaire par effet Joule, à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique, typiquement 5 à 10 KeV ou à l'aide d'un laser. Le premier sert à l'évaporation de matériaux faciles à fondre et le

deuxième sert à l'évaporation de matériaux réfractaires. La vitesse de dépôt dépend de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat est également du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat. La vitesse de dépôt varie généralement de 1 nanomètre par minute à 10 micromètres par minute. Le schéma de principe est présenté sur la figure II-3.

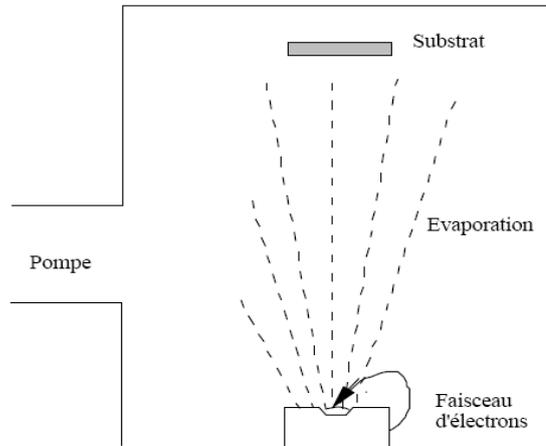


Figure II-3 : Schéma de principe d'un système de chauffage par un faisceau d'électrons.

L'évaporation est la méthode la plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin du plasma comme intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent : il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons. Dans le cas de l'évaporation par faisceaux d'électrons, les rayons X mous émis peuvent être à l'origine de défauts cristallins. Le défaut majeur de cette technique est l'obtention de couches poreuses [13], ce qui impose un recuit in situ afin d'éliminer cette porosité.

b- Epitaxie par jet moléculaire (MBE) :

L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée car elle conduit dans certains cas à l'élaboration de matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression pendant le dépôt est faible. La pression dans les systèmes d'évaporation classiques demeure le plus souvent inférieure à 10^{-6} torr pendant le dépôt et elle est particulièrement basse dans les systèmes d'épitaxie par jets moléculaires (EJT, ou MBE) 10^{-8} - 10^{-9} Torr. Cependant elle ne

convient pas à la fabrication de films hors d'équilibre thermodynamique pour lesquels nous devons faire appel à une méthode utilisant un bombardement ionique.

Les couches sont obtenues par le biais de cellules spécifiques (cellules de Kundsén) [14], au sein desquelles les matériaux à déposer sont évaporés en formant un flux de particules qui se condensent sur un substrat porté à une température adéquate. L'inconvénient de cette technique est le coût de production assez dissuasif pour des applications à grande échelle.

c- L'ablation laser :

Cette technique a été proposée par l'équipe de Bell Core [15]. Il s'agit encore d'une évaporation sous vide, l'énergie étant apportée par l'impact d'un faisceau laser de puissance élevée, typiquement laser Eximère ou laser YAG. Un avantage considérable de cette technique est de pouvoir utiliser des cibles de très petites dimensions, l'ablation se produisant sur une surface de quelques millimètres carrés dans un gaz inerte ou réactif pour certains dépôts spécifiques [16].

Le processus d'ablation laser est plus complexe, puisqu'il se forme localement une 'plume' de plasma et que les particules éjectées ne sont pas en équilibre thermodynamique. Cette méthode présente l'avantage de ne nécessiter aucune source thermique polluante à l'intérieur de l'enceinte, ce qui est un avantage très significatif pour les dépôts effectués dans un environnement ultravide [17].

d- La pulvérisation cathodique :

Nous allons développer plus en détail le principe de cette technique car c'est celle-ci qui va être utilisée dans le cadre de ce travail.

d-1- Historique :

C'est en 1852 que **Grove** et plus tard **Plucker** en 1858, montrèrent que l'établissement d'une décharge électrique entre deux électrodes conductrices placées dans une enceinte où règne une pression réduite de gaz inerte, entraînent l'apparition à l'anode d'une couche mince du composé constituant l'électrode antagoniste. Ce phénomène, longtemps perçu comme l'effet limitatif de la durée de vie des tubes à gaz, ne fut repris que cent ans plus tard pour être étudié et développé pour la production des couches minces.

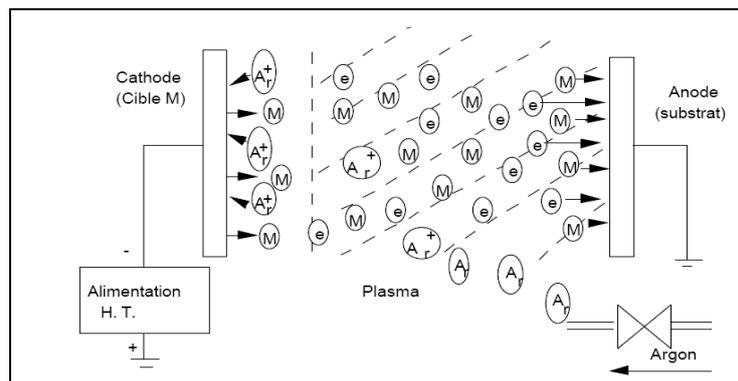
Les systèmes de pulvérisation cathodique bénéficient d'une très grande popularité en milieu industriel. Ils sont moins performants que le procédé CVD au niveau du nombre de couches traitées simultanément et de la vitesse de dépôt, mais incontestablement, ils sont plus simples à mettre en œuvre et ils permettent le dépôt de n'importe quel type de matériau solide à température ordinaire, surtout des matériaux difficiles à évaporer. Les matériaux très volatils posent souvent des problèmes de déficience conduisant à des films non stoechiométriques à cause du système de pompage.

La pulvérisation cathodique connaît un grand succès dans le domaine de l'élaboration des métaux et des diélectriques. Elle a donné lieu à de nombreuses applications.

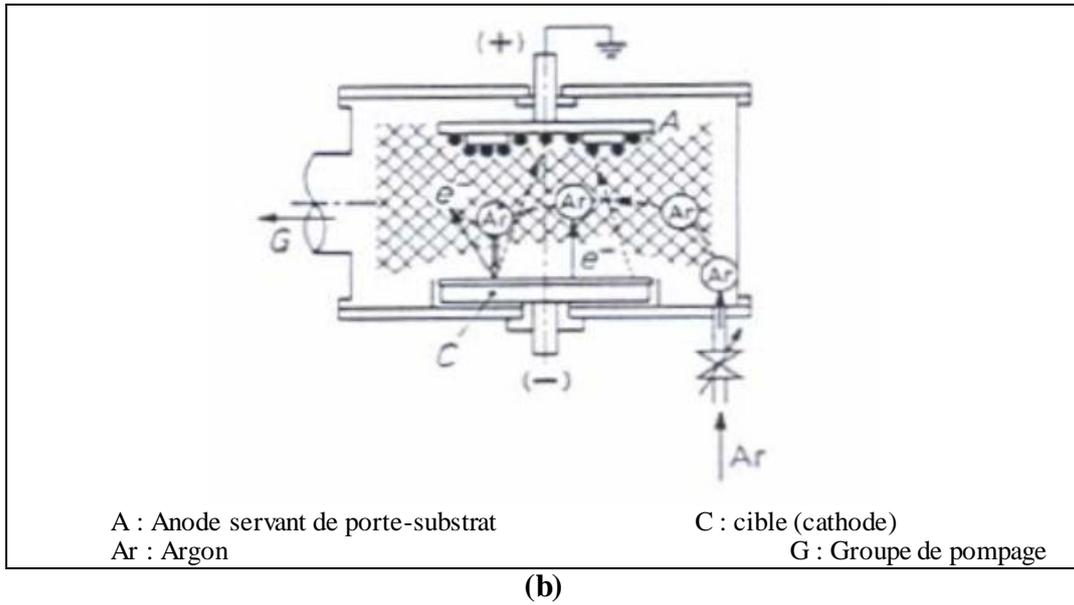
En pulvérisation cathodique nous distinguons la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre, c'est-à-dire que l'on produit un vide de 10^{-6} torr. On injecte ensuite le gaz d'argon pur pour créer le plasma. Dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive l'atmosphère du plasma est réactive, c'est-à-dire que l'on introduit un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon par exemple de l'hydrogène H_2 ou de l'azote N_2 . Dans chacun de ces cas, la cible peut être constituée d'un élément simple ou bien composé. Il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante) : diode à courant continu, radiofréquence, triode à courant continu ou haute fréquence.

d-2- Principe général :

La pulvérisation cathodique est un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau à déposer (cible), lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particules énergétiques. Le schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode est présenté sur les figure II-4 (a) et (b):



(a)

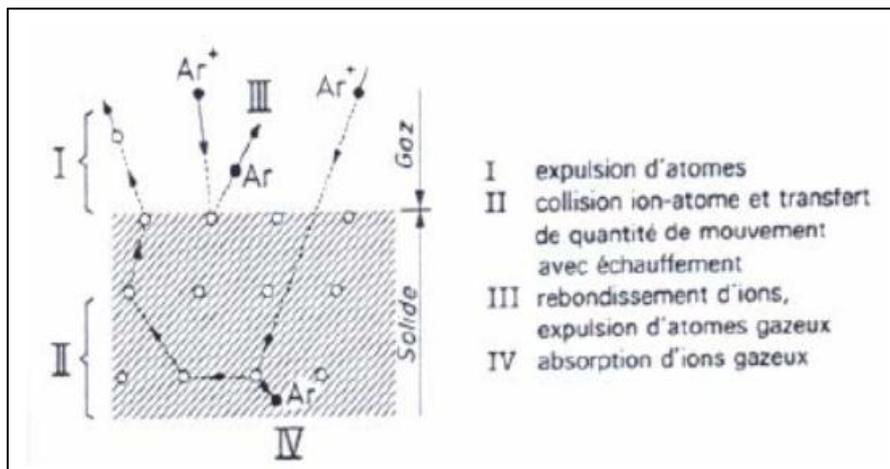


A : Anode servant de porte-substrat
 Ar : Argon
 C : cible (cathode)
 G : Groupe de pompage

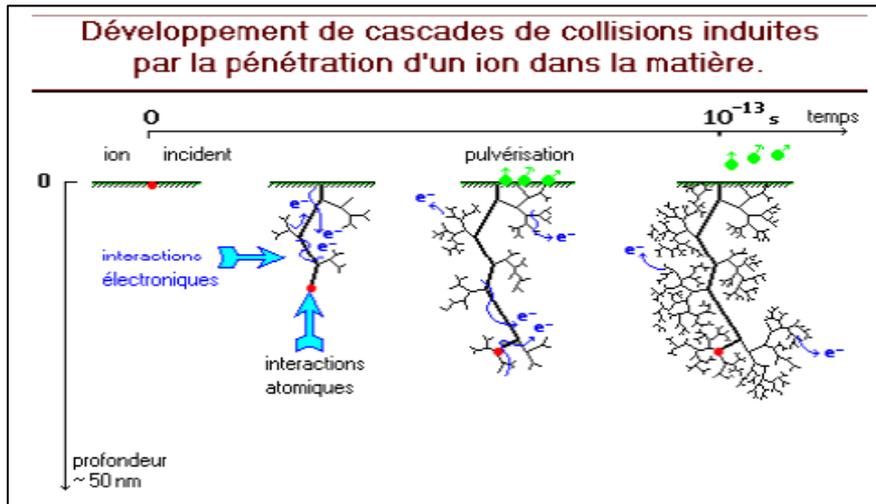
Figure II-4 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode.

Ces particules sont généralement des ions d'argon Ar^+ du plasma, accélérés dans le champ électrique de la cible qui est généralement le matériau à déposer, portée à une tension négative de 3 à 5 kV par rapport à celle du plasma. Une deuxième électrode (l'anode) est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques centimètres. Les particules pulvérisées sont en général électriquement neutres.

L'éjection d'atomes est un effet purement mécanique dû au choc des ions sur le matériau que l'on veut déposer ; il se produit une espèce de sablage à l'échelle atomique. On communique aux atomes du matériau une énergie mécanique par cession de la quantité de mouvement de l'ion incident attiré par la cible. Cet atome va communiquer sa quantité de mouvement aux atomes environnants et ainsi de proche en proche, jusqu'à éjecter les atomes de surface. Le schéma de principe est représenté sur les figure II-5 (a) et (b) :



(a)



(b)

Figure II-5 : (a) et (b) : Schéma de principe de la pulvérisation.

d-3- La décharge luminescente :

Après avoir fait le vide dans l'enceinte, on laisse remonter la pression jusqu'à environ 10^{-1} ou 10^{-2} torr en introduisant un flux contrôlé d'argon et en gardant un pompage dynamique pour maintenir une circulation de gaz pur. Il apparaît une décharge luminescente entre les électrodes lorsqu'une haute tension est appliquée entre celles-ci. La décharge est auto-entretenu grâce à l'émission d'électrons secondaires. Quelle est l'origine de cette décharge luminescente ? Nous l'expliquerons en présentant la courbe courant – tension entre ces deux électrodes décrite sur la figure II-6 :

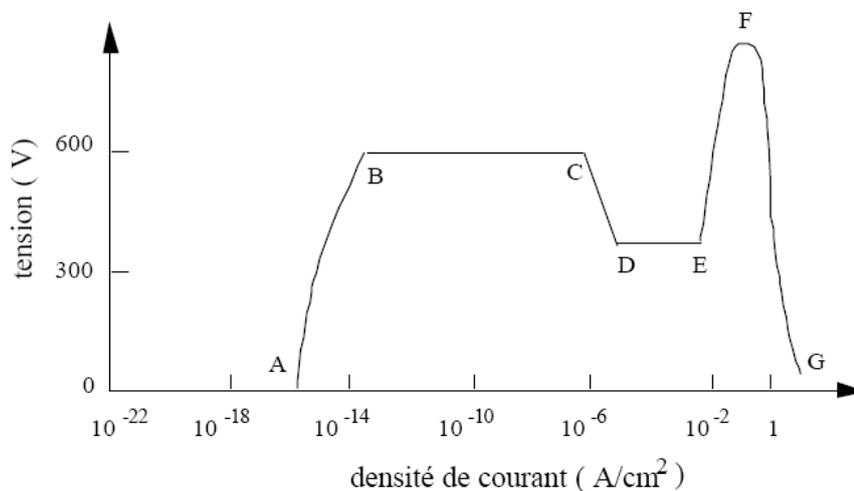


Figure II-6 : La courbe tension-courant entre les deux électrodes lors d'une décharge luminescente dans un dispositif de pulvérisation cathodique diode.

d-3-i La décharge obscure :

Lorsqu'une tension est appliquée entre les deux électrodes, les ions et les électrons présents dans l'enceinte se déplacent et forment un courant sous l'action du champ électrique. Le courant augmente très lentement avec la tension car lorsque la tension appliquée est inférieure à 600 Volts, il n'y a pas assez d'énergie pour ioniser de nouvelles particules. Donc la densité reste constante dans la gamme de 10^{-16} à 10^{-14} ampère/cm². Dans ce cas, un courant circule entre les deux électrodes mais il n'y a pas de luminescence. C'est la zone AB de la figure II-6. Cette zone s'appelle la décharge obscure.

d-3-ii La décharge Thompson :

Quand la tension appliquée est supérieure à 600V, la vitesse des électrons s'accroît. Le courant croît car la collision entre les électrons et les atomes neutres n'est plus élastique. L'électron possède alors assez d'énergie cinétique pour ioniser l'atome d'argon. Les électrons primaires et secondaires continuent à être accélérés par le champ électrique, ce qui provoque de nouvelles ionisations. C'est la zone BC de la figure.

d-3-iii La décharge luminescente normale :

Au-delà du point C, le courant augmente soudainement et la tension diminue. C'est la zone CD, suivie de la zone DE où il apparaît une décharge luminescente normale. L'émission d'électrons et d'ions est provoquée par la collision des électrons sur les atomes neutres. A ce moment, la décharge luminescente se maintient même avec une tension très faible. Après le point D, l'intensité du courant ne dépend que du matériau de la cathode et de sa forme géométrique, du type de gaz et de sa pression. L'intensité du courant croît avec la pression dans ce régime de la décharge luminescente normale. Si la surface de la cathode a une forme concave, l'intensité du courant peut être de quelques dizaines de fois plus grande que celle d'une cathode plate et lisse.

La zone cathodique est le siège d'une très forte concentration en ions positifs qui se déplacent, toutes choses égales par ailleurs, beaucoup moins vite que les électrons. Partout ailleurs, les deux densités spatiales positive et négative ont le même ordre de grandeur et se neutralisent respectivement sauf au voisinage de l'anode où il y a une concentration importante d'électrons. Ainsi, chaque électrode est entourée d'une sorte de « gaine » d'ions de signe contraire à celui de sa charge. A l'intérieur de cette gaine (où les charges d'espace sont

d'un seul signe), les conditions sont très semblables à celles qui existent dans une diode ordinaire à cathode émettrice.

Dans la zone DE, l'intensité du courant est encore faible car la chute cathodique reste constante tant que la gaine cathodique luminescente ne recouvre pas complètement la surface de la cathode. Afin de disposer d'un fort courant anodique, la pulvérisation cathodique fonctionne dans la zone EF où l'on observe le régime de la décharge luminescente anormale.

d-3-iv La décharge luminescente anormale :

Dans le régime de la décharge anormale (Zone EF), la surface de la cathode est complètement recouverte. Dans cette zone, si l'on augmente le courant au-delà du point E la tension augmente. La chute de potentiel de la cathode dépend de l'intensité du courant et de la pression du gaz parce que dans la décharge luminescente normale, quand le courant s'accroît au delà d'une certaine valeur, la luminescence remplit toute la région de la cathode. Si le courant augmente encore, les couches d'ions au voisinage de la cathode ne peuvent s'étendre, ceci diminue la distance entre la cathode et les couches d'ions d_n (voir paragraphe suivant). En conséquence, il faut augmenter la chute de potentiel de la cathode pour que les ions aient une plus grande énergie de bombardement de la cathode. Ceci produit beaucoup d'électrons secondaires ce qui augmente le courant. Pour un gaz et un matériau donné, la tension d'allumage V ne dépend que du produit de la pression du gaz P et de la distance D entre les deux électrodes : $V = PD$. Cette relation s'appelle la **loi de Paschen** comme indiquée sur la figure II-7 :

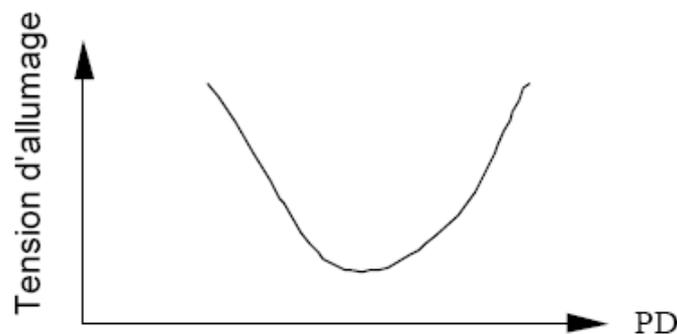


Figure II-7 : Courbe de Paschen.

Cette figure nous montre que la tension d'allumage passe par une valeur minimum. Si la pression est trop basse ou si la distance entre électrodes est trop petite, les électrons secondaires ne peuvent pas provoquer de collision ionisante avant de rejoindre l'anode. Si la

pression est trop haute ou si la distance entre les électrodes est trop grande, les ions produits par choc peuvent perdre leur énergie à cause des collisions inélastiques. Ces ions ont alors une énergie trop faible pour provoquer l'ionisation d'électrons secondaires au contact de la cathode. Dans la plupart des dispositifs de pulvérisation cathodique, il vaut mieux que le produit PD soit à droite de la tension minimum d'allumage. Dans les dispositifs où la distance entre les électrodes est petite, il faut augmenter la pression afin de provoquer le démarrage de la décharge lumineuse.

Pour déposer un film uniforme, la pulvérisation cathodique doit être réalisée dans une condition de décharge lumineuse anormale pour que la surface de la cathode (cible) puisse être couverte complètement afin de couvrir le substrat uniformément (l'anode).

d-3-v La décharge lumineuse d'arc :

Si l'on travail en régime de décharge anormale, une augmentation du courant risque de transformer la décharge lumineuse anormale en décharge lumineuse d'arc. La tension entre les deux électrodes s'abaisse alors brutalement et le courant augmente rapidement comme s'il y avait un court circuit entre les deux électrodes. En effet, la décharge d'arc provoque l'émission d'une grande quantité d'électrons à la surface de la cathode. Ceux-ci provoquent à la fois des ionisations et des recombinaisons dans les couches ioniques, ce qui fait disparaître la chute de potentiel de la cathode : c'est le court circuit. La décharge se concentre alors dans la zone entourant la cathode. Cette brutale augmentation de courant peut être à l'origine de la destruction de la cathode et du circuit d'alimentation électrique.

d-4- Les différentes zones de la décharge lumineuse :

Les différentes zones de la décharge lumineuse sont décrites sur la figure II-8

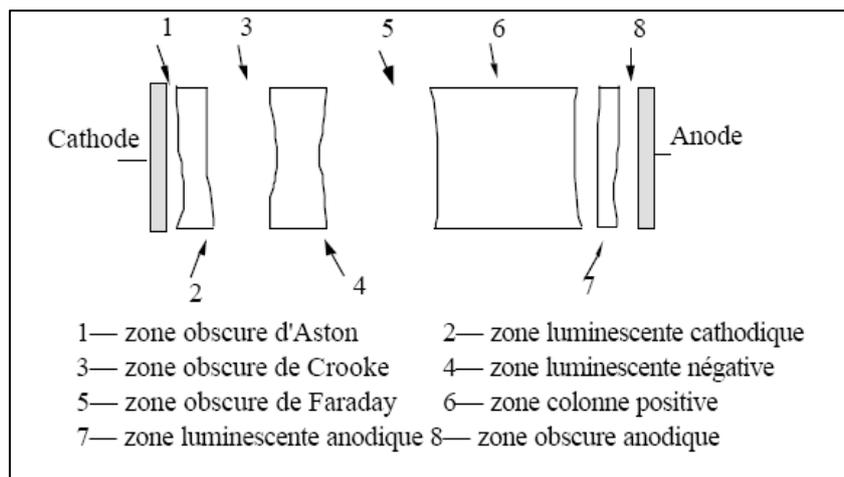


Figure II-8 : Les différentes zones de la décharge lumineuse.

La formation de ses zones peut être expliquée de la manière suivante : au début, la tension appliquée entre ces deux électrodes est faible, les quelques électrons émis par la cathode provoquent l'ionisation des atomes. Donc tout près de la zone cathodique se forme une zone obscure d'Aston (zone 1, Figure II-8). Dans un système diode où il n'y a pas de filament pour émettre des électrons, la zone d'Aston est large et dans un système à cathode chaude, cette zone est étroite. A droite de la zone obscure d'Aston se situe une zone brillante. C'est la zone luminescente de la cathode (zone 2) car les électrons accélérés provoquent l'excitation des atomes et ces atomes excités émettent un rayonnement lumineux : la « luminescence cathodique ». Si les électrons sont encore accélérés par un champ électrique ils provoquent l'ionisation par le choc inélastique sur les atomes neutres. Dans cette zone les ions positifs qui viennent de la zone luminescente négative et qui possèdent une faible vitesse peuvent se recombiner avec les électrons en provoquant la luminescence.

Après avoir traversé la zone luminescente, les électrons sont accélérés. Ils ont donc des difficultés à se recombiner avec des ions, et donc ils traversent donc une zone sans luminescence : c'est là l'origine de la zone obscure de Crooke (zone 3). Quand ces électrons quittent cette région, ils ont acquis une énergie suffisante pour provoquer des ionisations.

Par suite de la valeur de leur masse, les ions se déplacent lentement vers la cathode. Ils forment une charge d'espace qui s'accumule dans cette zone. C'est pourquoi c'est dans cette région que s'effectue la plus grande partie de la chute de potentiel, étant donné que la densité des ions est très forte, les électrons vont perdre une grande partie de leur énergie par suite des chocs inélastiques avec les ions. Dans cette zone, il y a donc une grande probabilité de recombinaison des électrons avec les ions, ce qui provoque la luminescence négative (zone 4). Après avoir traversé la zone luminescente négative, la plupart des électrons ont perdu leur énergie et seule une faible proportion d'entre eux peut sortir de cette zone.

Ces électrons sont accélérés progressivement après avoir passé la zone obscure de Faraday (zone 5) et provoquent l'ionisation par choc avec les atomes. Cette quantité d'électrons est très faible, ces ions ne peuvent former une charge d'espace dense, donc le reste de la décharge est quasiment équipotentielle. L'évolution du potentiel est présentée sur la figure II-9.

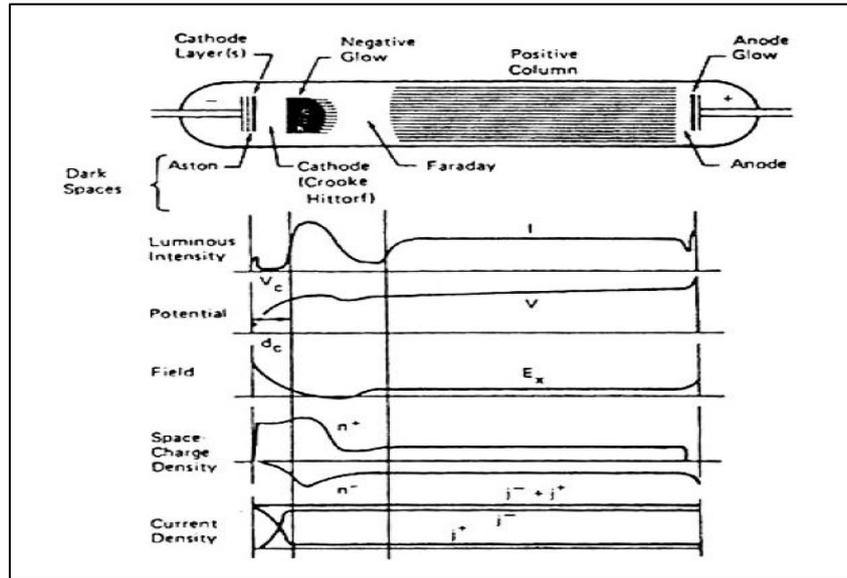


Figure II-9 : L'évolution des paramètres entre les deux électrodes.

Une présentation simplifiée du principe de la décharge lumineuse entre deux électrodes est présentée sur la figure II-10. C'est donc dans la zone obscure de Crooke que les ions, formés dans le plasma par choc avec les électrons sont accélérés. Ces ions bombardent la cathode avec une énergie de plusieurs kilovolts provoquant l'éjection des atomes de la cathode. Si l'on désire modifier la direction incidente des ions bombardant la cathode, il faudra donc agir à son voisinage, dans la zone de Crooke. Voir figure II-10 :

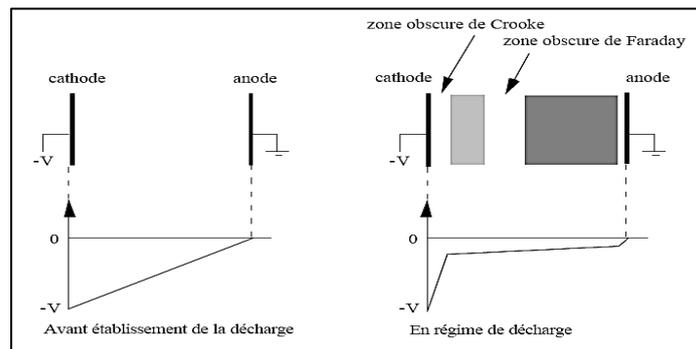


Figure II-10 : Principe de la décharge lumineuse entre les deux électrodes.

d-5- Géométrie des électrodes :

La distance entre les électrodes doit être optimisée. En effet, si la distance est trop grande, la décharge est concentrée au centre de ces deux électrodes; cela provoque le bombardement exclusif du centre de la cathode. Si la distance est trop petite, la décharge est dispersée, ce qui provoque un bombardement sélectif du bord de la cathode. Dans ces deux cas, l'homogénéité du film est mauvaise. En général, cette distance doit être de quelques

centimètres. Dans tous les cas, il faut un refroidissement de la cathode car la dissipation d'énergie résultant de l'impact des ions peut provoquer la fusion de celle-ci.

d-6- Cathode magnétron :

- Effet magnétron :

Une décharge diode DC est entretenue par les électrons secondaires éjectés de la cathode sous l'effet du bombardement ionique. Dans ce cas les électrons qui ne rencontrent pas de molécules de gaz s'éloignent perpendiculairement et sont captés par l'anode. Si on superpose au champ électrique un champ magnétique \vec{B} , perpendiculairement à celui-ci, les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétique, augmentant considérablement les chances d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cathode.

Figure II-11:

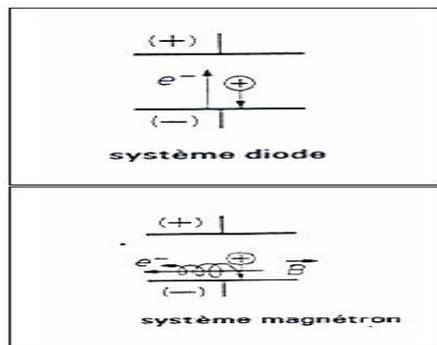


Figure II-11 : représentation schématique du système diode et magnétron.

En utilisant la cathode magnétron c'est-à-dire en plaçant des aimants autour de la cathode, on imposera aux électrons des trajectoires qui s'enroulent autour des lignes de champ magnétique créées par ces aimants. Ainsi, la distance que va parcourir les électrons s'accroît et on aura plus de probabilité pour qu'un électron rencontre un atome neutre du gaz, ce qui va augmenter le flux des ions positifs qui servent au bombardement de la cible après que le degré d'ionisation se soit accru.

La forme des lignes de champ permet de maintenir les électrons dans un espace limité près de la cathode. Par la suite les électrons n'ioniseront que les atomes situés dans cet espace.

Figure II-12 :

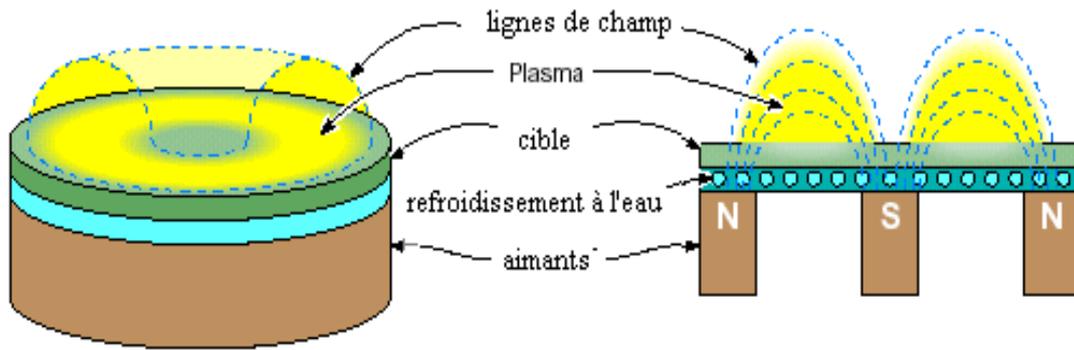


Figure II-12 : Représentation schématique d'une cathode magnétron.

d-6- Excitation radiofréquence :

Dans le cas d'une électrode isolante, lors du bombardement de la cible par les ions d'argon, on a une accumulation de ces ions positifs à la surface. Cette accumulation va conduire à la formation d'un potentiel positif à cette surface qui va diminuer le potentiel négatif responsable de l'attraction des ions d' Ar^+ et donc empêcher la pulvérisation. Pour y remédier, on applique une tension alternative dont la fréquence est dans le domaine des ondes radio soit 13.56 MHz, figure II-13 :

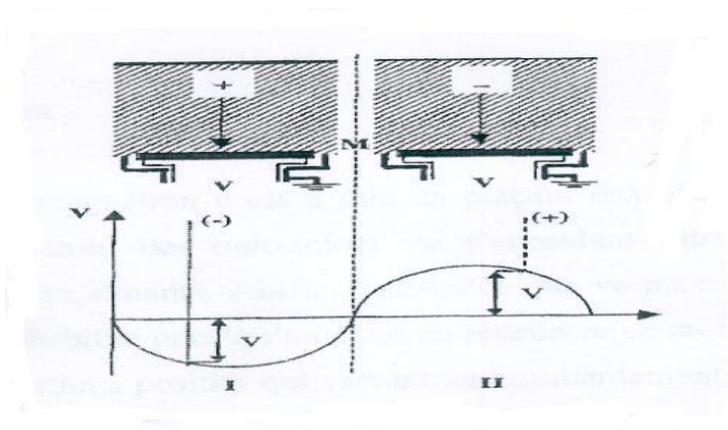


Figure II-13: Attraction des ions et pulvérisation.

Pendant l'alternance négative les ions d'argon sont attirés sur la cible et pulvérisent le matériau, on aura la surface chargée positivement, formation du potentiel d'auto polarisation (figure II-14). Pendant l'alternance positive : Ce sont les électrons qui sont attirés à leur tour sur la cible. Ils neutralisent alors les charges positives qui s'y sont accumulées.

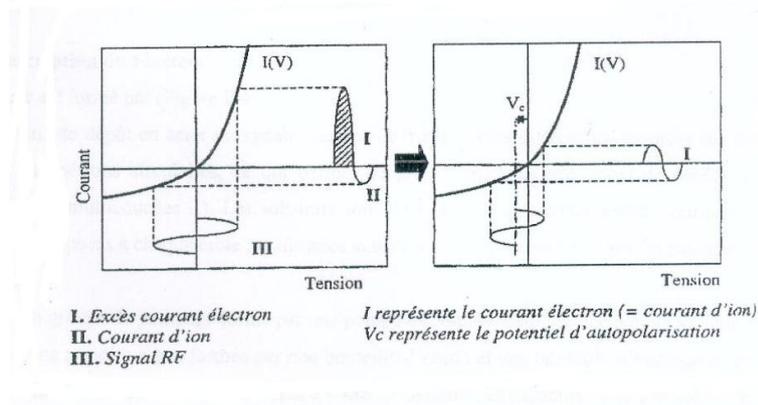


Figure II-14 : Formation du potentiel d'auto polarisation.

a- Description du réacteur :

Le réacteur est formé par (Figure II-15) :

- Un bâti de dépôt en acier inoxydable équipé de trois cibles différentes, montées sur des cathodes magnétrons circulaires, ce qui permet de programmer des séquences de dépôt très variées (p-i-n, multicouches...). Les substrats sont disposés sur un porte substrats tournant et peuvent être exposés à chaque cible ; la distance substrat cible est commandée par un passage de translation ;
- Un groupe de pompage formé par une pompe turbo moléculaire et une pompe ionique ;
- Les débits de gaz sont contrôlés séparément à l'aide de débitmètres capacitifs. Les gaz traversent une chambre de mélange avant d'arriver dans le bâti du dépôt ;
- Un générateur de puissance en radiofréquence à 13.56 MHz. L'adaptation de l'impédance de sortie du générateur à l'impédance d'entrée de la décharge est obtenue par un circuit d'accord en capacité- self- capacité, dont les capacités sont ajustables ;
- Un sas de chargement qui peut être isolé de l'enceinte et qui permet de maintenir constamment le bâti de dépôt sous vide.

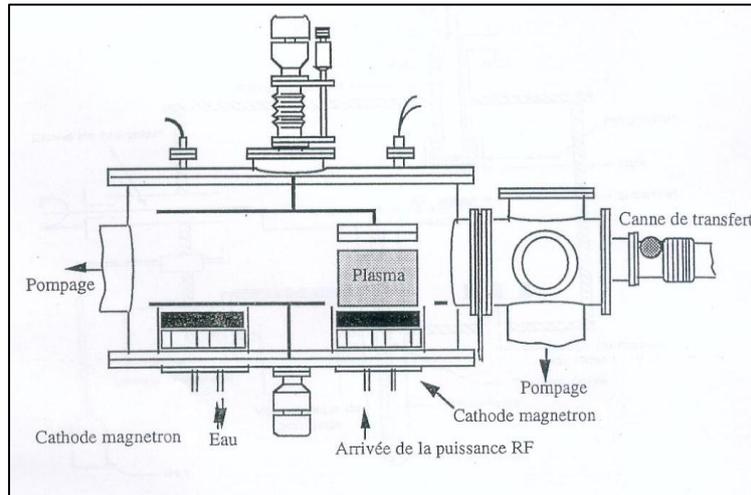


Figure II-15: Schéma d'un réacteur de la pulvérisation réactive assistée par magnétron.

II- Conditions de dépôt de nos échantillons :

II-1- Préparation des substrats :

Pour nos dépôts, nous avons utilisé deux types de substrats. Nous avons utilisés d'une part, des substrats en silicium cristallin non dopé orienté (100), pour des mesures microstructurales (spectroscopies infrarouge et Raman, diffraction des rayons X, microscopie électronique en transmission), et d'autre part, des substrats en quartz pour les mesures optiques et électriques (transmission et réflexion optique, spectroscopie de déflexion photothermique (PDS), la méthode du photocourant constant (CPM), ellipsométrie et conductivité électrique en fonction de la température sous obscurité).

Avant tout dépôt, les substrats ont été nettoyés par un procédé chimique dans une cuve à ultrasons en utilisant des bains successifs de trichloréthylène, d'acétone et d'alcool. Après leur introduction dans l'enceinte de dépôt, ils subissent un nettoyage in-situ sous forme d'un décapage ionique (etching). Pour cet effet, nous avons utilisé un plasma d'argon pur à la pression et avec la puissance radiofréquence du dépôt.

II-2- Elaboration des échantillons :

Outre la nature du gaz du plasma et la composition de la cible, la pulvérisation possède quatre (04) paramètres expérimentaux principaux qui sont :

1. la pression totale du gaz de pulvérisation et les pressions partielles des différents constituants de ce gaz.

2. La distance (d) entre la cathode, où se situe la cible et le porte échantillon.
3. La puissance radiofréquence RF du plasma imposée entre les électrodes.
4. La température à laquelle se fait le dépôt qui est ajustée par un système de chauffage qui se situe au niveau du porte substrat.

La littérature est assez abondante sur l'élaboration de couches minces de silicium microcristallin, polycristallin ou amorphe par la pulvérisation cathodique et il en ressort une grande diversité des différents paramètres de dépôt. Nous avons représenté sur le tableau II-1 les principaux paramètres utilisés :

Auteurs	Pressions	P _{RF} (W)	T _{sub}	d (cm)	Structure des couches	
Ehara [18]	P _{Ar} =(5.32 ;13.3 ;26.6 ; 53.2 ; 79.8 ; 106.4) Pa	500		10 ; 3 ; 1	μc-Si pour d=1 cm 13.3<P _{Ar} <106.4	
Makihara [19]	P _{tot} =8 Pa P _{H2} =0.96 à 6.4 Pa	100	240°C	5	μc-Si :H	
Achiq [20]	P _{Tot} =2.66 Pa; P _{H2} =0 à 2 Pa	0.3 W/cm ²	250°C		μc-Si :H pour P _{H2} >1.33 Pa	
	P _{Ar} =0 ; P _{H2} =53.2 Pa		50 à 250°C		μc-Si :H	
Cerqueira [21]	P _{Ar} =0.23 Pa P _{H2} =0.78 Pa	150	250°C	6	μc-Si :H	
	P _{Ar} =0.78 Pa P _{H2} =0.16 Pa	300			a-Si :H	
Tzolov [22]	P _{Tot} =0.5 Pa	P _{H2} =0.13 Pa	50		a-Si :H	
		P _{H2} =0.25 Pa	50		Peu μc-Si :H	
		P _{H2} =0.35 Pa	150		μc-Si :H	
		P _{H2} =0.35 Pa	50		μc-Si :H	
	P _{Tot} =2.5 Pa	P _{H2} =1.3 Pa	250	250°C	4	a-Si :H
		P _{H2} =1.65 Pa P _{H2} =2.3 Pa				μc-Si :H
Sun[23]	P _{H2} = 20 à 300 Pa	100	90°C		μc-Si :H pour P _{H2} >20 Pa	
Logothetidis [24]	P _{Ar} =1.33 Pa P _{H2} =1.33 Pa	300	150°C		a-Si:H	
			200°C		μc-Si:H	
	P _{Ar} =0.66 Pa P _{H2} =0.66 Pa	600	250°C			
		P _{Ar} =0.8 Pa P _{H2} =0.53 Pa	400	200°C	a-Si:H	

Tableau II-1 : Exemples de différents paramètres de dépôt utilisés dans la littérature

D'après ce qui a été reporté sur ce tableau, plusieurs tendances se détachent. Une majorité d'équipes travaillent avec un mélange d'argon et d'hydrogène dans le plasma, avec des pressions allant de 0.5 à 8 Pa. Cependant d'autres équipes de recherches ont utilisé un seul gaz, argon ou hydrogène mais avec des pressions totales relativement élevées. Les données sur les puissances incidentes sont assez peu précises et dépendent de la surface de la cible qui est rarement citée. Le substrat est systématiquement chauffé à des températures comprises entre 50 et 250°C. La distance inter électrodes est rarement citée. Généralement elle est comprise entre 1 et 10 cm.

Le critère de choix des différents paramètres a été dicté par les résultats de cristallisation obtenus par les différentes équipes. La croissance de couche de $\mu\text{-Si:H}$ n'a lieu que dans certaines conditions de haute pression partielle d'hydrogène et dans une gamme de température du substrat proche de 250°C.

Dans le cadre de ce travail nous avons déposé des films de silicium à trois pressions totales 2, 3 et 4 Pa pour des pressions partielles d'argon et d'hydrogène fixes (30% d'argon et 70% d'hydrogène). Toutes ces couches ont été obtenues pour une puissance radiofréquence de 200 W (densité de puissance radiofréquence est de 0.9 W.cm^{-2}) et à des températures de dépôt variables ($T_s = \text{Ambiante}, 100^\circ, 150^\circ \text{ et } 200^\circ\text{C}$). Nous avons résumé les conditions de dépôt de nos échantillons sur le tableau II-2 :

Pression (Pa)	Tsubstrat (°C)	H₂%+Ar%	Tension de la polarisation (Volts)	Epaisseur (microns) (µm)	Vitesse de dépôt V_d (Å/s)
2	100	70 + 30	-407	5.23	7.26
	200	//	-394	4.95	6.87
3	Ambiante	70 + 30	-355	0.85	2.35
	100	//	//	0.98	2.72
	150	//	//	0.98	2.71
	200	//	//	0.85	2.35
4	Ambiante	70 + 30	//	1.04	1.92
	100	//	-335	0.85	1.54
	150	//	-330	0.99	1.82
	200	//	-330	0.91	1.69

Tableau II-2 : Conditions de dépôt des échantillons de $\mu\text{-Si:H}$ (puissance rf=200Watts).

Références du chapitre II :

- [1]- P. Roca i Cabarocas, Thèse de Doctorat de Paris VII (1988).
- [2]- D. Briand, Thèse de l'Université de Rennes I (1995).
- [3]- E. Bardet, Thèse de l'Université de Paris VII (1997).
- [4]- M. Ehbrecht, F. Huisken, Phys. Rev **B 59**, 2975 (1999).
- [5]- S. Botti, R. Coppola, F. Gourbilleau, R. Rizk, J. App. Phys **88**, 3396 (2000).
- [6]- S. Ghosh, A. De, S. Ray et A.K. Buara, J. Appl. Phys **71**, 5205 (1992).
- [7]- A. Yamada, T. Oshima, M. Konagai, K. Takahashi, J. Electron, Mater, **24**,1511(1995).
- [8]- S. Suzuki, M. Konodo, A. Matsuda, Tech. Dig. Int PVESC-12,559, KEJU, Korea (2001).
- [9]- G. Turban, Thèse de Doctorat d'Etat de l'Institut de Physique de l'Université de Nantes (1981).
- [10]- P.Roca i Cabaroccas, S. Hamma, S.N. Sharma, G. Viera, E. Bertran, J. Costa, J. Non. Crys. Solids, **227-230**, 871 (1998).
- [11]- H. Rinnert, M. Vergnat, G. Marchal, A. Burneau, Appl. Phys. Lett **72**, 3157 (1998).
- [12]- J.J. Bessot, Cours du vide, manuel des couches minces, l'évaporation sous vide (1990).
- [13]- J.C. Bean, J.M. Poate, App .Phys. Lett **36**, 59 (1980)).
- [14]- Y. Le Conte, Thèse de Doctorat de l'université de Caen (2003).
- [15]- D. Dijkamp, Y.H. Min Lee, W.L. Mc, Appl. Phys. Lett. **51**, 619 (1987).
- [16]- M. Suziki, T. Makino, Y.Yamada, Appl. Phys. Lett, **76**, 1389 (1998)).
- [17]- D. Bchisey, G.K. Huble, Pulsed laser Deposition of Thin films, Wiley (1994).
- [18]- T. Ehara, T. Nagasawa, Materials Letters **44**, 223 (2000).
- [19]- H. Makihara, A.Tabata, Y. Suzuoki, T. Mizutani,, Vacuum **59**, 785 (2000).
- [20]- A. Achiq, R. Rizk, F. Gourbilleau, P. Voivenel, Thin Solid Films **74-78**, 348 (1999).
- [21]- M.F. Cerqueira, J.A. Ferreira, J. Of. Mater. Proc. Tech . **92-93**, 235(1999).
- [22]- M. Tzolov, Y. Jeliazova, R. Carius, L. Houben, F. Finger and N. Tzenov, Solid State Phenomena **67-68**, 107 (1999).
- [23]- Y. Syn, R. Nishitani, T. Miyasato, Jpn. J. Appl. Phys **33**, 1645 (1994).
- [24]- S. Logothetidis, G. Kiriakidis, J. Appl. Phys **64**, 2389 (1998).