



HAL
open science

Relations structure - propriétés de conduction dans des films W-Cu nanostructurés

Raya El Beainou

► **To cite this version:**

Raya El Beainou. Relations structure - propriétés de conduction dans des films W-Cu nanostructurés. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Bourgogne Franche-Comté, 2019. Français. NNT : 2019UBFCD004 . tel-02313946

HAL Id: tel-02313946

<https://theses.hal.science/tel-02313946>

Submitted on 11 Oct 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE

PREPAREE A L'UNIVERSITE DE FRANCHE-COMTE

Ecole doctorale n°37

Sciences Physiques pour l'Ingénieur et Microtechniques

Doctorat Sciences pour l'Ingénieur

Par

Raya El Beinou

**Relations structure – propriétés de conduction dans des films W-Cu
nano-structurés**

Thèse présentée à Besançon, soutenue le 22 mars 2019

Composition du Jury :

M. PIERSON Jean-François	Professeur, Université de Lorraine Institut Jean Lamour	Président du jury
M. JOUAN Pierre-Yves	Professeur, Université de Nantes Institut des Matériaux Jean Rouxel	Rapporteur
M. TRISTANT Pascal	Professeur, Université de Limoges Centre Européen de la Céramique	Rapporteur
M. TOMASELLA Eric	Professeur, Université de Clermont Auvergne Institut de Chimie de Clermont-Ferrand	Examineur
M. KONSTANTINIDIS Stéphanos	Docteur, Université de Mons Laboratoire de Chimie des Interactions Plasma-Surface	Examineur
M. PAUMIER Fabien	Maître de Conférences, Université de Poitiers Institut P'	Examineur
M. MARTIN Nicolas	Professeur, Université de Bourgogne Franche-Comté Institut FEMTO-ST	Directeur de Thèse
Mme. POTIN Valérie	Maître de Conférences, Université de Bourgogne Franche-Comté Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne	Codirectrice de thèse

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE

PREPAREE A L'UNIVERSITE DE FRANCHE-COMTE

Ecole doctorale n°37

Sciences Physiques pour l'Ingénieur et Microtechniques

Doctorat de Sciences pour l'Ingénieur

Par

Raya El Beainou

**Relations structure – propriétés de conduction dans des films W-Cu
nano-structurés**

Thèse présentée à Besançon, soutenue le 22 mars 2019

Composition du Jury :

M. PIERSON Jean-François	Professeur, Université de Lorraine Institut Jean Lamour	Président du jury
M. JOUAN Pierre-Yves	Professeur, Université de Nantes Institut des Matériaux Jean Rouxel	Rapporteur
M. TRISTANT Pascal	Professeur, Université de Limoges Centre Européen de la Céramique	Rapporteur
M. TOMASELLA Eric	Professeur, Université de Clermont Auvergne Institut de Chimie de Clermont-Ferrand	Examineur
M. KONSTANTINIDIS Stéphanos	Docteur, Université de Mons Laboratoire de Chimie des Interactions Plasma-Surface	Examineur
M. PAUMIER Fabien	Maître de Conférences, Université de Poitiers Institut P'	Examineur
M. MARTIN Nicolas	Professeur, Université de Bourgogne Franche-Comté Institut FEMTO-ST	Directeur de Thèse
Mme. POTIN Valérie	Maître de Conférences, Université de Bourgogne Franche-Comté Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne	Codirectrice de thèse

Remerciements

Je tiens à adresser un profond et immense merci à mes directeurs de thèse Nicolas Martin et Valérie Potin qui m'ont accompagnée tout au long de mon travail avec patience et bienveillance. Ils m'ont doté de beaucoup de qualités humaines. Je remercie leur gentillesse, leur compréhension, leur confiance en moi et leur appui généreux et constant.

Mes remerciements vont aussi aux membres de mon jury : Merci à M. Jean-François Pierson d'être le président. Je tiens à remercier M. Pierre-Yves Jouan et M. Pascal Tristant, pour être les rapporteurs de mon travail. Je remercie M. Eric Tomasella, M. Stéphanos Konstantinidis et M. Fabien Paumier pour être les examinateurs de mon travail. Je remercie tous les membres de jury pour les remarques avisées et les discussions constructives.

Je remercie de même les directeurs successifs de l'institut FEMTO-ST : M. Nicolas Chaillet puis M. Laurent Larger, ainsi que M. Wilfrid Boireau, directeur du département Micro Nano Sciences et Systèmes (MN2S), de m'avoir accepté au sein du laboratoire. Merci aussi aux directeurs successifs de l'école doctorale Sciences Physiques pour l'Ingénieur et Microtechniques (SPIM) : M. Philippe Lutz puis Mme Thérèse Leblois.

Je tiens également à remercier tous mes collègues de l'équipe Micro-NANO-MATériaux et Surfaces (MINAMAS). Je leur exprime ma gratitude pour leur gentillesse, leurs conseils scientifiques avisés, et pour leur encouragement.

J'exprime ma profonde gratitude à Roland Salut et à Marina Raschetti qui ont été toujours présents et prêts à m'aider en cas de besoin.

Je souhaite aussi remercier toutes les personnes avec qui nous avons collaboré. Je voudrais également remercier les équipes administratives qui m'ont, à leur façon, apportée leur aide.

Je remercie particulièrement les doctorants et post-doctorants qui ont montré une belle preuve d'amitié.

Bien entendu, cette liste n'est pas exhaustive et je remercie tous ceux et celles qui me connaissent au sein du laboratoire et à la ville de Besançon, qui ont fait de ce séjour dans cette belle ville un plaisir inattendu. Merci à toutes et à tous.

Un spécial merci à mes frères Elia et Zakhia qui m'ont encouragée dès le début à croire dans mon rêve, à être courageuse et à avancer sans crainte. Un sincère merci à ma sœur Bouchra qui a toujours suivi avec attention ma progression.

Finalement, je n'oublierai jamais de remercier mes Parents que j'aime beaucoup, qui m'ont permis de poursuivre mes études et m'ont donné un support affectif.

Dédié à

ma mère *Jacqueline*

mon père *Charbel*

mes deux frères *Zakhia* et *Elia*

ma sœur *Bouchra*

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre 1 Etat de l'art de la technique GLAD	7
1. Principe	7
1.1. Le plasma.....	8
1.2. La pulvérisation cathodique.....	9
2. Croissance des couches minces	12
2.1. Modes de croissance.....	13
2.2. Modèles de structures.....	13
3. Architectures possibles	15
4. Evolution de la technique GLAD	17
4.1. La technique Phi-sweep.....	17
4.2. La co-déposition.....	17
5. Quelques propriétés des films GLAD	18
5.1. Domaine de l'énergie.....	18
5.2. Domaine de la détection.....	20
5.3. Domaine de l'optique.....	20
6. Les matériaux étudiés	21
6.1. Le cuivre.....	21
6.2. Le tungstène.....	22
6.3. Le système W-Cu.....	22
7. Conclusion	22
Chapitre 2 Dispositifs expérimentaux et outils de caractérisation	33
1. Dispositif expérimental de dépôt de films minces	33
1.1. Appareillage DC.....	33
1.2. Distribution angulaire.....	35

2. Paramètres expérimentaux	36
3. Caractérisation structurale et composition élémentaire	38
3.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	39
3.2. Faisceau d'Ions Focalisés (FIB)	41
4. Microscopie Electronique en Transmission (MET).....	42
4.1. Préparation lame mince pour observation MET en vue plane	42
4.2. Principe de fonctionnement	42
4.3. Analyse dispersive en énergie (EDX).....	44
5. Spectroscopie de fluorescence X (FRX).....	44
6. Diffraction des rayons X (DRX)	45
7. Résistivité électrique	46
8. Anisotropie électrique.....	48
9. Gravure chimique humide	49
10. Conclusion.....	51
Chapitre 3 Films colonnaires inclinés à base de tungstène	55
1. Structure et morphologie des films colonnaires.....	55
2. Influence de l'épaisseur	57
2.1. Microstructures pour une pression de 4×10^{-3} mbar.....	57
2.2. Microstructures pour une pression de 15×10^{-3} mbar.....	61
2.3. Caractérisation des largeurs	65
2.4. Angles des colonnes.....	67
2.5. Analyses par diffraction des rayons X	68
3. Influence de la pression	69
3.1. Microstructure.....	69
3.2. Angles des colonnes.....	75
3.3. Distribution angulaire	76
3.4. Analyses par diffraction des rayons X	79

4. Propriétés de conduction.....	81
5. Conclusion	83
Chapitre 4 Films à base de W-Cu.....	89
1. Conditions d'élaboration : vitesse de dépôt.....	89
2. Influence des différents paramètres sur la structure des colonnes	91
2.1. Intensité du courant des deux cibles	91
2.2. Epaisseur des films	100
2.3. Pression de pulvérisation	118
3. Ajout d'un écran entre les deux cibles.....	125
3.1. Influence de différents paramètres sur la structure des colonnes	125
4. Conclusion	131
Chapitre 5 Propriétés de transport électronique.....	135
1. Propriétés de conduction.....	135
1.1. Résistivité électrique à température ambiante	135
1.2. Résistivité électrique en fonction de la température	137
1.3. Résistivité et concentrations atomiques	139
1.4. Résistivité et anisotropie électrique en fonction de l'épaisseur	141
2. Architectures modifiées par attaque chimique	142
2.1. Conditions d'élaboration.....	142
2.2. Conduction électrique avant et après attaque chimique.....	146
2.3. Résistivité et anisotropie en fonction de l'épaisseur.....	147
2.4. Résistivité et anisotropie en fonction de la pression.....	148
3. Modèle théorique utilisé	150
3.1. Le modèle théorique appliqué aux films.....	152
4. Conclusion	156
Conclusions et perspectives	159

Introduction générale

La technologie des couches minces est l'une des sciences les plus récentes. Ainsi, les films minces élaborés par voie physique en phase vapeur PVD suscitent un intérêt particulier dans le domaine des matériaux et des surfaces. Outre leurs nombreuses potentialités, ils permettent notamment d'élaborer des surfaces métalliques ou céramiques sous forme de composés binaires, ternaires, quaternaires, ... Les propriétés des films minces étant directement reliées à leur structure, la modification de celle-ci a toujours constitué un sujet de premier ordre. Les dernières recherches indiquent aussi que ces procédés offrent la possibilité de synthétiser des matériaux multicouches, des revêtements nanocomposites et plus récemment, des structurations originales aux échelles micro-et nanométriques [1].

L'approche développée depuis la fin des années 90, nommée GLAD (GLancing Angle Deposition) propose une modification originale de la structuration des films [2, 3]. Cette méthode consiste à élaborer un revêtement sous incidence oblique sur un substrat fixe ou mobile. En contrôlant la direction de croissance des films, il devient alors possible de leur donner une architecture particulière. La technique GLAD se caractérise par des paramètres clés qui peuvent influencer le mécanisme de croissance des films minces. Leur variation conduit à un panel étendu de caractéristiques physiques. En ajustant certains paramètres expérimentaux tels que l'angle d'incidence du flux de particules, la vitesse de rotation du substrat, la structuration de la surface du substrat et, bien entendu, le type de matériau, la technique GLAD est devenue une véritable boîte à outils capable de produire une large gamme d'architectures. Des nanostructures colonnaires, comprenant notamment des colonnes inclinées, orientées en forme de zigzags, de spirales, etc., ont été fabriquées à partir de matériaux variés mettant en œuvre une unique source de particules [4, 5]. Outre la conception d'architectures nouvelles et inédites, ces films minces GLAD présentent des propriétés originales et étendues par rapport aux systèmes classiques [6, 7].

Très récemment et principalement au Canada [8], puis ensuite aux Etats-Unis [9] les derniers développements des procédés PVD ont conduit à la croissance de films colonnaires nanostructurés à forte porosité. La plupart des études rapportées sur la technique GLAD utilise une source unique de particules [2]. Une approche de nanostructuration utilisée dans cette thèse, consiste à utiliser deux sources métalliques non miscibles (le tungstène W et le cuivre Cu). Cette nouvelle approche permet de produire une structure colonnaire formée de deux composants. Étant donné que la majorité des films GLAD possède des nanostructures poreuses et présentent des propriétés physiques intéressantes, celles-ci les rendent des candidats idéaux pour plusieurs applications telles que les matériaux biréfringents, les polariseurs optiques ou encore les capteurs de gaz [8, 10].

La motivation de cette thèse est donc de créer des structures originales et de comprendre comment les propriétés de transport électronique évoluent en fonction de la dimension de ces films structurés. De plus, la dissolution du cuivre par rapport au tungstène est effectuée afin de modifier le taux de porosité du milieu, facteur primordial lors de la propagation des porteurs de charges dans des films minces.

Dans un premier temps, le concept de structuration des films colonnaires est développé pour créer des films présentant des alternances à base de tungstène et de cuivre. En effet, lors de la phase d'élaboration, la croissance de ce type d'architecture est influencée par différents paramètres expérimentaux. Certains paramètres clés du mécanisme de croissance tels que la pression de travail, l'intensité du courant des deux cibles, l'angle d'inclinaison du porte-substrat ou encore l'épaisseur du dépôt ont été pris en compte pour étudier leurs influences sur les conditions de croissance de ces structures et les propriétés des films.

Finalement, le but ultime est de comprendre expérimentalement et théoriquement les relations entre les propriétés structurales et les propriétés de transport électronique de ces films. Pour cela, un modèle théorique est développé pour mieux appréhender les phénomènes influençant le déplacement des électrons dans ces milieux. Le rôle de la géométrie et de la taille des architectures est particulièrement étudié en tenant compte du caractère anisotrope des films obtenus.

La thèse est structurée en cinq chapitres dont de brèves descriptions sont données ci-dessous.

Dans le premier chapitre, nous rappelons le principe de base de la croissance des films ainsi que les architectures qu'il est possible d'obtenir par la technique GLAD. De plus, l'évolution de cette technique, les propriétés et les applications de ce type de films sont abordées.

Une présentation des outils et des techniques utilisés au cours de la thèse est proposée dans le deuxième chapitre. Les diverses méthodes de caractérisation ainsi que les détails techniques des conditions opératoires sont abordés. Une étude du temps nécessaire pour graver le cuivre par voie humide est menée et décrite en fonction de la concentration du cuivre dans les films W-Cu.

Le troisième chapitre concerne l'étude des films de W déposés par la technique GLAD pour différents paramètres expérimentaux. La relation entre les conditions de pression de pulvérisation utilisées et les morphologies obtenues pour différentes épaisseurs, ainsi que le comportement anisotrope des propriétés structurales et électriques résultantes sont discutés.

Le quatrième chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus par co-pulvérisation des cibles W et Cu pour produire des films minces W-Cu. Les courants des deux cibles ont été systématiquement et inversement modifiés de manière à ajuster les concentrations de W et Cu dans les films et à étudier l'influence de chaque flux de particules sur la microstructure des films. Une seconde étude est menée sur des films de W-Cu de différentes épaisseurs afin de comprendre les étapes de croissance de ces structures à base de W et Cu. Différentes pressions de travail sont aussi utilisées pour étudier le rôle de ce paramètre sur l'architecture des films de W-Cu. En outre, un écran est ajouté entre les cibles, perpendiculairement à la surface du substrat. De même, l'influence de la pression de pulvérisation et de l'intensité du courant des cibles sur la morphologie est étudiée. Des mesures de concentration et des analyses cristallographiques des films de W-Cu sont systématiquement effectuées afin de connaître la composition élémentaire et la structure de ces films. Enfin, une discussion basée sur la comparaison entre la morphologie de la micro- et nanostructure des films de W-Cu avant et après gravure du cuivre, est abordée.

Le dernier chapitre regroupe les résultats de caractérisation électrique. Un modèle théorique est élaboré pour tenter de prévoir le comportement de la résistivité électrique des films métalliques à

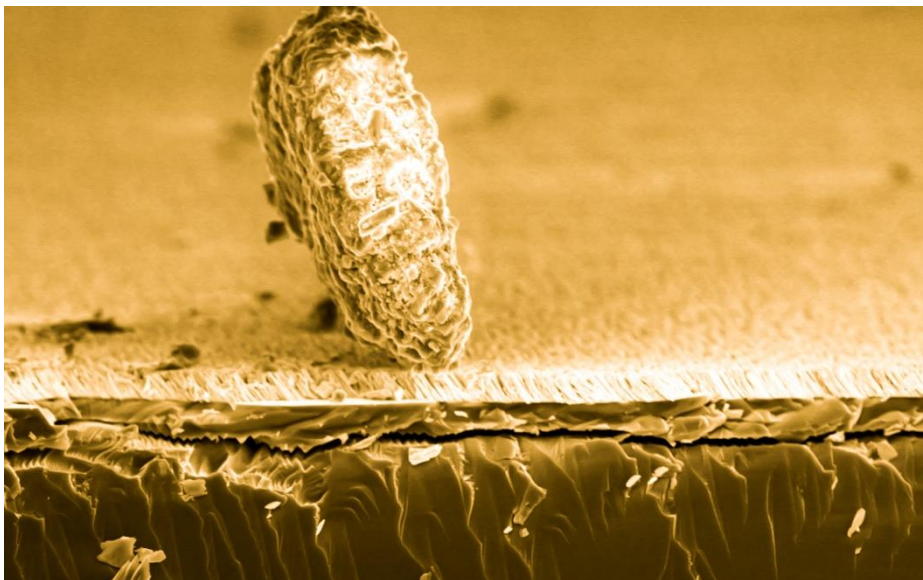
structures colonnaires inclinées. Les résultats de la résistivité électrique et de l'anisotropie sont présentés. Les variations de la résistivité électrique avec la température sont étudiées et discutées en tenant compte de la composition ajustable, de l'apparition des phases et des modifications de la microstructure favorisées par l'utilisation du procédé de co-pulvérisation GLAD et par la variation de la pression de pulvérisation.

Références

- [1] P.M. Martin, *Deposition technologies for films and coatings science: Applications and technology*, Elsevier, Burlington, USA, 2010.
- [2] K. Robbie, M.J. Brett, Sculptured thin films and glancing angle deposition: Growth mechanics and applications, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films.* 15 (1997) 1460.
- [3] K. Robbie, Thèse de doctorat, Université d'Alberta, Glancing angle deposition, Canada (1998).
- [4] C.M. Zhou, D. Gall, Branched Ta nanocolumns grown by glancing angle deposition, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 203117.
- [5] K. Robbie, Advanced techniques for glancing angle deposition, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, 16 (1998) 1115.
- [6] C. Charles, N. Martin, M. Devel, J. Ollitrault, A. Billard, Correlation between structural and optical properties of WO₃ thin films sputter deposited by glancing angle deposition, *Thin Solid Films*, 534 (2013) 275.
- [7] M.M. Hawkeye, R. Joseph, J.C. Sit, M.J. Brett, Coupled defects in one-dimensional photonic crystal films fabricated with glancing angle deposition, *Opt. Express.* 18 (2010) 13220.
- [8] M.M. Hawkeye, M.T. Taschuk, M.J. Brett, *Glancing angle deposition of thin films: Engineering the nanoscale*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2014.
- [9] C.M. Zhou, H.F. Li, D. Gall, Multi-component nanostructure design by atomic shadowing, *Thin Solid Films*, 517 (2008) 1214.
- [10] A. Barranco, A. Borrás, A.R. Gonzalez-Elipé, A. Palmero, Perspectives on oblique angle deposition of thin films: From fundamentals to devices, *Prog. Mater. Sci.* 76 (2016) 59–153.

Chapitre 1

Etat de l'art de la technique GLAD



« Un menhir en équilibre »

Etat de l'art de la technique GLAD	7
1. Principe	7
1.1. Le plasma	8
1.2. La pulvérisation cathodique	9
2. Croissance des couches minces	12
2.1. Modes de croissance	13
2.2. Modèles de structures.....	13
3. Architectures possibles	15
4. Evolution de la technique GLAD	17
4.1. La technique Phi-sweep	17
4.2. La co-déposition.....	17
5. Quelques propriétés des films GLAD	18
5.1. Domaine de l'énergie	18
5.2. Domaine de la détection.....	20
5.3. Domaine de l'optique.....	20
6. Les matériaux étudiés	21
6.1. Le cuivre	21
6.2. Le tungstène	22
6.3. Le système W-Cu.....	22
7. Conclusion	22

Etat de l'art de la technique GLAD

En 1852 [1], Grove a découvert le principe de la pulvérisation sous vide permettant l'obtention d'une couche mince. Cette découverte a ouvert la voie à l'étude des matériaux aux dimensions microscopiques. Toutefois, ces travaux ont commencé à prendre de l'ampleur un siècle plus tard. Dès 1959, l'étude de Young et Kowal [2] sur l'anisotropie optique des films à structure hélicoïdale et la découverte de Smith [3] sur les films de permalloy en lien avec leurs propriétés magnétiques montrent l'intérêt que présente l'architecture des films. Ainsi, la grande majorité des travaux concerne les relations entre les conditions opératoires et les microstructures obtenues sous incidence normale depuis les premières études expérimentales sur l'évaporation [4] jusqu'aux plus récentes, englobant toute la variété des techniques de dépôt [5].

Les travaux portant sur l'étude de l'influence de l'angle d'incidence du flux d'atomes sur la microstructure sont présents dans la littérature scientifique [6–8]. Mais, c'est en 1997 avec les travaux de Robbie et Brett [9], que naît le terme GLAD (GLancing Angle Deposition) et que l'élaboration de films sous incidence oblique et sur substrat fixe ou mobile prend toute son ampleur. Dans ce premier chapitre, le principe général de la technique GLAD est d'abord décrit. Les types de structurations possibles sont ensuite exposés et enfin les diverses applications des films architecturés sont présentées.

1. Principe

La technique GLAD repose sur le contrôle de la position relative entre la source de vapeur et le substrat dans la configuration où le flux de vapeur incident est directif. Différents procédés GLAD ont été conçus et développés. Ils sont basés sur la manipulation de la position du substrat afin de contrôler l'effet d'ombrage et de guider le processus de croissance colonnaire. La position du substrat dans le procédé GLAD est spécifiée par deux angles (Fig. 1.1). L'angle d'inclinaison du substrat α est défini comme l'angle entre la normale du substrat et la normale de la source de vapeur incidente. L'angle ϕ mesure la rotation du substrat autour de sa normale, fournissant ainsi la position azimutale du substrat. L'angle α peut varier entre 0° et 90° , tandis que l'angle ϕ peut prendre n'importe quelle valeur et peut varier au cours du temps.

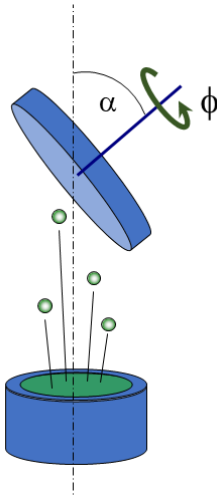


Figure 1.1. Représentation schématique du principe de la technique GLAD

La méthode GLAD est similaire à une technique classique de pulvérisation cathodique. Un vide est créé dans une chambre dans laquelle sont insérés les cibles du matériau à déposer (dans notre cas du tungstène et du cuivre) ainsi que le substrat sur lequel le dépôt va être effectué. Un plasma froid est créé dans la chambre et vient, sous l'application d'un champ électrique, pulvériser des atomes de la cible. Ces atomes pulvérisés peuvent alors se condenser sur le substrat.

1.1. Le plasma

Un plasma est un mélange électroniquement neutre de différentes espèces : électrons, ions, atomes, photons. Dans un plasma froid, l'énergie des électrons est très supérieure à celles des ions. Ce type de plasma est le plus étudié et le mieux maîtrisé dans les procédés PVD. Les caractéristiques du plasma influencent les propriétés des films obtenus par dépôt sous vide. Les espèces gazeuses contenues dans le plasma peuvent réagir avec les matériaux pulvérisés (par exemple pour la formation d'oxydes [10], de nitrures [11, 12] de carbures [13], ou tout autre composé [14, 15]). Le moment et l'énergie des ions du plasma vont aussi avoir une influence sur les propriétés intrinsèques (densité, dureté, etc.) de la couche [16] ainsi que sur sa structure cristalline. Pour créer le plasma, un gaz plasmagène tel que l'argon est introduit dans l'enceinte et une tension continue est appliquée. Une décharge électrique se produit alors, conduisant à l'ionisation du gaz et donc à la création du plasma.

1.2. La pulvérisation cathodique

Le procédé de pulvérisation cathodique permet de déposer de nombreux matériaux de différentes natures : métaux, alliages, composés réfractaires, conducteurs. Il existe différents types de pulvérisation cathodique. Celle employée pour cette étude est la pulvérisation diode à courant continu, aidée d'un effet magnétron. La pulvérisation cathodique repose sur le principe de l'éjection de matière. Cette technique consiste à obtenir de la vapeur sous l'effet du choc entre des ions et le matériau à déposer. Si les ions sont suffisamment énergétiques, des atomes sont arrachés et projetés dans l'enceinte (Fig. 1.2).

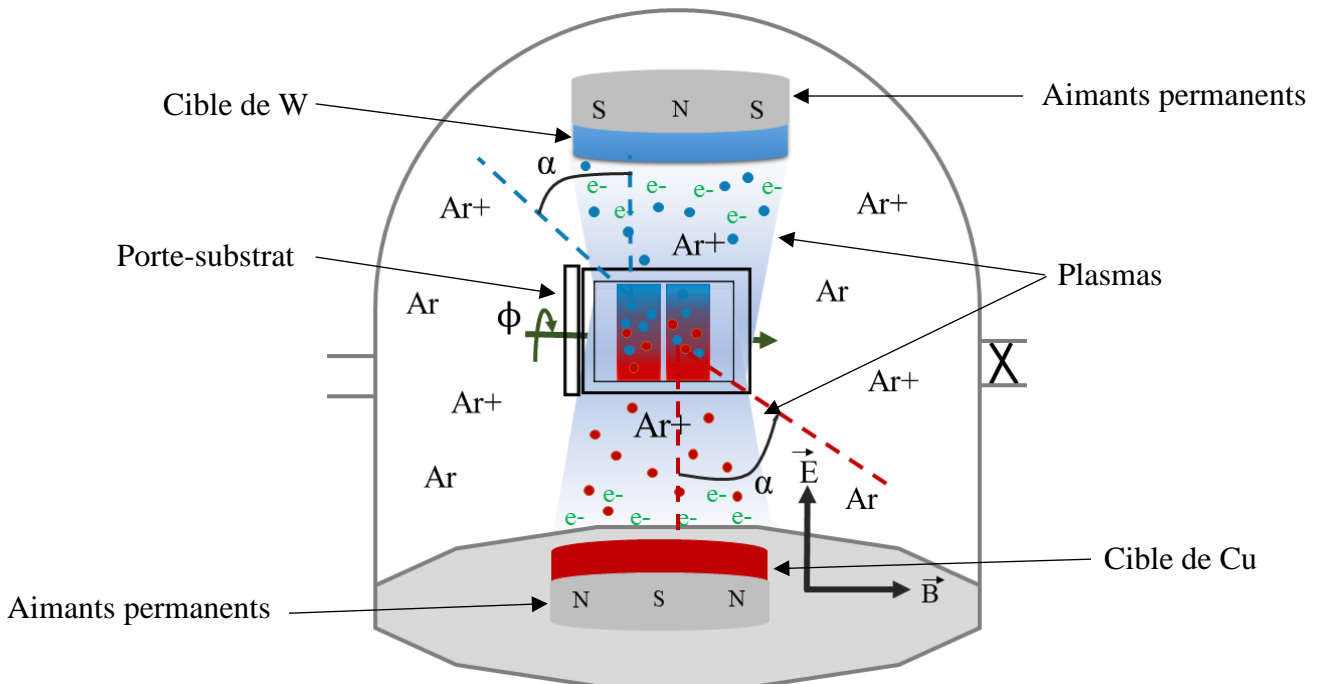


Figure 1.2. Représentation schématique du principe du système de pulvérisation diode DC et de l'effet magnétron.

En pulvérisation cathodique, le plasma est créé en appliquant une différence de potentiel entre la cathode (la cible) et l'anode (le substrat). La différence de potentiel ionise le gaz inerte utilisé, typiquement de l'argon et le rend conducteur. Les électrons du plasma sont attirés par l'anode et les ions positifs Ar^+ sont attirés par la cathode. Le potentiel négatif appliqué à la cible contribue à accélérer les ions Ar^+ . Sous l'effet de l'impact, les atomes du matériau sont éjectés de la cible et se déplacent à l'intérieur de l'enceinte pour enfin venir se condenser sur le substrat. (Fig. 1.2).

Afin d'améliorer la vitesse de dépôt, un dispositif, appelé « effet magnétron », est mis en place. Ceci consiste à ajouter au champ électrique un champ magnétique autour de la cible, grâce à deux aimants permanents de polarité inverse. Ces aimants créent un champ magnétique parallèle à la surface de la cible et orthogonal au champ électrique. La combinaison de ces deux champs donne naissance à des lignes de champ qui piègent les électrons secondaires. En effet, la force de Lorentz induite provoque un mouvement hélicoïdal des électrons qui s'enroulent autour des lignes de champ, et augmente considérablement la densité électronique à proximité de la surface de la cible. La densité d'atomes d'argon ionisés et la densité d'atomes de la cible pulvérisée augmentent aussi. L'effet magnétron permet d'obtenir des vitesses de dépôt plus importantes et permet aussi d'entretenir la décharge pour

de plus faibles pressions de travail. Ce procédé provoque une érosion inhomogène de la cible, puisqu'elle suit les lignes de champ du magnétron. On constate donc une usure très faible au centre et sur les bords de la cible alors qu'elle sera fortement usée le long de l'anneau intérieur. Ainsi, on considère que seulement 30 à 40 % de la cible sont déposés lors d'une pulvérisation à effet magnétron conventionnelle [17]. De nouvelles techniques, utilisant un aimant rotatif décentré comme magnétron, permettent d'homogénéiser l'usure et d'augmenter ainsi le rendement des cibles [18].

1.2.1. Le rendement de pulvérisation

Le phénomène de pulvérisation est caractérisé par le rendement de pulvérisation S défini par le rapport du nombre d'atomes pulvérisés N_p sur le nombre d'ions incidents N^+ , soit :

$$S = \frac{N_p}{N^+} = \frac{\text{Nombre d'atomes pulvérisés}}{\text{Nombre d'ions incidents}} \quad (1.1)$$

Le rendement de pulvérisation dépend principalement des facteurs suivants :

- du matériau bombardé : si la chaleur latente de sublimation des atomes de la cible est faible, le rendement de pulvérisation sera élevé ;
- du gaz utilisé : si son numéro atomique est élevé, il sera plus efficace ;
- de l'énergie des ions : elle dépend directement de la tension de la cible. Plus cette énergie est grande, plus la vitesse de l'ion projectile est grande et plus il pulvérisera d'atomes.

1.2.2. Le libre parcours moyen

Chaque particule d'un gaz subit plusieurs collisions et change de direction. Elle décrit alors une trajectoire aléatoire. La distance moyenne parcourue par un atome entre deux collisions successives est appelée le libre parcours moyen λ . Le transport d'une particule gazeuse, dépend de plusieurs paramètres dont font partie la vitesse et le libre parcours moyen λ . Sa formulation est définie par le nombre de particules dans le volume considéré et du diamètre des particules [19].

$$\lambda = \frac{1}{\pi d^2 n} \quad (1.2)$$

Avec λ : libre parcours moyen (m),

d : diamètre de la particule de gaz (m),

n : nombre de particules de gaz par unité de volume (dépend de la pression).

Une formule simplifiée est couramment utilisée en dépôt sous vide à une température ambiante [20] :

$$\lambda = \frac{6,65 \cdot 10^{-1}}{p} \quad (1.3)$$

Avec λ : libre parcours moyen (cm),

p = pression de travail (Pa).

Le libre parcours moyen λ décrit le transport des atomes dans les conditions de pression de l'enceinte, sans tenir compte des éléments substrat et cible. Cependant, il faut utiliser un critère représentatif de la géométrie caractéristique de l'enceinte et des conditions de pression. Ce critère est le nombre moyen de chocs reçus par un atome lors de son trajet cible-substrat. Cette valeur « n_c », sans dimension, est calculée comme étant la partie entière du rapport de la distance cible-substrat et du libre parcours moyen (1.1).

$$n_c = \left[\frac{d_{c-s}}{\lambda} \right] \quad (1.4)$$

avec d_{c-s} : distance cible-substrat (cm),

λ : libre parcours moyen (cm).

Pour un libre parcours moyen supérieur aux dimensions de l'enceinte, les particules auront une trajectoire directe entre la cible et le substrat. Dans ce cas, le nombre de chocs est égal à zéro. Inversement, un libre parcours moyen faible par rapport aux dimensions de l'enceinte correspond à un nombre élevé de chocs et conduit à un déplacement irrégulier de l'atome.

Ainsi, en choisissant une pression de travail adaptée à la distance cible-substrat, le nombre de chocs se réduit. Cela permet de mieux appréhender la direction des particules de matière arrivant sur le substrat et donc de contrôler la croissance d'architectures particulières. Dans le cas où le premier choc subi par une particule est celui avec le substrat, la répartition angulaire ne dépend plus que de l'éjection de matière. Généralement, la répartition angulaire des atomes atteignant le substrat est toujours centrée sur la normale de la cible. Cependant, avec la dispersion due aux chocs pendant le transport, elle conduit à une pseudo-équiprobabilité des angles.

Dans la pratique, une loi dite « cosinus » est utilisée, même si de récentes études basées sur de la simulation Monte Carlo suggèrent un comportement plutôt en forme de « cœur », dérivée de la loi cosinus (Fig. 1.3).

La [figure 1.3](#) présente les lois cosinus calculées par le code de calcul SRIM [23] et les lois obtenues par la simulation correspondant aux mesures effectuées.

La loi de répartition générale suit une forme polynomiale.

$$f(\xi) = \sum_{i=0}^5 c_i \xi^i \quad (1.5)$$

avec $\xi^i = \cos(\Theta)$, Θ = l'angle d'éjection des atomes par rapport à la normale ($^\circ$), c_i = coefficients du polynôme définis pour chaque matériau.

Avec les logiciels de simulations et les systèmes de mesures disponibles, les flux de particules transportées sont aujourd'hui accessibles.

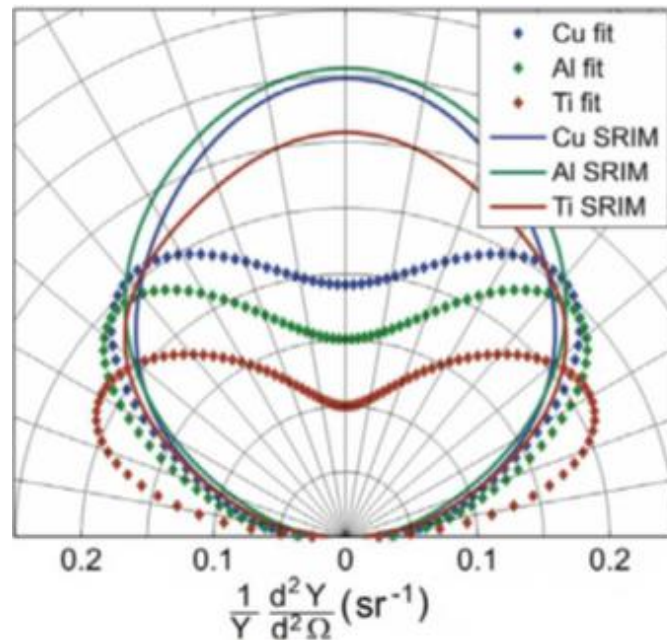


Figure 1.3. Lois de répartition angulaire des atomes arrivant sur le substrat pour le cuivre, l'aluminium et le titane [21, 22].

2. Croissance des couches minces

Lorsque les atomes atteignent la surface du substrat, les atomes pulvérisés migrent d'un site d'adsorption à un autre. Ils forment des clusters dans un premier temps, puis des îlots, pour ensuite coalescer pour former des germes de croissance. C'est à partir de ces germes que se forme la structure des couches.

L'énergie du germe possède deux contributions principales : l'énergie de surface et l'énergie de volume. L'énergie de surface est positive et augmente en fonction de la taille du germe, alors que l'énergie de volume est négative et diminue avec la taille du germe. Pour continuer à croître, le germe tend à minimiser son énergie. De ce fait, il doit dépasser une taille limite à partir de laquelle la contribution volumique est plus importante que la contribution surfacique (Fig. 1.4).

L'énergie de volume tend à diminuer l'énergie libre du germe, alors que celle de surface tend à l'augmenter. Ainsi, lors des premiers stades de croissance d'un germe, la surface augmente plus vite que son volume. Un germe qui ne reçoit pas suffisamment d'atomes pour arriver à la taille critique, ne pourra pas continuer à croître et sera recouvert par des germes plus « compétitifs ». C'est ainsi que l'on pourra observer dans les premiers nanomètres d'épaisseur d'une couche, des colonnes interrompues [24].

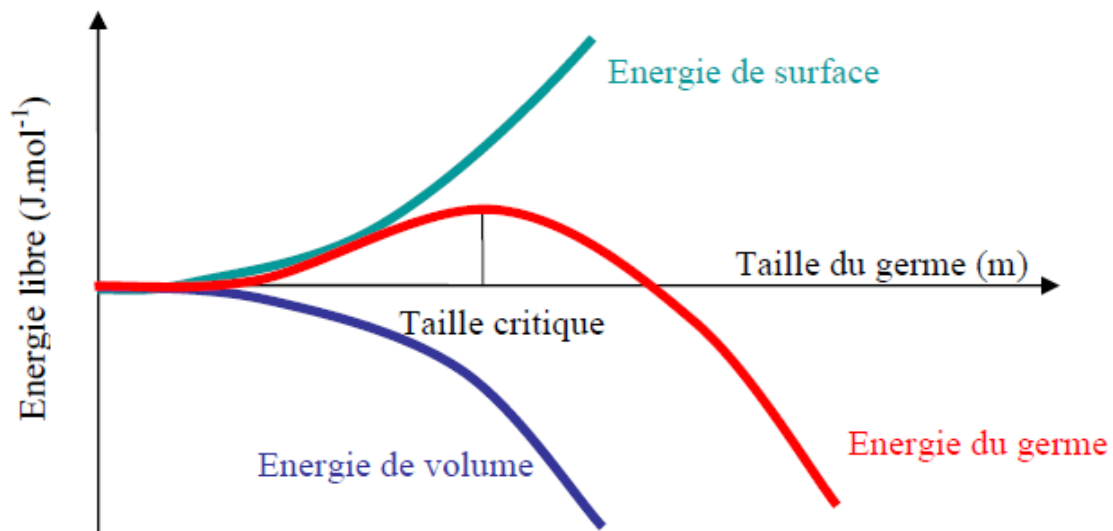


Figure 1.4. Variation de l'énergie libre du germe en fonction des énergies de volume et de surface.

Cette approche est générale pour la plupart des procédés de dépôt par voie sèche. De cette approche, on distingue trois modes de croissance du film [25].

2.1. Modes de croissance

- Croissance couche par couche ou de type Frank - van der Merwe. Au cours de la croissance, la mobilité des atomes est très élevée avec une forte diffusion de surface et la surface reste plane au niveau atomique. Les interactions entre les atomes du substrat et ceux du dépôt sont supérieures à celles des atomes du dépôt entre eux. De ce fait, la croissance s'effectue par monocouche atomique.
- Croissance par îlots ou de type Volmer-Weber. Cette croissance est favorisée lorsque les énergies de liaison entre le dépôt et le substrat sont faibles. Les atomes se déplacent sur le substrat jusqu'à rencontrer un autre atome ou groupe d'atomes. Ainsi, des petits groupes d'atomes distincts se forment par nucléation sur la surface du substrat. D'autres atomes rejoignent les clusters pour former des îlots. Ces îlots grossissent et coalescent dans toutes les directions. Quand l'étalement horizontal n'est plus possible, la direction verticale devient principale. On assiste alors à la formation de colonnes.
- Croissance par îlots sur une monocouche ou de type Stranski-Krastanov. Une première monocouche se forme, suivie par une croissance sous forme d'îlots. Ainsi, la croissance commence sous forme bidimensionnelle et devient tridimensionnelle après une ou plusieurs monocouches.

Cependant, ces modèles plutôt descriptifs de la couche initiale, ne permettent pas de prédire la structure finale en fonction des paramètres de dépôt.

2.2. Modèles de structures

Plusieurs modèles ont été élaborés afin de prédire les caractéristiques structurales des couches minces déposées. Parmi les plus anciens, il existe deux modèles qui sont couramment utilisés en raison des paramètres expérimentaux simples qu'ils font intervenir. Le modèle de Movchan et Demchishin [26]

a été proposé à l'origine pour l'évaporation alors que celui de Thornton concerne plus particulièrement la pulvérisation [27].

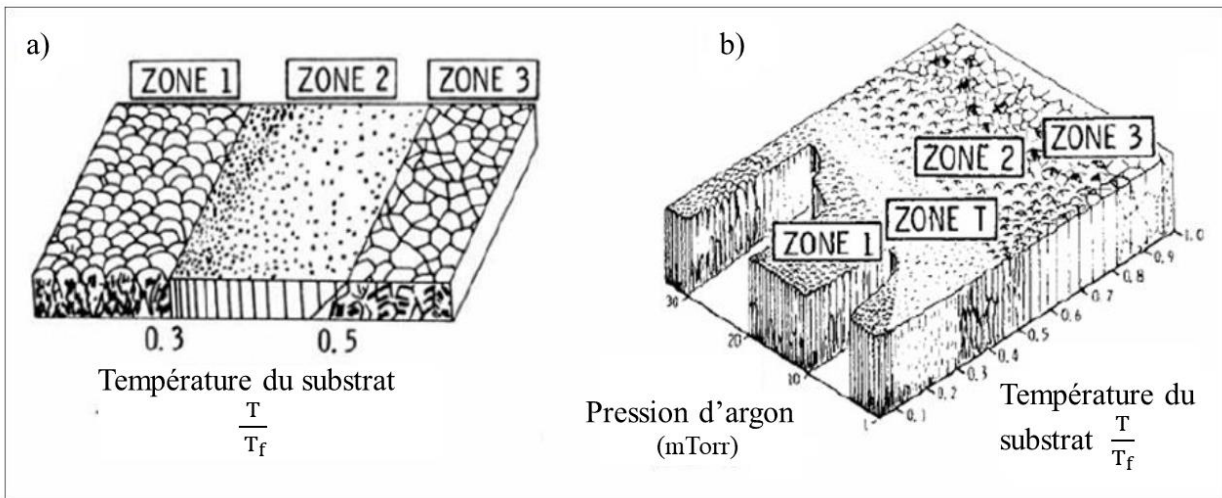


Figure 1.5. a) Influence du rapport « température du substrat / température de fusion du matériau » d'après les modèles de Movchan et Demchishin [26]. b) Influence de la pression du procédé et de la température du substrat sur la microstructure du film d'après le modèle de Thornton [27].

Dans les deux modèles, les matériaux concernés sont cristallisés puisqu'avec un matériau amorphe, aucune organisation ne peut être observée. Les paramètres extérieurs qui influencent l'équilibre dans l'enceinte de dépôt, sont la pression de travail et la température du substrat. En se basant sur ces modèles, différentes microstructures peuvent être obtenues en fonction du couple pression/température (Fig. 1.5).

Dans le modèle de Thornton, la pression d'élaboration s'exprime en microTorr et l'échelle de température correspond au rapport entre la température d'élaboration (T) et celle de fusion (T_f) du matériau utilisé.

La zone 1 est définie pour T/T_f inférieur à 0,3. La température du substrat étant basse, l'énergie de diffusion de surface est faible. Les îlots croissent normalement au plan du substrat dans le sens du flux des atomes pulvérisés et les dépôts présentent une structure colonnaire fine.

La zone T est une zone de transition qui apparaît pour un rapport de températures supérieur à celui de la zone 1. La croissance est fortement soumise à une compétition de croissance entre les grains. Il en résulte une structure de grains fibreux séparés par des joints de grains denses et une surface très peu rugueuse.

La zone 2 est obtenue pour T/T_f comprise entre 0,3 et 0,5. Elle correspond à une zone dans laquelle la température plus élevée favorise la diffusion de surface. Les dépôts présentent une structure colonnaire plus épaisse où la taille des grains augmente. Ils sont séparés par des joints inter-cristallins denses.

La zone 3 est présente pour les températures les plus élevées ($0,5 < T/T_f < 1$). Elle correspond à une zone dans laquelle les phénomènes de diffusion deviennent prépondérants. Les films sont compacts et constitués de gros grains équiaxes à structure polygonale.

D'autres équipes ont travaillé sur ces zones structurales pour les affiner. Par exemple, les travaux développés par Anders [5] l'ont amené à modifier le diagramme de Thornton en remplaçant le rapport T/T_f par la température T^* et la pression par l'énergie E^* .

T^* prend en compte le rapport précédent et la déviation de la température due à l'énergie potentielle des atomes arrivant sur la surface. E^* est une énergie normalisée décrivant les mouvements des atomes et le chauffage, due à l'énergie cinétique du flux. Un axe z est ajouté représentant t^* , la variation d'épaisseur de la couche sous l'influence d'une densification.

L'énergie des atomes est donc un paramètre primordial influençant la microstructure finale de la couche. Tous ces modèles relient les mécanismes de croissance aux conditions de dépôt pour aboutir aux différentes zones structurales.

3. Architectures possibles

Les nanotechnologies nécessitent de développer des méthodes de fabrication capables à la fois d'avoir une précision à l'échelle nanométrique, tout en offrant une flexibilité dans la plage de nanostructures pouvant être réalisées. Des techniques de nanofabrication qui répondent à ces exigences offrent une liberté de conception supplémentaire aux scientifiques et aux ingénieurs qui souhaitent créer et optimiser des dispositifs technologiques basés sur des matériaux nanostructurés.

La figure 1.6 est une illustration d'un panel de structures qui peuvent être obtenues par la technique GLAD. Six différents exemples de structures architecturées sont représentés par la figure 1.6. Ils sont tous obtenus en utilisant différents procédés GLAD afin de produire diverses configurations de croissance.

Le dépôt des colonnes verticales (Fig. 1.6 a) a été réalisé à une vitesse élevée et avec une rotation rapide du substrat. Il produit une morphologie colonnaire orientée verticalement avec un sens de croissance des colonnes orthogonales au substrat.

La manière d'obtenir des colonnes inclinées (Fig. 1.6 b) consiste à maintenir fixe l'angle d'inclinaison du substrat (α) entre le substrat et la source. Ainsi, l'effet d'ombrage se produit dans une seule direction. Ceci provoque un accroissement de la taille des colonnes dans la direction perpendiculaire au flux de particules. Quelle que soit la méthode utilisée, ce type de structures obliques a été appliqué à de nombreux matériaux comme le fer [32, 33], le germanium [34], le chrome [35], le titane [36], le nickel [37] et aussi pour des oxydes comme le WO_3 [38], le TiO_2 [39], ou encore le ZrO_2 [40]. Ces structures sont de types 1D et sont les éléments de base des structures 2D et 3D. La maîtrise des procédés d'élaboration apparaît donc comme primordiale.

Les structures en zigzag sont des structures bidimensionnelles (Fig. 1.6 c). La construction de ce type d'architectures 2D repose sur la variation de l'angle d'incidence α pendant le dépôt mais avec un angle azimutal ϕ constant ou proportionnel à 180° . Par conséquent, des architectures périodiques [28, 41, 42], ou non périodiques (association de structures 1D-2D) peuvent être obtenues.

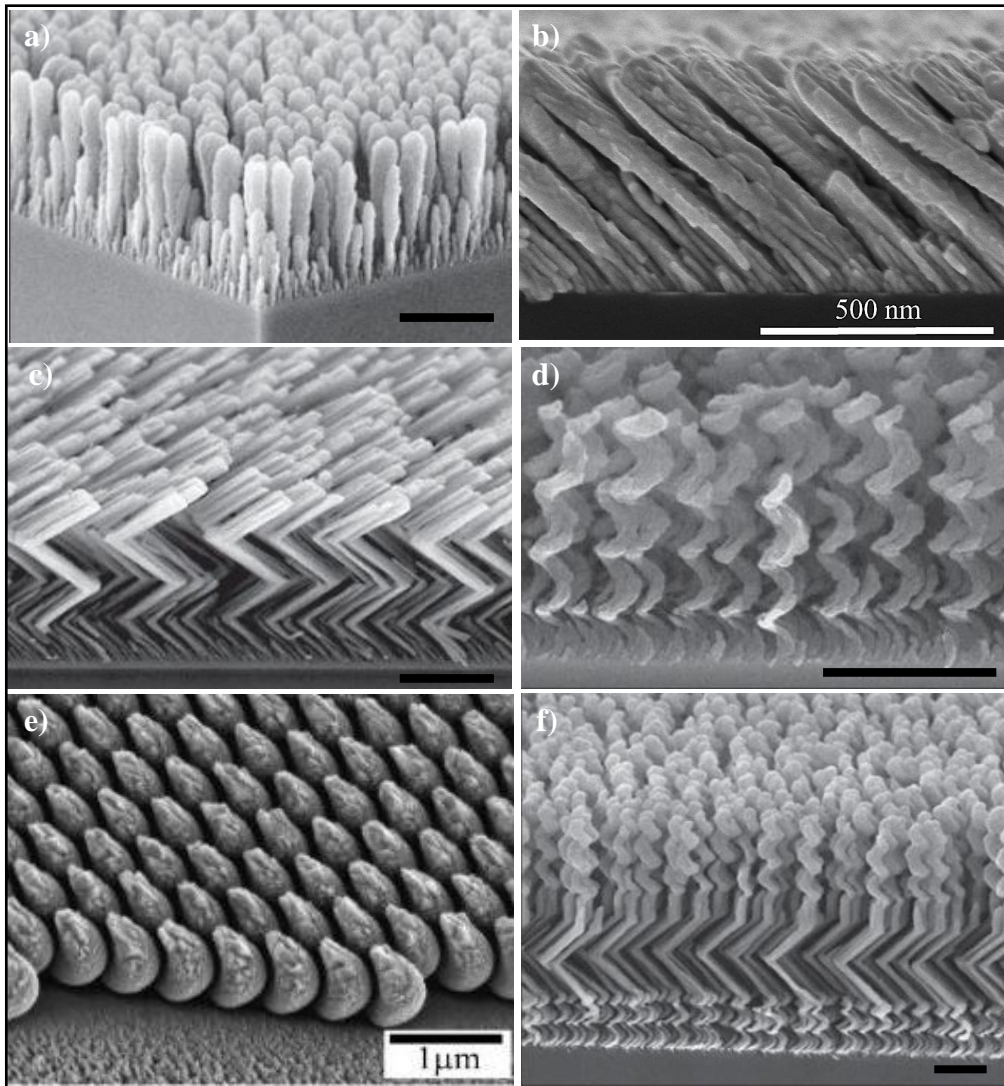


Figure 1.6. Observations MEB de différentes architectures : a) colonnes verticales [28], b) colonnes inclinées en W-Cu [29], c) colonnes en zigzag, d) spires continues en MgF₂ [9], e) demi-lunes de chrome [30], f) association de spirales et de colonnes verticales [31].

Les structures hélicoïdales (Fig. 1.6 d) sont créées en utilisant une rotation lente du substrat (quelques rotations par heure, voire moins). C'est un mouvement qui redirige en permanence l'orientation de la croissance des colonnes et procure à ces dernières une structure hélicoïdale. Ces structures sont de type 3D. Ce sont des structures complexes faisant intervenir une variation de l'angle d'incidence α et de l'angle azimutal φ au cours du dépôt. Le nombre de structures de type 3D n'est pas limité. En effet, on peut ainsi obtenir des structures de forme :

- spiralee : spires carrées de silicium [43] ou autres motifs, spires continues capées en MgF₂ [9],
- variation de section : demi-lunes de chrome comme celles présentées à la figure 1.6 e) [30], filtres rugates en TiO₂ [44],
- association de spirales et de colonnes verticales en silicium [45] comme le montre la figure 1.6 f).

4. Evolution de la technique GLAD

4.1. La technique Phi-sweep

La méthode φ -sweep consiste à imposer une rotation continue mais séquencée au substrat. La répartition de la vitesse sur un cycle va être variable (Fig. 1.7). Deux vitesses de rotation sont imposées dans le même sens sur 360° . Dans cette méthode, on contrôle alors les valeurs des arcs et des vitesses puis le cycle recommence. Sur une portion de rotation, on effectue de rapides allers-retours lors de la première phase de φ -sweep. On poursuit ensuite la rotation autour de la normale et la séquence de φ -sweep recommence à nouveau. Cette approche est donc constituée de deux séquences avec des vitesses différentes. Avec une rotation constante et rapide, la composante tangentielle d'apport de particules s'annule et il ne reste que la composante normale. Dans ce cas, on obtient des colonnes verticales ayant une section plus homogène sur l'épaisseur et dans le plan. On crée une anisotropie avec l'introduction de deux zones à vitesses différentes, et de ce fait des colonnes inclinées. On peut également contrôler l'angle β d'inclinaison des colonnes par les vitesses et les arcs [46, 47]. Comme l'apport d'atomes est « circulaire », la section est aussi beaucoup plus homogène que dans le cas statique. Dans le deuxième cas, on réalise une oscillation de β autour d'un point d'équilibre. L'angle des colonnes s'en trouve alors modifié [48] en fonction de la vitesse et de l'amplitude.

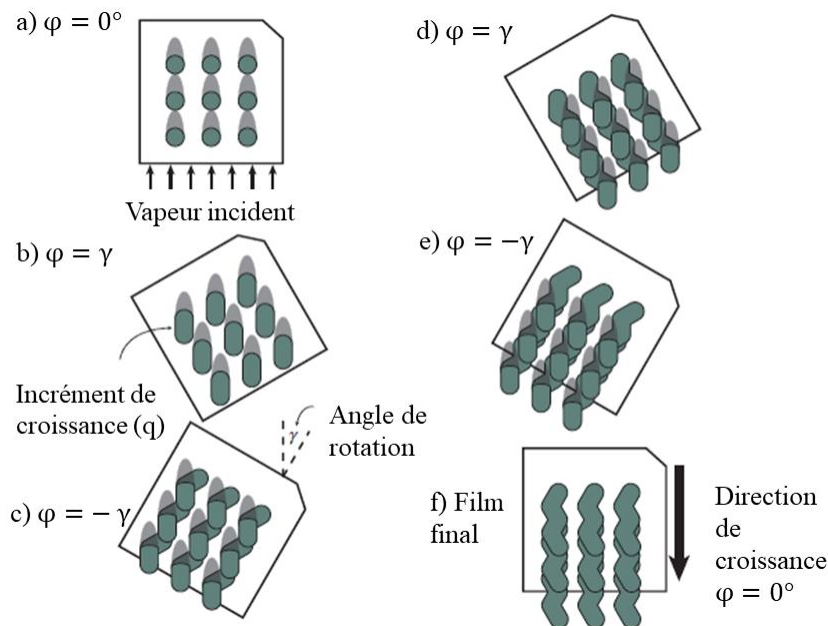


Figure 1.7. Représentation schématique illustrant le mouvement de la technique φ -sweep [28].

4.2. La co-déposition

Le procédé GLAD est le plus souvent utilisé pour fabriquer des films nanostructurés d'un seul matériau. Récemment, avec l'évolution de la technique, il est devenu possible de créer des nanostructures de composition variable par co-déposition simultanée de différents matériaux. La large

compatibilité des matériaux pouvant être produits par le procédé GLAD permet donc un grand nombre de combinaisons de matériaux. Ainsi, les approches par co-déposition augmentent les capacités de nanostructuration grâce à une ingénierie de la composition [49].

La co-déposition par GLAD conduit ainsi à la conception de nanostructures fonctionnelles avancées en exploitant simultanément des propriétés différentes des matériaux. Quelques combinaisons de matériaux ont été étudiées, telles que Co – Ag [50], Co – Cr [50, 51], Co – Cu [52], Co – Ta [50], MgF₂ – Ag [53], Pt – oxyde de métal [54], Si – Ag [55], Si – Cr [30], Si – Cu [56], Si – Ni [57], Si – Pt [55], Si – Ta [58], TiO₂ – Ni – Pt [59], Ti – Ag [60], et Ti – Cu [61]. Ces différentes combinaisons montrent clairement la flexibilité offerte par la co-déposition GLAD et prouvent qu'une telle stratégie ajoute une dimension supplémentaire à cette technique de nanostructuration. La plupart de ces co-dépositions utilisent l'évaporation plutôt que la pulvérisation cathodique. La mise en œuvre d'un procédé GLAD de co-déposition nécessite un système de dépôt à plusieurs sources, ces dernières pouvant être interchangeables et permettre ainsi le dépôt alternatif des matériaux. De plus, le procédé GLAD de co-déposition utilisant un système comportant plusieurs sources, ce dernier conduit ainsi à l'élaboration de dépôts simultanés et/ou séquentiels.

5. Quelques propriétés des films GLAD

Les propriétés des matériaux nanostructurés sont souvent significativement différentes de celles du matériau massif. En conséquence, les techniques de nanofabrication tentent ainsi de contrôler les propriétés thermiques [62], mécaniques [63], électriques [29, 64, 65], acoustiques [66, 67], optiques [68] et magnétiques [69], et peuvent créer de nouveaux effets. Parmi ces techniques de nanofabrication, le procédé GLAD est utilisé pour concevoir de la structuration à l'échelle nanométrique. Ainsi, les propriétés du film déposé peuvent être contrôlées et accordées sur une plage sensiblement plus grande que celle généralement obtenue avec un film produit par un procédé conventionnel.

L'approche GLAD a été appliquée dans de nombreux domaines technologiques au cours de développements scientifiques. Durant ces dernières années, des recherches ont été focalisées sur différents domaines d'applications tels que l'énergie, la détection de gaz, l'optique, la photonique ... Chacun de ces domaines s'appuie sur une ou plusieurs propriétés des films GLAD et fournit d'excellents exemples où la technologie GLAD s'est judicieusement développée. Cette dernière a donc été utilisée avec succès pour le contrôle des matériaux à l'échelle nanométrique.

5.1. Domaine de l'énergie

Le développement de la technique GLAD a apporté plusieurs contributions importantes à une gamme de technologies liées à l'énergie. La majorité des films déposés par évaporation ou pulvérisation classique possède des densités élevées (entre 80 et 95% du matériau massif). Cependant, avec la technique GLAD, il est possible de diminuer cette densité. A partir d'angles d'incidence α supérieurs à 70°, la densité diminue fortement. Pour $\alpha = 87^\circ$, Robbie, rapporte des valeurs de densité de l'ordre de 10% de celles du massif pour des couches de CaF₂ élaborées par évaporation [70].

Des films minces ayant un taux de porosité élevé permettent d'augmenter la surface de matière en contact avec l'atmosphère extérieure. Cette stratégie est aussi utilisée pour la réalisation de cellules solaires photovoltaïques. La porosité des structures spiralées de dioxyde de titane est ainsi remplie d'un électrolyte améliorant le rendement de la cellule [71].

L'invention des cellules solaires sensibilisées par les colorants a permis une avancée décisive dans le domaine des technologies. Dans des cellules solaires sensibilisées, des molécules de colorant photo-actives à transfert de charges sont adsorbées sur un semi-conducteur à large bande interdite, photosensibilisant ainsi la surface. La collecte efficace de la lumière repose sur l'utilisation d'une électrode semi-conductrice à grande surface pour augmenter l'efficacité du dispositif. Le matériel et la flexibilité de la microstructure développée par la technique GLAD offrent alors des possibilités d'optimisation aux cellules solaires sensibilisées [72, 73]. Le développement de dispositifs à hétérojonction en masse a conduit à des interfaces de grande surface spécifique entre les couches actives de la cellule [74]. La technique GLAD a aussi été utilisée pour déposer directement une couche de substance active organique nanostructurée, avec des exemples démontrés incluant la phtalocyanine de chloroaluminium (ClAlPc) [75], la molécule de C₆₀ [76, 77], la phtalocyanine de cuivre (CuPc) [78] et la phtalocyanine de zinc (ZnPc) [79]. Les couches de TiO₂ nanostructurées par GLAD ont également été utilisées comme couche d'accepteur inorganique dans des cellules hybrides photovoltaïques [80].

Cette même technique GLAD a aussi été employée pour créer des couches d'électrodes nanostructurées, par exemple, des contacts inférieurs en ITO [81] ou comme couche tampon à base de CuI [82], ce qui améliore les performances des cellules photovoltaïques organiques obtenues.

En outre, la technique GLAD a été développée avec succès pour fabriquer directement des couches de platine nanostructurées pour la réduction de l'oxygène par électrocatalyse dans des piles à combustible à membrane échangeuse de protons [83, 84]. Notons en plus que l'utilisation de matériaux nanostructurés pour les électrodes de batterie Li-ion offre de nombreux avantages [85], y compris l'augmentation du flux d'ions Li⁺ due à la formation d'interfaces de grande surface, et à l'amélioration des caractéristiques de transport des ions lithium.

Ces avantages ont motivé plusieurs recherches sur l'utilisation de la technique GLAD pour la fabrication d'électrodes nanostructurées de Si [86, 87], SiCu [87, 88], Si_{1-x}Ge_x [89] et TiO₂ [90]. De nombreux chercheurs ont étudié le procédé GLAD pour des applications de fractionnement de l'eau car il fournit un matériau avec une large compatibilité et une diversité microstructurale, toutes deux nécessaires à l'optimisation des dispositifs et leur développement. Une grande surface spécifique des films GLAD de BiVO₄ [91], α -Fe₂O₃ [92], Ta₃N₅ [93] et ZnO [94] a été mise à profit pour la séparation de l'eau. Des systèmes de matériaux plus complexes ont également été démontrés, tels que le α -Fe₂O₃ dopé au Si [95] ou encore le Ta₃N₅ dopé au Co [93], indiquant des itinéraires potentiels pour un contrôle et une optimisation supplémentaire du matériau.

5.2. Domaine de la détection

La microstructure poreuse associée aux films déposés par la technique GLAD leur permet d'être des candidats idéaux pour des applications comme capteurs de molécules en milieux gazeux ou encore liquides. Cet avantage a permis aux films GLAD d'intégrer un large éventail de systèmes de détection et des dispositifs d'analyse chimique qui visent de nombreuses applications chimiques et biologiques différentes.

L'impédance électrique des films GLAD poreux est très sensible à l'humidité relative du fait de la condensation capillaire de la vapeur d'eau dans le film poreux. Afin d'exploiter ce mécanisme de transduction, des études préliminaires sur des capteurs d'humidité ont été développées. Les couches actives fabriquées par GLAD ont ainsi montré une sensibilité de l'ordre de 3 ms de temps de réponse [96], temps considérablement plus rapide que celui obtenu par d'autres approches. Ceux-ci peuvent atteindre quelques dizaines de minutes suivant les types de capteurs (capteurs résistifs). Ces résultats issus de plusieurs études d'optimisation microstructurale ont permis de mieux comprendre le mécanisme de détection et d'améliorer les performances du capteur [96–98]. De plus, des travaux récents ont permis de développer des capteurs GLAD pour d'autres espèces de gaz. Hwang *et al.* ont démontré un capteur électronique multi-matériaux (ITO et TiO₂) capable de discriminer les gaz H₂, CO et NO₂ à des concentrations de l'ordre de 10 ppm [99]. Beckers *et al.* ont développé un dispositif basé sur du SiO₂ comme couche active, permettant la détection de divers alcools (méthanol, éthanol, 1-propanol, et 2-propanol) [100]. Xu *et al.* ont établi des films minces d'oxydes de tungstène en tant que couche active pour des capteurs de gaz résistifs afin de détecter le gaz ozone O₃ et le dodécane C₁₂H₂₆ [101].

5.3. Domaine de l'optique

Depuis son invention, la technique GLAD a aussi été utilisée pour concevoir de nouveaux nanomatériaux optiques en contrôlant la morphologie colonnaire. Des propriétés optiques importantes, telles que l'indice de réfraction et l'absorption, peuvent être ajustées avec précision sur une large gamme de nanomatériaux structurés. En effet, le lien entre la structure à l'échelle nanométrique et la réponse optique d'un matériau a été exploité.

Avec la technique GLAD, il est possible avec un même matériau, de faire varier la densité de la couche à travers l'épaisseur du film. Ainsi, un empilement de couches denses (indice optique élevé) et de couches poreuses (indice optique faible) permet de filtrer la lumière en réflexion [70,102]. Par conséquent, en utilisant le procédé GLAD, il est possible de réaliser des matériaux avec des anisotropies optiques et de nouvelles réponses de polarisation non observées dans les matériaux conventionnels. Par exemple dans une structure hélicoïdale, les colonnes sont enroulées dans une morphologie chirale, et induisent une rotation correspondante de l'axe optique. Ce film réfléchit préférentiellement la lumière polarisée de manière circulaire avec la même latéralité et fait tourner le plan de vibration de la lumière polarisée linéairement en traversant le film [28].

La possibilité de contrôler la morphologie des colonnes dans les films GLAD en utilisant des rotations du substrat a permis la fabrication de revêtements optiques dotés de propriétés de biréfringence optimales [103] et des profils de biréfringence [104, 105].

En outre, étant donné que ces effets peuvent être réalisés avec une grande variété de matériaux, il est possible de fabriquer des revêtements optiques multifonctionnels, tels que des films ITO microstructurés pouvant simultanément servir comme des conducteurs transparents et des couches à retard optique pour des dispositifs à cristaux liquides [106].

Les revêtements optiques sont depuis longtemps un élément important des applications en couches minces, les exemples les plus connus étant les revêtements antireflets pour les lentilles en verre et les filtres passe-bandes étroits pour les technologies de communication par fibres optiques. Cependant, la technique GLAD fournit un concept de fabrication alternatif basé sur l'adaptation de la porosité du film afin d'introduire un indice de réfraction contrôlé dans un seul matériau. Cette approche peut être adaptée à une grande variété de conceptions de filtres optiques, particulièrement des revêtements antireflets [107, 108], des réflecteurs de Bragg [109], et des filtres optiques à microcavité [110]. De plus, la flexibilité matérielle fournie par la technique GLAD permet de concevoir des variations d'indice dans des matériaux dotés de propriétés utiles supplémentaires, telles qu'une conductivité élevée [111], ou encore une faible impédance acoustique [112].

Finalement, la liste citée précédemment n'est en aucun cas exhaustive, car la technique GLAD a été appliquée dans de nombreuses autres technologies, notamment les revêtements comme barrière thermique [113], les cristaux photoniques [114], les dispositifs magnétiques [115], les nanopropulseurs [59], les dispositifs microfluidiques [116], et ainsi de suite.

6. Les matériaux étudiés

6.1. Le cuivre

Le cuivre est un métal de couleur orangée, ductile, malléable et non magnétique. Il possède une résistivité électrique faible ($1,7 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$), et thermique élevée ($380 \text{ W} \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) [117]. Il présente une certaine résistance à la corrosion. Le cuivre présente aussi des propriétés antisalissures. Il possède une masse volumique de $\rho = 8,94 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ [117]. La phase cubique à faces centrées typique de la structure du Cu ($a = 0,362 \text{ nm}$; groupe d'espace Fm-3m) a été obtenue durant les travaux de cette thèse.

De nombreux matériaux peuvent être solubles avec le cuivre pour former des alliages. Le domaine d'application de ces alliages de cuivre est immense. Le cuivre est un matériau de choix en télécommunications, dans le bâtiment, et surtout dans le domaine de l'énergie notamment dans les radiateurs et les échangeurs de chaleur.

Les films minces formés par des alliages de cuivre ont de nombreuses applications potentielles dans divers domaines tels que les cellules solaires, les dispositifs fluorescents [118–120], la conversion photo-thermique de l'énergie solaire [121], les électrodes électro-conductrices [122], les polariseurs

de rayonnement infrarouge [123], les absorbants d'ondes radio [124], les semi-conducteurs, les revêtements électro-conducteurs, les capteurs de gaz à basse température ou à émission de champ [125], les dispositifs de détection [126], les revêtements réflecteurs [127], les matériaux de refroidissement thermoélectrique [128], les filtres optiques [122], etc.

6.2. Le tungstène

Le tungstène est un métal de transition gris-acier blanc et possède des propriétés uniques, telles que sa stabilité thermique ($T_f = 3693$ K [117]), sa masse volumique élevée ($\rho = 19,30$ g.cm⁻³ [117]), ses propriétés mécaniques ($H = 3,53$ - $5,88$ GPa; $E = 407$ GPa [117]), sa résistance à l'usure [117] et sa résistivité électrique ($5,44 \times 10^{-8}$ Ω .m [117]).

Cependant, le tungstène peut s'organiser selon deux phases cristallographiques manifestant des propriétés significativement différentes du matériau. Sa phase thermodynamiquement stable α -W ($a = 0,316$ nm; groupe d'espace Im-3m) à structure cubique centrée (cc) présente une conductivité électrique élevée [129]. En revanche, la phase cc β métastable de structure A15 ($a = 0,504$ nm ; groupe d'espace Pm-3n) [130, 131] présente des propriétés mécaniques plus élevées.

Le tungstène est utilisé dans une grande variété d'applications telles que les barrières de diffusion dans les interconnexions [132], les couches de métallisation, les masques à rayons X [133] et les miroirs [134, 135]. En tant que matériau en films minces, il est plus particulièrement utilisé comme revêtement résistant à l'usure dans des dispositifs de systèmes micro-électromécaniques [136]. Un contrôle total de sa microstructure et de sa morphologie à l'échelle nanométrique devrait favoriser davantage ses propriétés, en particulier en ce qui concerne les applications en films minces.

6.3. Le système W-Cu

W et Cu possèdent un caractère non miscible du système binaire W / Cu. Les atomes de W et de Cu préfèrent former des domaines à un seul élément [137]. Des études précédentes ont porté sur des matériaux W-Cu non miscibles produits par des méthodes conventionnelles [138–140]. Les techniques hors équilibre telles que le broyage à billes [141], l'irradiation [142], l'évaporation par faisceau d'électrons [143], le procédé thermomécanique [140], et le frittage par micro-ondes [140] ont conduit à la formation d'alliages métastables W-Cu. Certaines solutions solides métastables ou combinaisons d'une solution solide et d'une phase amorphe ont été proposées [144, 145]. Plusieurs recherches ont permis de conclure que la microstructure finale des couches minces de W-Cu et leur stabilité dépendaient fortement de la technique de fabrication, des conditions de fonctionnement et de la composition [146–150]. Ces alliages W-Cu ont été développés et largement utilisés dans divers gammes d'applications, telles que les emballages électroniques, les contacts électriques, les dissipateurs thermiques et l'industrie aérospatiale [151, 152].

7. Conclusion

Ce chapitre nous a tout d'abord permis d'introduire les notions fondamentales ainsi que la terminologie utilisée au cours de cette thèse pour les dépôts des films minces de W et de W-Cu. Une

description de la méthode d'élaboration des films minces par la technique GLAD (GLancing Angle Deposition) a ensuite été donnée. Cette technique repose sur le contrôle du mouvement du substrat par rapport à la source de vapeur et plus particulièrement par rapport au flux d'atomes arrivant sur le substrat, d'où la nécessité de connaître les caractéristiques de ce flux [153, 154]. Les différentes manières de contrôler l'angle d'incidence α des atomes et l'angle azimutal φ ont été présentées.

Ce chapitre s'est ensuite concentré sur l'intérêt de la nanostructuration des films minces en utilisant la technique GLAD avec une ou deux sources de particules, et surtout sur les différentes morphologies de la structure colonnaire obtenue. Ces différentes morphologies aboutissent à de nouvelles propriétés et donc à une gamme étendue d'applications de ces films orientés. La grande diversité des applications pour les films minces développés par la méthode GLAD avec une ou plusieurs sources a été notée. Finalement, une description succincte des matériaux utilisés durant cette thèse a été effectuée.

Références

- [1] W.R. Grove, On the electro-chemical polarity of gases, *Philos. Trans. R. Soc.*, 142 (1852) 87.
- [2] N.O. Young, J. Kowal, Optically Active Fluorite Films, *Nature*, 183 (1959) 104.
- [3] D.O. Smith, Anisotropy in permalloy films, *J. Appl. Phys.*, 30 (1959) S264.
- [4] M. Faraday, Experimental relations of gold (and other metals) to light, *Phil.Trans.*, 147 (1857) 145.
- [5] A. Anders, A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching, *Thin Solid Films*, 518 (2010) 4087.
- [6] J.M.Nieuwenhuizen, H. B. Haanstra, Microfractography of thin films, *Philips Tech. Rev.*, 620.187.5 (1966) 87.
- [7] R.N. Tait, T. Smy, M.J. Brett, Modelling and characterization of columnar growth in evaporated films, *Thin Solid Films*, 226 (1993) 196.
- [8] H.J. Leamy, A.G. Dirks, Microstructure and magnetism in amorphous rare-earth-transition-metal thin films. I. Microstructure, *J. Appl. Phys.*, 49 (1978) 3430.
- [9] K. Robbie, M.J. Brett, Sculptured thin films and glancing angle deposition: Growth mechanics and applications, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, 15 (1997) 1460.
- [10] M. Patel, K. Kim, M. Ivill, J.D. Budai, D.P. Norton, Reactive sputter deposition of epitaxial (001) CeO₂ on (001) Ge, *Thin Solid Films*, 468 (2004) 1.
- [11] P. Basnyat, B. Luster, Z. Kertzman, S. Stadler, P. Kohli, S. Aouadi, J. Xu, S.R. Mishra, O.L. Eryilmaz, A. Erdemir, Mechanical and tribological properties of CrAlN-Ag self-lubricating films, *Surf. Coat. Technol.*, 202 (2007) 1011.
- [12] W.D. Sproul, Reactive sputter deposition of polycrystalline nitride and oxide superlattice coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 86-87 (1996) 170.
- [13] R.D. Evans, G.L. Doll, W.J. Meng, F. Mei, J.T. Glass, Effects of applied substrate bias during reactive sputter deposition of nanocomposite tantalum carbide/amorphous hydrocarbon thin films, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 5403.
- [14] N. Martin, R. Sanjinés, J. Takadoum, F. Lévy, Enhanced sputtering of titanium oxide, nitride and oxynitride thin films by the reactive gas pulsing technique, *Surf. Coat. Technol.*, 142-144 (2001) 615.
- [15] S. Seeger, R. Mientus, J. Röhrich, E. Strub, W. Bohne, K. Ellmer, Electrical and optical properties of highly (001) textured WS_x films deposited by reactive magnetron sputtering, *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2005) 218.
- [16] A.D. Glew, R. Saha, J.S. Kim, M.A. Cappelli, Ion energy and momentum flux dependence of diamond-like carbon film synthesis in radio frequency discharges, *Surf. Coat. Technol.*, 114 (1999) 224.
- [17] S. Swann, Film thickness distribution in magnetron sputtering, *Vacuum*, 38 (1988) 791.
- [18] T. Iseki, H. Maeda, T. Itoh, Improved wide erosion nickel magnetron sputtering using an eccentrically rotating tilted center magnet, *Vacuum*, 82 (2008) 1162.

- [19] G. Reiss, J. Vancea, H. Hoffmann, Grain-Boundary Resistance in Polycrystalline Metals, *Phys. Rev. Lett.*, 56 (1986) 2100.
- [20] J.E. Mahan, *Physical vapor deposition of thin films*, Wiley, New York, 2000.
- [21] K. Van Aeken, S. Mahieu, D. Depla, The metal flux from a rotating cylindrical magnetron: a Monte Carlo simulation, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41 (2008) 205307.
- [22] A. Besnard, Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, Relations structure – conductivité électrique dans des films de chrome architecturés, Besançon, 2010.
- [23] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, M. D. Ziegler, *SRIM – The Stopping and Range of ions in Matter.*, SRIM Co., ISBN 069654207-1-X, 2008.
- [24] A. Brevet, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, Etude des premiers instants de la croissance de couches minces d'oxydes métalliques par MOCVD : caractérisation de l'interface couche-substrat par des techniques d'analyse de surfaces, Dijon, 2006.
- [25] S. Andrieu, P. Müller, *Les surfaces solides : concepts et méthodes*, CNRS Editions et EDP Sciences, Paris, 2005.
- [26] B. Movchan, Demchishin A.V., Structure and properties of thick condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxides, and zirconium dioxide in vacuum, *Fiz. Metal. Metalloved.*, 28 (1969) 653.
- [27] J.A. Thornton, High rate thick film growth, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 7 (1977) 239.
- [28] M.M. Hawkeye, M.T. Taschuk, M.J. Brett, *Glancing angle deposition of thin films: Engineering the nanoscale*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2014.
- [29] R. El Beainou, R. Salut, L. Robert, J.-M. Cote, V. Potin, N. Martin, Anisotropic conductivity enhancement in inclined W-Cu columnar films, *Mater. Lett.*, 232 (2018) 126.
- [30] S.V. Kesapragada, D. Gall, Two-component nanopillar arrays grown by glancing angle deposition, *Thin Solid Films*, 494 (2006) 234.
- [31] G.D. Dice, M.J. Brett, D. Wang, J.M. Buriak, Fabrication and characterization of an electrically variable, nanospring based interferometer, *Appl. Phys. Lett.*, 90 (2007) 253101.
- [32] H. Fujiwara, Columnar and textural structures in obliquely deposited iron films, *Thin Solid Films*, 163 (1988) 379.
- [33] K. Okamoto, T. Hashimoto, K. Hara, M. Kamiya, H. Fujiwara, Columnar structure and texture of iron films prepared at various pressures, *Thin Solid Films*, 129 (1985) 299.
- [34] D.K. Pandya, A.C. Rastogi, K.L. Chopra, Obliquely deposited amorphous Ge films. I. Growth and structure, *J. Appl. Phys.*, 46 (1975) 2966.
- [35] D. Vick, L.J. Friedrich, S.K. Dew, M.J. Brett, K. Robbie, M. Seto, T. Smy, Self-shadowing and surface diffusion effects in obliquely deposited thin films, *Thin Solid Films*, 339 (1999) 88.
- [36] P. Pedrosa, A. Ferreira, J.-M. Cote, N. Martin, M.A.P. Yazdi, A. Billard, S. Lanceros-Mendez, F. Vaz, Influence of the sputtering pressure on the morphological features and electrical resistivity anisotropy of nanostructured titanium films, *Appl. Surf. Sci.*, 420 (2017) 681.
- [37] K. Kuwahara, S. Shinzato, Resistivity anisotropy of nickel films induced by oblique incidence sputter deposition, *Thin Solid Films*, 164 (1988) 165.
- [38] T. Yuangkaew, P. Jaroenapibal, M. Horprathum, P. Eimchai, N. Triroj, Characterization of tungsten oxide nanorods fabricated by reactive DC magnetron sputtering with GLAD technique, *Mater. Today Proc.*, 5 (2018) 13886.
- [39] B. Wang, H. Qi, H. Wang, Y. Cui, J. Zhao, J. Guo, Y. Cui, Y. Liu, K. Yi, J. Shao, Morphology, structure and optical properties in TiO₂ nanostructured films annealed at various temperatures, *Opt. Mater. Express.*, 5 (2015) 1410.
- [40] S. Wang, G. Xia, X. Fu, H. He, J. Shao, Z. Fan, Preparation and characterization of nanostructured ZrO₂ thin films by glancing angle deposition, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 3352.
- [41] J. Lintymer, N. Martin, J.-M. Chappé, P. Delobelle, J. Takadoum, Nanoindentation of chromium zigzag thin films sputter deposited, *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2005) 269.
- [42] R. Messier, T. Gehrke, C. Frankel, V.C. Venugopal, W. Otaño, A. Lakhtakia, Engineered sculptured nematic thin films, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, 15 (1997) 2148.
- [43] M.A. Summers, K. Tabunshchyk, A. Kovalenko, M.J. Brett, Fabrication of 2D–3D photonic crystal heterostructures by glancing angle deposition, *Photonics Nanostructures - Fundam. Appl.*, 7 (2009) 76.
- [44] K.V. Tabunshchyk, M.M. Hawkeye, A. Kovalenko, M.J. Brett, Three-dimensional simulation of periodically structured thin films with uniaxial symmetry, *J. Phys.D: Appl. Phys.*, 40 (2007) 4936.

- [45] Y. Zhao, D. Ye, G.-C. Wang, T.-M. Lu, Designing nanostructures by glancing angle deposition, *Nanotub. Nanowires*, 5219 (2003) 59.
- [46] S.R. Kennedy, M.J. Brett, Advanced techniques for the fabrication of square spiral photonic crystals by glancing angle deposition, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, 22 (2004) 1184.
- [47] D.-X. Ye, Y.-P. Zhao, G.-R. Yang, Y.-G. Zhao, G.-C. Wang, T.-M. Lu, Manipulating the column tilt angles of nanocolumnar films by glancing-angle deposition, *Nanotechnology*, 13 (2002) 615.
- [48] D.A. Gish, M.A. Summers, M.J. Brett, Morphology of periodic nanostructures for photonic crystals grown by glancing angle deposition, *Photonics Nanostructures - Fundam. Appl.*, 4 (2006) 23.
- [49] Y. He, Y. Zhao, Advanced multi-component nanostructures designed by dynamic shadowing growth, *Nanoscale*, 3 (2011) 2361.
- [50] H. Vankranenburg, C. Lodder, Tailoring growth and local composition by oblique-incidence deposition: a review and new experimental data, *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, 11 (1994) 295.
- [51] H. van Kranenburg, J.C. Lodder, Y. Maeda, L. Toth, T.J.A. Popma, Microstructure of coevaporated CoCr films with perpendicular anisotropy, *IEEE Trans. Magn.*, 26 (1990) 1620.
- [52] A.K. Kar, P. Morrow, X.-T. Tang, T.C. Parker, H. Li, J.-Y. Dai, M. Shima, G.-C. Wang, Epitaxial multilayered Co/Cu ferromagnetic nanocolumns grown by oblique angle deposition, *Nanotechnology*, 18 (2007) 295702.
- [53] Y. He, Z. Zhang, C. Hoffmann, Y. Zhao, Embedding Ag Nanoparticles into MgF₂ Nanorod Arrays, *Adv. Funct. Mater.*, 18 (2008) 1676.
- [54] Y. Watanabe, S. Hyodo, T. Motohiro, T. Hioki, M. Sugiura, S. Noda, Catalytic properties of thin films by simultaneous oblique sputter deposition of two materials from different directions, *Thin Solid Films*, 256 (1995) 68.
- [55] Y. He, J. Wu, Y. Zhao, Designing catalytic nanomotors by dynamic shadowing growth, *Nano Lett.*, 7 (2007) 1369.
- [56] Y. He, B. Yang, K. Yang, C. Brown, R. Ramasamy, H. Wang, C. Lundgren, Y. Zhao, Designing Si-based nanowall arrays by dynamic shadowing growth to tailor the performance of Li-ion battery anodes, *J. Mater. Chem.*, 22 (2012) 8294.
- [57] Y. He, J. Fu, Y. Zhang, Y. Zhao, L. Zhang, A. Xia, J. Cai, Multilayered Si/Ni nanosprings and their magnetic properties, *Small*, 3 (2007) 153.
- [58] C. Zhou, D. Gall, Two-Component Nanorod Arrays by Glancing-Angle Deposition, *Small*, 4 (2008) 1351.
- [59] J.G. Gibbs, Y. Zhao, Self-Organized Multiconstituent Catalytic Nanomotors, *Small*, 6 (2010) 1656.
- [60] P. Pedrosa, A. Ferreira, N. Martin, M. Arab Pour Yazdi, A. Billard, S. Lanceros-Méndez, F. Vaz, Nano-sculptured Janus-like TiAg thin films obliquely deposited by GLAD co-sputtering for temperature sensing, *Nanotechnology*, 29 (2018) 355706.
- [61] A. Ferreira, P. Pedrosa, N. Martin, M.A.P. Yazdi, A. Billard, S. Lanceros-Méndez, F. Vaz, Nanostructured Ti_{1-x}Cu_x thin films with tailored electrical and morphological anisotropy, *Thin Solid Films*, 672 (2019) 47.
- [62] K.D. Harris, D. Vick, M.J. Brett, K. Robbie, Improved microstructures for thermal barrier coatings produced by glancing angle deposition, *MRS Proc.*, 555 (1998) 97.
- [63] B. Mohanty, B.D. Morton, A. Sinan Alagoz, T. Karabacak, M. Zou, Frictional anisotropy of tilted molybdenum nanorods fabricated by glancing angle deposition, *Tribol. Int.*, 80 (2014) 216.
- [64] N. Martin, J. Sauget, T. Nyberg, Anisotropic electrical resistivity during annealing of oriented columnar titanium films, *Mater. Lett.*, 105 (2013) 20.
- [65] C. Song, G.K. Larsen, Y. Zhao, Anisotropic resistivity of tilted silver nanorod arrays: Experiments and modeling, *Appl. Phys. Lett.*, 102 (2013) 233101.
- [66] E. Coffy, G. Dodane, S. Euphrasie, A. Mosset, P. Vairac, N. Martin, H. Baida, J.M. Rampnoux, S. Dilhaire, Anisotropic propagation imaging of elastic waves in oriented columnar thin films, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 50 (2017) 484005.
- [67] R. El Beainou, A. Chargui, P. Pedrosa, A. Mosset, S. Euphrasie, P. Vairac, N. Martin, Electrical resistivity and elastic wave propagation anisotropy in glancing angle deposited tungsten and gold thin films, *Appl. Surf. Sci.*, 475 (2019) 606.
- [68] M. Mansour, A.-S. Keita, B. Gallas, J. Rivory, A. Besnard, N. Martin, Optical anisotropy of tilted columns thin films of chromium deposited at oblique incidence, *Opt. Mater.*, 32 (2010) 1146.

- [69] S. Keitoku, K. Nishioka, Grain structure and magnetic anisotropy of Fe film evaporated obliquely from two sources, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 20 (1981) 1249.
- [70] K. Robbie, Thèse de doctorat, Université de l'Alberta, Glancing angle deposition, Edmonton, 1998.
- [71] M.-S. Wong, M.-F. Lee, C.-L. Chen, C.-H. Huang, Vapor deposited sculptured nano-porous titania films by glancing angle deposition for efficiency enhancement in dye-sensitized solar cells, *Thin Solid Films*, 519 (2010) 1717.
- [72] G.K. Kiema, M.J. Colgan, M.J. Brett, Dye sensitized solar cells incorporating obliquely deposited titanium oxide layers, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, 85 (2005) 321.
- [73] L. González-García, J. Idígoras, A.R. González-Eliphe, A. Barranco, J.A. Anta, Charge collection properties of dye-sensitized solar cells based on 1-dimensional TiO₂ porous nanostructures and ionic-liquid electrolytes, *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, 241 (2012) 58.
- [74] C.W. Tang, Two-layer organic photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.*, 48 (1986) 183.
- [75] N. Li, S.R. Forrest, Tilted bulk heterojunction organic photovoltaic cells grown by oblique angle deposition, *Appl. Phys. Lett.*, 95 (2009) 123309.
- [76] M. Thomas, B.J. Worfolk, D.A. Rider, M.T. Taschuk, J.M. Buriak, M.J. Brett, C60 Fullerene nanocolumns–polythiophene heterojunctions for inverted organic photovoltaic cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3 (2011) 1887.
- [77] M. Thomas, W. Li, Z.S. Bo, M.J. Brett, Inverted photovoltaic cells of nanocolumnar C60 filled with solution processed small molecule 3-Q, *Org. Electron.*, 13 (2012) 2647.
- [78] J.G. Van Dijken, M.D. Fleischauer, M.J. Brett, Controlled nanostructuring of CuPc thin films via glancing angle deposition for idealized organic photovoltaic architectures, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 1013.
- [79] J.G. Van Dijken, M.D. Fleischauer, M.J. Brett, Solvent effects on ZnPc thin films and their role in fabrication of nanostructured organic solar cells, *Org. Electron.*, 12 (2011) 2111.
- [80] N.J. Gerein, M.D. Fleischauer, M.J. Brett, Effect of TiO₂ film porosity and thermal processing on TiO₂–P3HT hybrid materials and photovoltaic device performance, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, 94 (2010) 2343.
- [81] D.A. Rider, R.T. Tucker, B.J. Worfolk, K.M. Krause, A. Lalany, M.J. Brett, J.M. Buriak, K.D. Harris, Indium tin oxide nanopillar electrodes in polymer/fullerene solar cells, *Nanotechnology*, 22 (2011) 085706.
- [82] Y. Zhou, T. Taima, T. Miyadera, T. Yamanari, M. Kitamura, K. Nakatsu, Y. Yoshida, Glancing angle deposition of copper iodide nanocrystals for efficient organic photovoltaics, *Nano Lett.*, 12 (2012) 4146.
- [83] M.D. Gasda, R. Teki, T.-M. Lu, N. Koratkar, G.A. Eisman, D. Gall, Sputter-deposited Pt PEM fuel cell electrodes: Particles vs Layers, *J. Electrochem. Soc.*, 156 (2009) B614.
- [84] W.J. Khudhayer, N.N. Kariuki, X. Wang, D.J. Myers, A.U. Shaikh, T. Karabacak, Oxygen reduction reaction electrocatalytic activity of glancing angle deposited platinum nanorod arrays, *J. Electrochem. Soc.*, 158 (2011) B1029.
- [85] P.G. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, Nanomaterials for rechargeable lithium batteries, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (2008) 2930.
- [86] M.D. Fleischauer, J. Li, M.J. Brett, Columnar thin films for three-dimensional microbatteries, *J. Electrochem. Soc.*, 156 (2009) A33.
- [87] Y. He, B. Yang, K. Yang, C. Brown, R. Ramasamy, H. Wang, C. Lundgren, Y. Zhao, Designing Si-based nanowall arrays by dynamic shadowing growth to tailor the performance of Li-ion battery anodes, *J. Mater. Chem.*, 22 (2012) 8294.
- [88] M. Au, Y. He, Y. Zhao, H. Ghassemi, R.S. Yassar, B. Garcia-Diaz, T. Adams, Silicon and silicon–copper composite nanorods for anodes of Li-ion rechargeable batteries, *J. Power Sources*, 196 (2011) 9640.
- [89] P.R. Abel, A.M. Chockla, Y.-M. Lin, V.C. Holmberg, J.T. Harris, B.A. Korgel, A. Heller, C.B. Mullins, Nanostructured Si(1-x) Ge_x for tunable thin film lithium-ion battery anodes, *ACS Nano.*, 7 (2013) 2249.
- [90] Y.-M. Lin, P.R. Abel, D.W. Flaherty, J. Wu, K.J. Stevenson, A. Heller, C.B. Mullins, Morphology dependence of the lithium storage capability and rate performance of amorphous TiO₂ electrodes, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 2585.
- [91] S.P. Berglund, D.W. Flaherty, N.T. Hahn, A.J. Bard, C.B. Mullins, Photoelectrochemical oxidation of water using nanostructured BiVO₄ films, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 3794.
- [92] N.T. Hahn, H. Ye, D.W. Flaherty, A.J. Bard, C.B. Mullins, Reactive ballistic deposition of α -Fe₂O₃ thin films for photoelectrochemical water oxidation, *ACS Nano.*, 4 (2010) 1977.

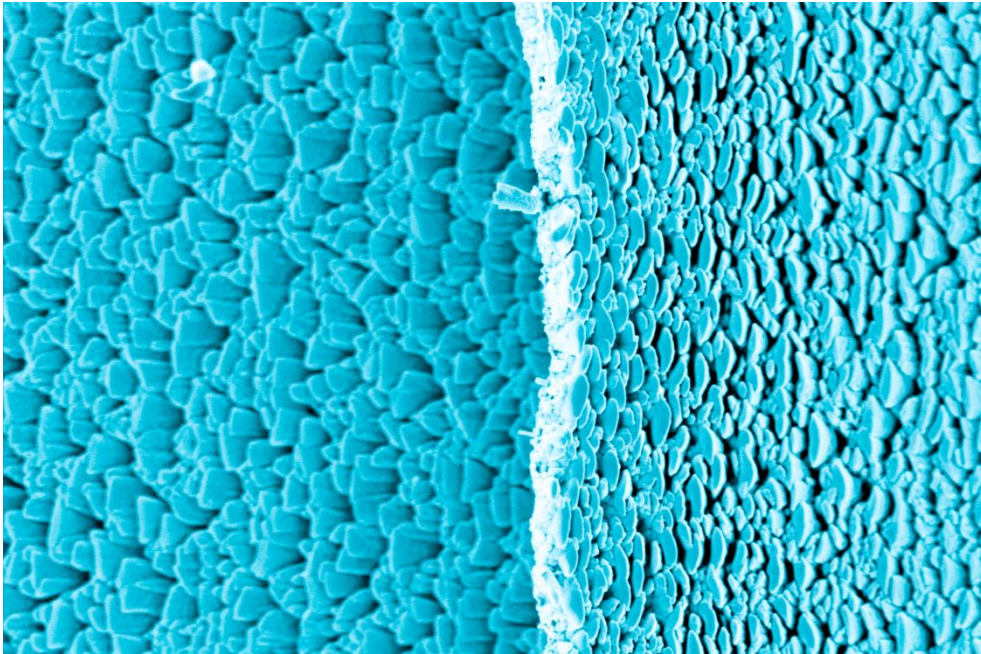
- [93] H.X. Dang, N.T. Hahn, H.S. Park, A.J. Bard, C.B. Mullins, Nanostructured Ta₃N₅ films as visible-light active photoanodes for water oxidation, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 19225.
- [94] A. Wolcott, W.A. Smith, T.R. Kuykendall, Y. Zhao, J.Z. Zhang, Photoelectrochemical study of nanostructured ZnO thin films for hydrogen generation from water splitting, *Adv. Funct. Mater.*, 19 (2009) 1849.
- [95] W.D. Chemelewski, N.T. Hahn, C.B. Mullins, Effect of Si doping and porosity on hematite's (α -Fe₂O₃) photoelectrochemical water oxidation performance, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 5255.
- [96] J.J. Steele, G.A. Fitzpatrick, M.J. Brett, Capacitive humidity sensors with high sensitivity and subsecond response times, *IEEE Sens. J.*, 7 (2007) 955.
- [97] J.J. Steele, J.P. Gospodyn, J.C. Sit, M.J. Brett, Impact of morphology on high-speed humidity sensor performance, *IEEE Sens. J.*, 6 (2006) 24.
- [98] J.J. Steele, M.T. Taschuk, M.J. Brett, Response time of nanostructured relative humidity sensors, *Sens. Actuators B Chem.*, 140 (2009) 610.
- [99] S. Hwang, H. Kwon, S. Chhajed, J.W. Byon, J.M. Baik, J. Im, S.H. Oh, H.W. Jang, S.J. Yoon, J.K. Kim, A near single crystalline TiO₂ nanohelix array: Enhanced gas sensing performance and its application as a monolithically integrated electronic nose, *The Analyst.*, 138 (2013) 443.
- [100] N.A. Beckers, M.T. Taschuk, M.J. Brett, Selective room temperature nanostructured thin film alcohol sensor as a virtual sensor array, *Sens. Actuators B Chem.*, 176 (2013) 1096.
- [101] X. Xu, M. Arab Pour Yazdi, J.-B. Sanchez, A. Billard, F. Berger, N. Martin, Exploiting the dodecane and ozone sensing capabilities of nanostructured tungsten oxide films, *Sens. Actuators B Chem.*, 266 (2018) 773.
- [102] F. Maudet, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, Elaboration de nouveaux traitements optiques hautes performances grâce à l'utilisation de la croissance à incidence rasante du visible au proche infrarouge (200 - 2000m) : basse réflectivité, Poitiers, 2018.
- [103] Q. Wu, Circular polarization filters made of chiral sculptured thin films: Experimental and simulation results, *Opt. Eng.*, 39 (2000) 1863.
- [104] V. Leontyev, N.G. Wakefield, K. Tabunshchik, J.C. Sit, M.J. Brett, A. Kovalenko, Selective transmittance of linearly polarized light in thin films rationally designed by FDTD and FDFD theories and fabricated by glancing angle deposition, *J. Appl. Phys.*, 104 (2008) 104302.
- [105] A.C. van Popta, K.R. van Popta, J.C. Sit, M.J. Brett, Sidelobe suppression in chiral optical filters by apodization of the local form birefringence, *J. Opt. Soc. Am. A*, 24 (2007) 3140.
- [106] K.D. Harris, A.C. van Popta, J.C. Sit, D.J. Broer, M.J. Brett, A birefringent and transparent electrical conductor, *Adv. Funct. Mater.*, 18 (2008) 2147.
- [107] S.R. Kennedy, M.J. Brett, Porous broadband antireflection coating by glancing angle deposition, *Appl. Opt.*, 42 (2003) 4573.
- [108] J.-Q. Xi, M.F. Schubert, J.K. Kim, E.F. Schubert, M. Chen, S.-Y. Lin, W. Liu, J.A. Smart, Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection, *Nat. Photonics.*, 1 (2007) 176.
- [109] K. Kaminska, T. Brown, G. Beydaghyan, K. Robbie, Vacuum evaporated porous silicon photonic interference filters, *Appl. Opt.*, 42 (2003) 4212.
- [110] M.M. Hawkeye, M.J. Brett, Narrow bandpass optical filters fabricated with one-dimensionally periodic inhomogeneous thin films, *J. Appl. Phys.*, 100 (2006) 044322.
- [111] X. Yan, F.W. Mont, D.J. Poxson, J. Cho, E.F. Schubert, M.-H. Kim, C. Sone, Electrically conductive thin-film color filters made of single-material indium-tin-oxide, *J. Appl. Phys.*, 109 (2011) 103113.
- [112] P. Hajireza, K. Krause, M. Brett, R. Zemp, Glancing angle deposited nanostructured film Fabry-Perot etalons for optical detection of ultrasound, *Opt. Express.*, 21 (2013) 6391.
- [113] K.D. Harris, D. Vick, E.J. Gonzalez, T. Smy, K. Robbie, M.J. Brett, Porous thin films for thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 138 (2001) 185.
- [114] S.R. Kennedy, M.J. Brett, O. Toader, S. John, Fabrication of tetragonal square spiral photonic crystals, *Nano Lett.*, 2 (2002) 59.
- [115] O. Albrecht, R. Zierold, C. Patzig, J. Bachmann, C. Sturm, B. Rheinländer, M. Grundmann, D. Görlitz, B. Rauschenbach, K. Nielsch, Tubular magnetic nanostructures based on glancing angle deposited templates and atomic layer deposition, *Phys. Status Solidi B*, 247 (2010) 1365.

- [116] L.W. Bezuidenhout, N. Nazemifard, A.B. Jemere, D. J. Harrison, M. J. Brett, Microchannels filled with diverse micro- and nanostructures fabricated by glancing angle deposition, *Lab on a chip*, 11 (2011) 1671.
- [117] D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005, CRC Press, FL, BOCA Raton, 2005.
- [118] S.D. Sartale, C.D. Lokhande, Growth of copper sulphide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method, *Mater. Chem. Phys.*, 65 (2000) 63.
- [119] S. Lindroos, A. Arnold, M. Leskelä, Growth of CuS thin films by the successive ionic layer adsorption and reaction method, *Appl. Surf. Sci.*, 158 (2000) 75.
- [120] I. Grozdanov, M. Najdoski, Optical and electrical properties of copper sulfide films of variable composition, *J. Solid State Chem.*, 114 (1995) 469.
- [121] O. Savadogo, Chemically and electrochemically deposited thin films for solar energy materials, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, 52 (1998) 361.
- [122] Z. Abdullaeva, E. Omurzak, T. Mashimo, Synthesis of copper sulfide nanoparticles by pulsed plasma in liquid method, *Inter. J. Chem. Mol. Ing.*, 7 (2013) 4.
- [123] M.T.S. Nair, P.K. Nair, SnS-Cu_xS thin film combination: A desirable solar control coating for architectural and automobile glazings, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 24 (1991) 450.
- [124] I. Grozdanov, Electroconductive copper selenide films on transparent polyester sheets, *Synth. Met.*, 63 (1994) 213.
- [125] X. Feng, Y. Li, H. Liu, Y. Li, S. Cui, N. Wang, L. Jiang, X. Liu, M. Yuan, Controlled growth and field emission properties of CuS nanowalls, *Nanotechnology*, 18 (2007) 145706.
- [126] A.A. Sagade, R. Sharma, Copper sulphide (Cu_xS) as an ammonia gas sensor working at room temperature, *Sens. Actuators B Chem.*, 133 (2008) 135.
- [127] P.K. Nair, M.T.S. Nair, A. Fernandez, M. Ocampo, Prospects of chemically deposited metal chalcogenide thin films for solar control applications, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 22 (1989) 829.
- [128] X.-P. Shen, H. Zhao, H.-Q. Shu, H. Zhou, A.-H. Yuan, Self-assembly of CuS nanoflakes into flower-like microspheres: Synthesis and characterization, *J. Phys. Chem. Solids*, 70 (2009) 422.
- [129] M.J. O'Keefe, J.T. Grant, J.S. Solomon, Magnetron sputter deposition of A-15 and bcc crystal structure tungsten thin films, *J. Electron. Mater.*, 24 (1995) 961.
- [130] I. Djerdj, A.M. Tonejc, A. Tonejc, N. Radić, XRD line profile analysis of tungsten thin films, *Vacuum*, 80 (2005) 151.
- [131] A. Cros, R. Pierrisnard, F. Pierre, J.M. Layet, F. Meyer, Low-temperature reaction in tungsten layers deposited on Si (100) substrates, *Appl. Phys. Lett.*, 55 (1989) 226.
- [132] S.M. Rossnagel, I.C. Noyan, C. Cabral, Phase transformation of thin sputter-deposited tungsten films at room temperature, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, 20 (2002) 2047.
- [133] M. Itoh, The origin of stress in sputter-deposited tungsten films for x-ray masks, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, 9 (1991) 149.
- [134] I.A. Weerasekera, S.I. Shah, D.V. Baxter, K.M. Unruh, Structure and stability of sputter deposited beta-tungsten thin films, *Appl. Phys. Lett.*, 64 (1994) 3231.
- [135] N. Radić, A. Tonejc, J. Ivkov, P. Dubček, S. Bernstorff, Z. Medunić, Sputter-deposited amorphous-like tungsten, *Surf. Coat. Technol.*, 180–181 (2004) 66.
- [136] L.C. Agudelo-Morimitsu, J. De La Roche, A. Ruden, D. Escobar, E. Restrepo-Parra, Effect of substrate temperature on the mechanical and tribological properties of W/WC produced by DC magnetron sputtering, *Ceram. Int.* 40 (2014) 7037.
- [137] B. Gržeta, N. Radić, D. Gracin, T. Došlić, T. Car, Crystallization of Cu₅₀W₅₀ and Cu₆₆W₃₄ amorphous alloys, *J. Non-Cryst. Solids*, 170 (1994) 101.
- [138] M. Nastasi, F.W. Saris, L.S. Hung, J.W. Mayer, Stability of amorphous Cu/Ta and Cu/W alloys, *J. Appl. Phys.*, 58 (1985) 3052.
- [139] E. Gaffet, C. Louison, M. Harmelin, F. Faudot, Metastable phase transformations induced by ball-milling in the Cu W system, *Mater. Sci. Eng. A*, 134 (1991) 1380.
- [140] A. Elsayed, W. Li, O.A. El Kady, W.M. Daoush, E.A. Olevsky, R.M. German, Experimental investigations on the synthesis of W–Cu nanocomposite through spark plasma sintering, *J. Alloys Compd.*, 639 (2015) 373.
- [141] W.T. Qiu, Y. Pang, Z. Xiao, Z. Li, Preparation of W-Cu alloy with high density and ultrafine grains by mechanical alloying and high pressure sintering, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 61 (2016) 91.

- [142] X. Zhang, J.A. Beach, M. Wang, P. Bellon, R.S. Averback, Precipitation kinetics of dilute Cu-W alloys during low-temperature ion irradiation, *Acta Mater.*, 120 (2016) 46.
- [143] A.G. Dirks, J.J. van den Broek, Metastable solid solutions in vapor deposited Cu–Cr, Cu–Mo, and Cu–W thin films, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films.*, 3 (1985) 2618.
- [144] R.-F. Zhang, Z.-C. Li, B.-X. Liu, Metastable phase formed in immiscible Cu–W multilayers by ion mixing, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42 (2003) 7009.
- [145] H.F. Rizzo, T.B. Massalski, M. Nastasi, Metastable crystalline and amorphous structures formed in the Cu-W system by vapor deposition, *Metall. Trans. A.*, 24 (1993) 1027.
- [146] L. Zhou, M. Wang, K. Peng, J. Zhu, Z. Fu, Z. Li, Structure characteristic and its evolution of Cu-W films prepared by dual-target magnetron sputtering deposition, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.*, 22 (2012) 2700.
- [147] E. Ma, Alloys created between immiscible elements, *Prog. Mater. Sci.*, 50 (2005) 413.
- [148] K. Chang, D. Music, M. to Baben, D. Lange, H. Bolvardi, J.M. Schneider, Modeling of metastable phase formation diagrams for sputtered thin films, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 17 (2016) 210.
- [149] T. Xie, L. Fu, W. Qin, J. Zhu, W. Yang, D. Li, L. Zhou, Self-assembled metal nano-multilayered film prepared by co-sputtering method, *Appl. Surf. Sci.*, 435 (2018) 16.
- [150] J.T. Zhao, J.Y. Zhang, Z.Q. Hou, K. Wu, X.B. Feng, G. Liu, J. Sun, The W alloying effect on thermal stability and hardening of nanostructured Cu–W alloyed thin films, *Nanotechnology*, 29 (2018) 195705.
- [151] D. Gu, Y. Shen, Effects of processing parameters on consolidation and microstructure of W–Cu components by DMLS, *J. Alloys Compd.*, 473 (2009) 107.
- [152] A. Herrmann, H. Greuner, M. Balden, H. Bolt, Design and evaluation of an optimized W/Cu interlayer for W monoblock components, *Fusion Eng. Des.*, 86 (2011) 27.
- [153] A. Caillard, Thèse de Doctorat, Université d’Orléans, Elaboration d’électrodes de piles a combustible par plasma, Orléans, 2006.
- [154] H. L. Bay, J. Bohdanský, W. O. Hofer, J. Roth, Angular distribution and differential sputtering yields for low-energy light-ion irradiation of polycrystalline nickel and tungsten, *Appl. Phys.*, 21 (1980) 327.

Chapitre 2

Dispositifs expérimentaux et outils de caractérisation



« Une vague s'échoue sur une plage de galets »

Dispositifs expérimentaux et outils de caractérisation

1. Dispositif expérimental de dépôt de films minces	33
1.1. Appareillage DC	33
1.2. Distribution angulaire	35
2. Paramètres expérimentaux	36
3. Caractérisation structurale et composition élémentaire	38
3.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	39
3.2. Faisceau d'Ions Focalisés (FIB)	41
4. Microscopie Electronique en Transmission (MET)	42
4.1. Préparation lame mince pour observation MET en vue plane	42
4.2. Principe de fonctionnement	42
4.3. Analyse dispersive en énergie (EDX)	44
5. Spectroscopie de fluorescence X (FRX)	44
6. Diffraction des rayons X (DRX)	45
7. Résistivité électrique	46
8. Anisotropie électrique	48
9. Gravure chimique humide	49
10. Conclusion	51

Dispositifs expérimentaux et outils de caractérisation

Ce chapitre se concentre sur les techniques et les détails expérimentaux mis en œuvre au cours de ces travaux de thèse. Deux types de substrats (possédant tous deux la même géométrie $15 \times 25 \text{ mm}^2$) ont été utilisés pour différents types de caractérisation. Les substrats sous forme de lames de verre sont utilisés pour les mesures de résistivité et d'anisotropie électrique. Ils permettent de s'affranchir de la contribution de conduction du substrat. Les substrats de silicium, provenant d'un wafer monocristallin (100), sont utilisés pour toutes les autres techniques de caractérisation.

1. Dispositif expérimental de dépôt de films minces

1.1. Appareillage DC

Les films de W et de W-Cu ont été réalisés avec un plasma d'argon par pulvérisation cathodique magnétron en courant continu. Les substrats sont reliés à la masse et les deux cibles W et Cu sont reliées à des cathodes. Les deux cibles et le porte-substrat sont fixés dans le même plan dans le but d'avoir l'angle d'incidence du flux de tungstène égal à celui de cuivre, soit 80° (Fig. 2.1). Des études ont été réalisées précédemment sur la géométrie de l'enceinte. Ces études ont montré que des films de structures colonnaires sont obtenus pour un angle d'inclinaison du porte substrat de 80° .

La cible de cuivre est placée à une distance $d_{\text{Cu-S}} = 95 \text{ mm}$ du substrat tandis que la cible de tungstène est placée à $d_{\text{W-S}} = 65 \text{ mm}$. La cible de Cu a été placée à une distance plus grande puisque le rendement de pulvérisation des atomes de W est plus faible que celui du Cu.[1].

Les deux cibles métalliques sont focalisées sur le centre du substrat et ont un diamètre de 51 mm (2 pouces), une épaisseur de 6 mm et 99,9 % w. de pureté.

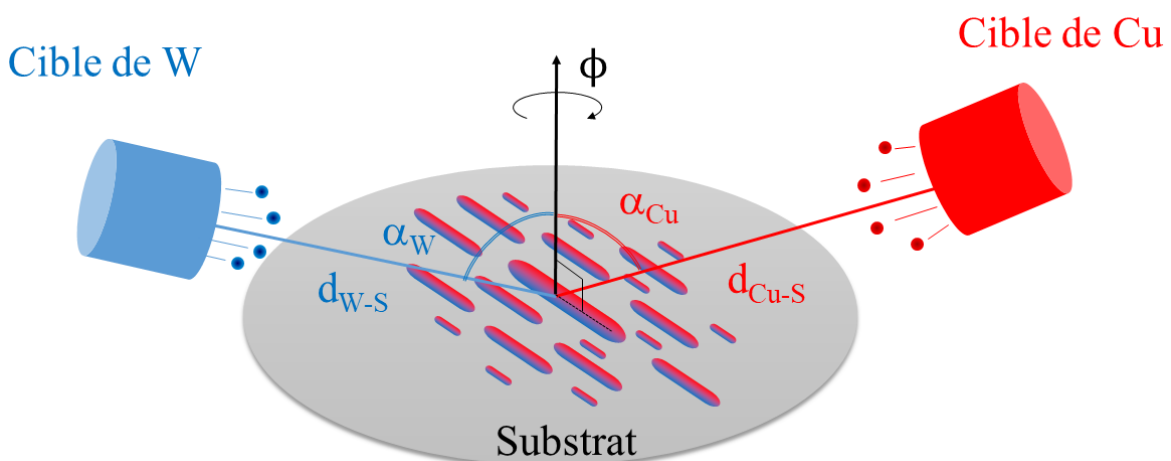


Figure 2.1. Schéma de principe de la pulvérisation cathodique avec deux cibles opposées.

L'enceinte de dépôt est de 40 L de volume et contient les deux cibles et le porte-substrat. Deux caches mobiles s'interposent entre les deux cibles et le substrat. Elle est thermostatée à une température de 313 K par des fils thermorésistifs afin de rendre sa température homogène et indépendante des fluctuations de la température extérieure.

Un groupe de pompage composé d'une pompe à palettes et d'une pompe turbo-moléculaire permet d'atteindre une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-8} mbar. Un sas permettant d'introduire les substrats, comporte une vanne pour l'isoler de l'enceinte, et une vanne microfuite pour le remettre à la pression atmosphérique. Le sas est relié à une pompe à palettes conduisant à un vide de 10^{-3} mbar. L'injection de l'argon dans l'enceinte permet de travailler à une pression de 10^{-3} à quelques 10^{-2} mbar. L'appareillage comprend aussi deux alimentations DC pour produire deux plasmas, un contrôleur de débit des gaz, trois débitmètres de gaz (Ar, O₂ et N₂), deux jauges de pression, et le poste de contrôle du groupe de pompage de l'enceinte.

Le montage opératoire des films architecturés est composé d'un système de rotation α manuel et d'un système de rotation ϕ motorisé et programmable. Les rotations α et ϕ sont contrôlées depuis l'extérieur de l'enceinte. Elles peuvent donc être modifiées en cours de dépôt. La figure 2.2 rappelle le schéma de l'enceinte de pulvérisation.

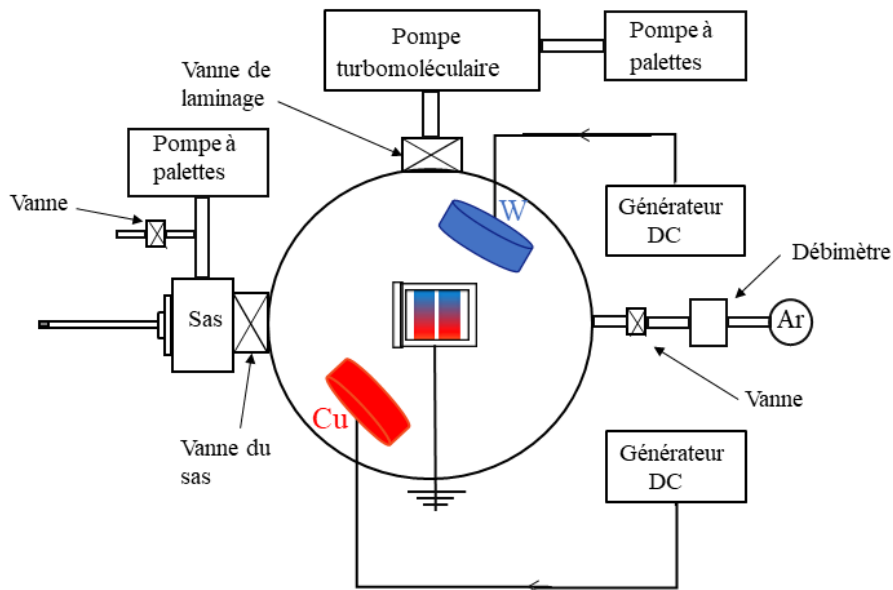


Figure 2.2. Schéma de l'enceinte de pulvérisation cathodique.

Tous les dépôts sont réalisés à température ambiante et en inclinant le porte-substrat de 80° avec $\phi = 0 \text{ rev.h}^{-1}$.

La tension aux bornes de la cible de W et celle de la cible de Cu varient durant la pulvérisation des deux matériaux (W et Cu). Cela peut être relié à la contamination mutuelle des deux cibles. De ce fait, pour certaines expériences, un écran est ajouté entre les cibles, à une distance h de 25 mm de la surface du substrat, afin d'éviter la contamination mutuelle entre les deux plasmas, comme le montre la figure 2.3.

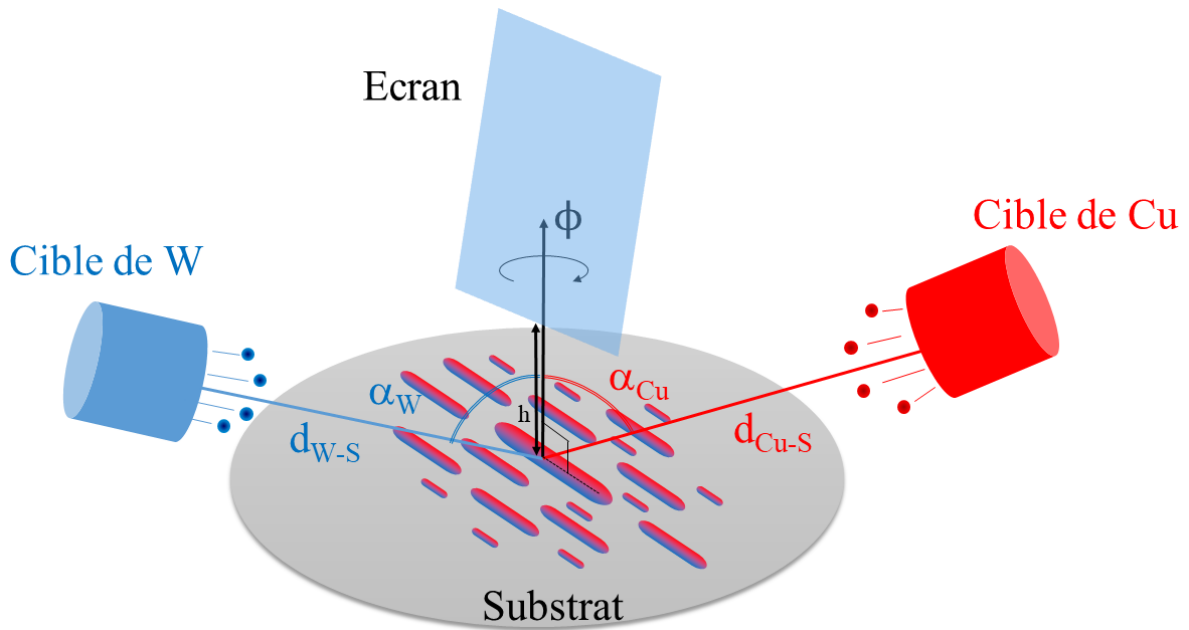


Figure 2.3. Schéma de principe de co-pulvérisation cathodique en ajoutant un écran.

1.2. Distribution angulaire

La distribution angulaire Θ des flux de particules est influencée par l'angle d'inclinaison du substrat α . En effet, dans le cas où le porte-substrat n'est pas incliné ($\alpha = 0^\circ$), le substrat est parallèle à la cible. Le film croît dans l'axe de symétrie de la zone d'érosion de la cible. Il existe donc une symétrie de la zone d'érosion sur toute la surface du substrat (Fig. 2.4 a). Tandis que, lors de l'inclinaison du porte-substrat ($\alpha \neq 0^\circ$) (Fig. 2.4 b)), cette symétrie de la zone d'érosion est perdue. Ainsi, la distribution angulaire varie en fonction de l'angle azimutal φ du substrat. Ce dernier étant incliné couvre l'extrémité de la zone d'érosion la plus proche du substrat. Les particules de cette zone n'arrivent pas à la surface du substrat. La croissance du film est associée alors aux particules qui sortent de l'extrémité de la zone d'érosion de la cible (rayon extérieur de la zone d'érosion).

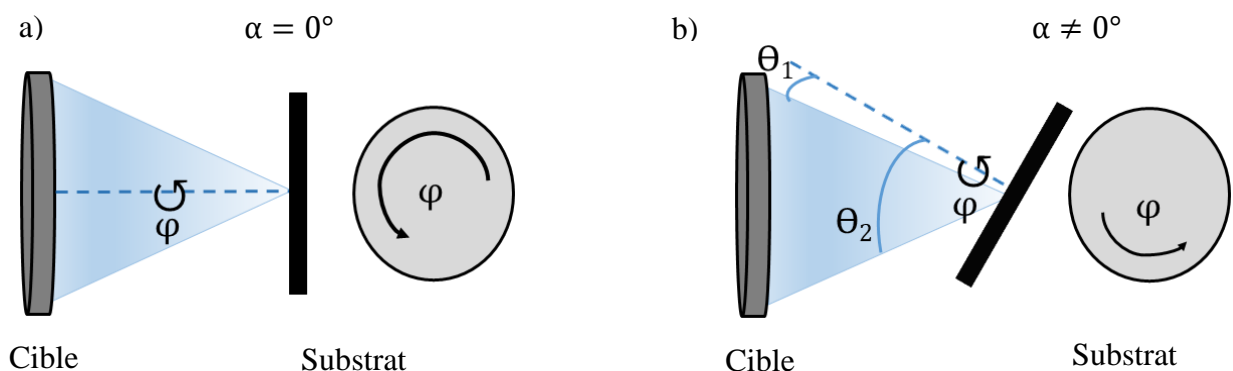


Figure 2.4. Variation de la distribution angulaire des particules pulvérisées en fonction de l'angle azimutal φ du substrat, a) pour $\alpha = 0^\circ$ et b) pour $\alpha \neq 0^\circ$.

La distance entre la cible et le substrat influe aussi la distribution angulaire Θ des particules. Etant donné que la zone d'érosion mesurée des cibles de Cu et de W est de $r_{Cu} = r_W = 13 \text{ mm}$ (Fig. 2.5), l'angle d'incidence Θ_{Cu} des particules du Cu est égal à :

$$\tan(\Theta_{Cu}) = \frac{r_{Cu}}{d_{Cu-s}} = \frac{13}{95} \quad (2.1)$$

$$\Theta_{Cu} = \alpha_{Cu} - \frac{r_{Cu}}{d_{Cu-s}} = 80 - \frac{13}{95} = 72^\circ \quad (2.2)$$

De même pour le W :

$$\tan(\Theta_W) = \frac{r_W}{d_{W-s}} = \frac{13}{65} \quad (2.3)$$

$$\Theta_W = \alpha_W - \frac{r_W}{d_{W-s}} = 80 - \frac{13}{65} = 69^\circ \quad (2.4)$$

Θ_W est l'angle d'incidence des particules de W.

$$\alpha_{Cu} = \alpha_W = 80^\circ.$$

$r_{Cu} = r_W$ est le rayon de la zone d'érosion des cibles.

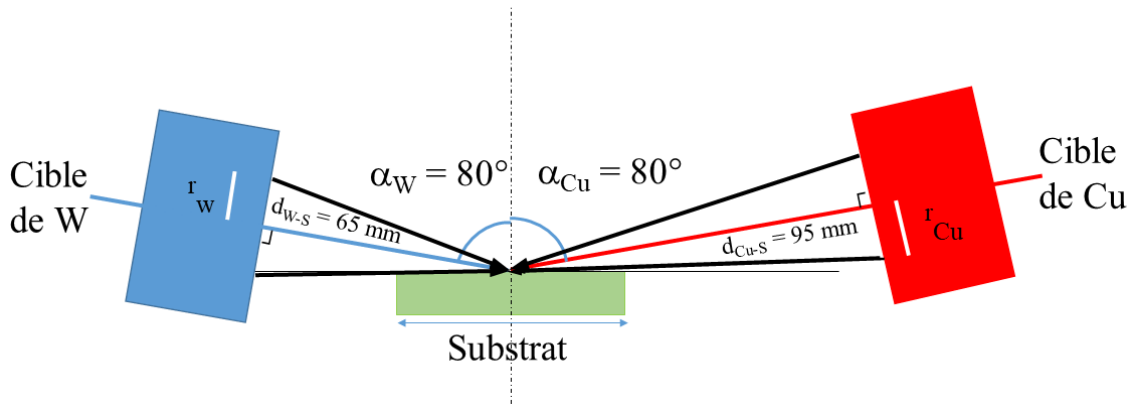


Figure 2.5. Représentation schématique de la géométrie du système.

2. Paramètres expérimentaux

Différentes séries de films de W et de W-Cu ont été réalisées en variant divers paramètres expérimentaux : la pression de travail, les épaisseurs ainsi que les intensités du courant des cibles I_W et I_{Cu} . Ces paramètres jouent un rôle important sur la forme des colonnes, les angles des colonnes, et la composition élémentaire des films de W-Cu.

Pour les films de W :

Quatre séries de films de W ont été réalisées. La première série a été obtenue en fixant l'intensité du courant de la cible de W à 140 mA et en changeant la pression de 2,5 jusqu'à 15×10^{-3} mbar. L'épaisseur des films est de l'ordre de 400 nm.

Dans les trois autres séries, l'intensité du courant est aussi fixée à 140 mA tandis que l'épaisseur change de 50 nm jusqu'à 1000 nm. Pour chacune de ces trois séries, une pression de pulvérisation différente a été utilisée. La pression de pulvérisation est reliée à d'autres caractéristiques du procédé. Pour chaque pression de pulvérisation, la vitesse de pompage change également. Elle est calculée en divisant le débit d'argon par la pression de pulvérisation. La vitesse de dépôt est calculée en divisant l'épaisseur des films par le temps de dépôt. Le [tableau 2.1](#) rappelle les caractéristiques des séries de films de W réalisées.

W	Pression ($\times 10^{-3}$ mbar)	Intensité du courant (mA)	Tension (V)	Épaisseur (nm)	Vitesse de dépôt (nm.h^{-1})	Vitesse de pompage (L.s^{-1})	Ecran
Série 1	2,5 → 15	$I_W=140$	226 → 347	400 ± 50	430 → 992	10 → 34	sans
Série 2	2,5	$I_W=140$	349	50 → 1000	488 → 547	10	sans
Série 3	4	$I_W=140$	285	50 → 1000	390 → 503	25	sans
Série 4	15	$I_W=140$	259	50 → 1000	750 → 908	13	sans

Tableau 2.1 Caractéristiques des séries de films de W réalisées.

Pour les films W-Cu :

Huit séries de films de W-Cu ont été réalisées.

La première série est obtenue en fixant la pression de pulvérisation, l'épaisseur et en changeant systématiquement et inversement les intensités du courant des deux cibles (I_W et I_{Cu} , respectivement) de 50 à 140 mA.

La deuxième série comporte les mêmes paramètres expérimentaux que la première mais à une pression de pulvérisation plus élevée de 10×10^{-3} mbar.

La troisième série, est semblable à la deuxième série mais en ajoutant durant le dépôt un écran en face du substrat et entre les deux cibles.

La quatrième série a été réalisée avec les mêmes paramètres expérimentaux que la première série mais en ajoutant durant le dépôt un écran en face du substrat et entre les deux cibles.

La cinquième série été obtenue en fixant l'intensité du courant de la cible de W à 140 mA et celle du Cu à 40 mA, et en changeant la pression de pulvérisation de 2,5 jusqu'à 15×10^{-3} mbar. L'épaisseur des films était de l'ordre de 400 nm.

Dans les trois autres séries qui suivent, l'épaisseur varie de 50 à 1000 nm tandis que l'intensité du courant a été fixée à 140 mA pour la cible de W et à 40 mA pour la cible de Cu. De plus, chacune de

ces 3 séries a été obtenue en utilisant une pression de pulvérisation différente. Le [tableau 2.2](#) rappelle les paramètres expérimentaux et quelques caractéristiques des séries de films de W-Cu réalisées.

W-Cu	Pression ($\times 10^{-3}$ mbar)	Intensité du courant (mA)	Tension (V)	Épaisseur (nm)	Vitesse de dépôt (nm.h ⁻¹)	Vitesse de pompage (L.s ⁻¹)	Ecran
Série 1	4	I _W =50 → 140 I _{Cu} =140 → 50	U _W =334 U _{Cu} =379	400 ± 50	267 → 471	25	sans
Série 2	10	I _W =50 → 140 I _{Cu} =140 → 50	U _W =248 U _{Cu} =283	400 ± 50	351 → 545	25	sans
Série 3	10	I _W =50 → 140 I _{Cu} =140 → 50	U _W =235 U _{Cu} =258	400 ± 50	233 → 553	25	avec
Série 4	4	I _W =50 → 140 I _{Cu} =140 → 50	U _W =276 U _{Cu} =253	400 ± 50	235 → 456	25	avec
Série 5	2,5 → 15	I _W =140 I _{Cu} =40	U _W =306 U _{Cu} =314	400 ± 50	651 → 1171	10 → 32	sans
Série 6	2,5	I _W =140 I _{Cu} =40	U _W =361 U _{Cu} =393	50 → 1000	806 → 595	11	sans
Série 7	4	I _W =140 I _{Cu} =40	U _W =277 U _{Cu} =302	50 → 1000	624 → 504	24	sans
Série 8	15	I _W =140 I _{Cu} =40	U _W =247 U _{Cu} =252	50 → 1000	1020 → 837	13	sans

Tableau 2.2 Caractéristiques des séries de films de W-Cu réalisées

3. Caractérisation structurale et composition élémentaire

Le microscope électronique à balayage (MEB) a été un outil essentiel durant cette thèse pour l'observation de la morphologie des films de W et de W-Cu. Le microscope « Dual Beam SEM/FIB FEI Helios Nanolab 600i » a été utilisé ([Fig. 2.6](#)). Comme son nom l'indique, cet équipement est constitué d'une colonne MEB classique et d'une colonne FIB. La colonne MEB est principalement utilisée pour imager alors que la colonne FIB est utilisée pour usiner (gravure profonde, extraction et amincissement de la lame) et pour réaliser des dépôts (platine, carbone, etc.). L'appareil est équipé d'un système de pompes à vide afin d'obtenir un vide secondaire dans la chambre et de placer les deux colonnes sous ultravide.

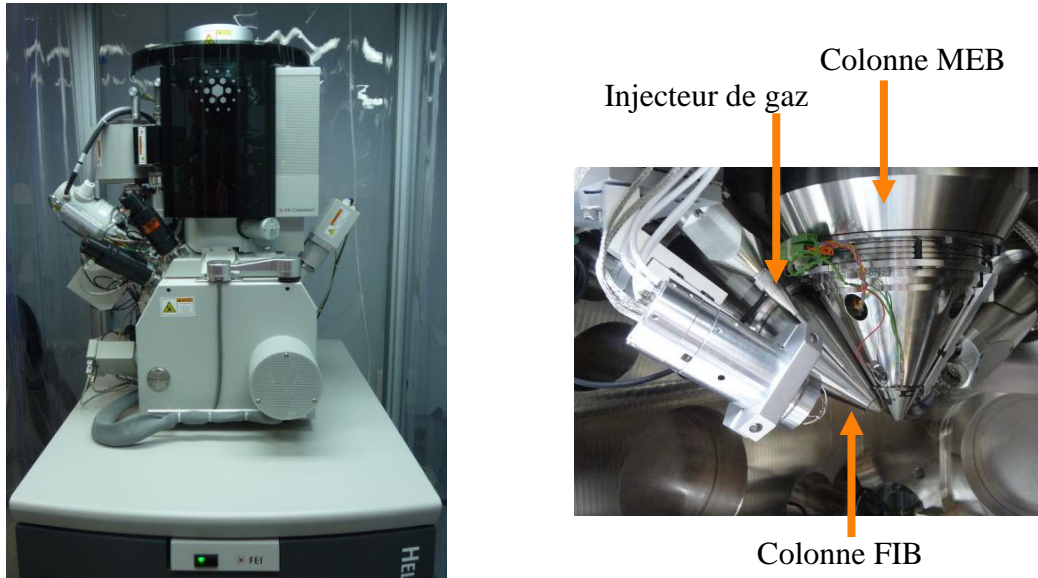


Figure 2.6. Photos du microscope « Dual Beam SEM/FIB FEI Helios Nanolab 600i » utilisé.

3.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage est composé :

- d'un canon à électrons de type Schottky,
- d'une colonne électronique qui est constituée de la source d'électrons, de lentilles électromagnétiques et d'un détecteur d'électrons « inLens »,
- d'une platine porte-objet 5 axes permettant de déplacer l'échantillon et de l'incliner jusqu'à 52°,
- de détecteurs permettant de détecter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon.

3.1.1. Principe de fonctionnement

Les électrons de la colonne MEB frappent la surface de l'échantillon et produisent de nombreuses interactions qui génèrent différentes sortes de particules : rayons X, électrons rétrodiffusés ou encore électrons secondaires. Ces derniers sont alors accélérés vers un détecteur qui a pour rôle d'amplifier le signal électrique reçu. Un jeu de bobines de déflection permet de déplacer le faisceau et donc de balayer la surface de l'échantillon.

Le microscope « Dual Beam FEI Helios 600i » comporte cinq détecteurs. Les détecteurs les plus utilisés au cours de ces travaux de thèse étaient le TLD (Elstar in-Lens detector SE) pour les électrons secondaires à haute résolution, et le CBS (High contrast BSE detector) pour les électrons rétrodiffusés.

Les électrons secondaires sont les électrons issus d'un atome ionisé par les électrons incidents à la surface de l'échantillon (Fig. 2.7). Le nombre d'électrons détectés dépend de la surface de l'échantillon. La topographie de la surface est reconstituée en balayant le faisceau et en détectant la variation du nombre d'électrons secondaires diffusés. Le relief de l'échantillon est alors strictement

lié à la production d'électrons secondaires qui proviennent d'une profondeur inférieure ou égale à 10 nm.

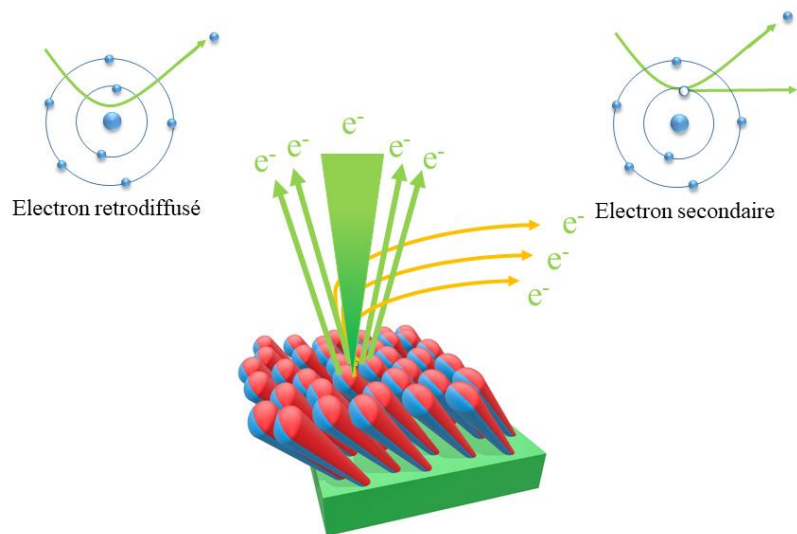


Figure 2.7. Représentation schématique de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec le film déposé.

Les électrons rétrodiffusés sont les électrons qui sont entrés en collision avec des noyaux des atomes et sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine à une faible perte d'énergie près (Fig. 2.7). Le détecteur d'électrons rétrodiffusés (CBS) est utilisé pour différencier les éléments de numéro atomique différent dans un même échantillon. Le contraste s'obtient en fonction du numéro atomique moyen. Ainsi, un élément lourd (W) donne un signal intense et apparaît plus clair alors qu'un élément léger (Cu) donne un signal faible et apparaît donc plus sombre.

Pour l'observation des échantillons issus de ce travail, la tension d'accélération des électrons est de 2 kV et 5 kV afin d'avoir une faible profondeur de pénétration. Le courant utilisé est de 43 pA. La résolution du MEB est de quelques nm. Un grossissement de $\times 50\,000$ est utilisé pour tous les échantillons observés sur la tranche. Un grossissement de $\times 35\,000$ est utilisé pour les observations de la surface. Les observations sur la tranche ont été réalisées en face, du côté du flux de W ainsi que du côté opposé (cf. Chap. 3). L'observation sur la tranche en face permet de mesurer les angles des colonnes, le diamètre des colonnes, et l'épaisseur des dépôts. Les observations sur la tranche des deux différents côtés permettent de visualiser l'organisation des colonnes en fonction de la direction incidente du flux de particules. L'observation de la surface permet de visualiser la forme des colonnes en fonction de la variation des différents paramètres expérimentaux. Pour certains échantillons préparés à une pression de $2,5 \times 10^{-3}$ mbar et jusqu'à 6×10^{-3} mbar, les mesures des largeurs parallèles ($d_{//}$) et des largeurs perpendiculaires (d_{\perp}) ont été effectuées en orientant les échantillons de -90° et en les inclinant de 35° à 45° (cf. Fig. 3.7 et Fig. 4.11).

De plus, pour une série de films de W-Cu l'observation sur la tranche a été effectuée au centre et aux deux extrémités de l'échantillon. De même, pour cette même série des observations de la surface ont été effectuées sur les trois différents endroits. Étant donné que l'épaisseur varie en fonction de la position des cibles, les observations sur la tranche et sur la surface pour toutes les autres séries ont été effectuées au centre de l'échantillon.

3.2. Faisceau d'Ions Focalisés (FIB)

3.2.1. Principe de fonctionnement

Durant les dix dernières années, l'utilisation des systèmes à faisceau d'ions focalisés [2] s'est généralisée dans le domaines des matériaux et des micro-nanotechnologies. Le fonctionnement d'un tel système est assez similaire à celui d'un microscope électronique à balayage. Le faisceau est constitué d'ions à la place d'électrons. Des électrons secondaires sont générés lors de l'interaction ions-matière, permettant de former une image. Si les ions incidents possèdent une énergie suffisante, ils conduisent également à la pulvérisation de la matière. Une colonne électronique permet la visualisation et le positionnement de l'échantillon. Une colonne ionique permet de graver le substrat grâce à un faisceau d'ions gallium et un logiciel qui pilote l'un ou l'autre des faisceaux. Le substrat est placé sur une platine excentrique, permettant une incidence normale du faisceau FIB ou du faisceau électronique sur la surface de l'échantillon.

Une fois générés, les ions rencontrent différents éléments à l'intérieur de la colonne ionique, pour être au final focalisés et défléchis sur l'échantillon.

Pour se donner une idée du type de faisceau qui transite à l'intérieur de cette colonne, il est facile de montrer que la vitesse « v » d'une particule chargée ayant une masse « m » soumise à une tension d'accélération « U » est donnée par la relation :

$$v = \sqrt{\frac{2eU}{m}} \quad (2.5)$$

Ce qui donne dans le cas d'ions de gallium mono-chargés accélérés par une tension de 30 kV une vitesse de 9 km.s⁻¹.

3.2.2. Préparation de l'échantillon

Les observations de la tranche nécessitent de cliver l'échantillon au préalable afin d'avoir un échantillon compatible en dimensions avec le porte-substrat. Cette phase de préparation d'échantillons se fait grâce à une pointe diamant qui permet de découper le substrat en silicium. Pour la majorité des échantillons, nous avons simplement clivé les échantillons.

Pour d'autres échantillons, nous avons effectué une imagerie haute résolution en électrons rétrodiffusés. Nous avons réalisé un polissage spécifique au FIB. Cette opération consiste premièrement à cliver l'échantillon avec une pointe de diamant et à le placer sur le porte-substrat spécifique. Ensuite, un film de platine est déposé sur la zone d'intérêt de la tranche. Enfin, une gravure profonde latérale de quelques micromètres est réalisée à 30 kV, 2 nA, suivie d'un polissage à 30 kV, 0,2 nA. Finalement, cet échantillon est placé sur un autre porte-substrat spécifique pour les observations sur la tranche afin d'imager la zone préparée avec le MEB.

3.2.3. Préparation lame mince pour observation MET en vue transverse

Un faisceau d'ions gallium (Ga⁺) focalisés est utilisé dans toutes les étapes de cette opération. La colonne FIB étant placée à 52° par rapport à la colonne MEB, l'échantillon était dans un premier temps

incliné à 52° pour que la zone d'intérêt soit bien en face de la colonne FIB. La première étape consiste à déposer « in situ » un film de platine sur la zone d'intérêt. Ce dépôt protège la zone d'intérêt des courants les plus intenses utilisés lors de l'extraction de la lame. Ensuite, deux gravures latérales de plusieurs micromètres de profondeur sont réalisées de part et d'autre du dépôt. L'échantillon est ensuite placé à 0° et soudé à l'aide du dépôt de Pt à la pointe d'un micromanipulateur placé dans la chambre. Ensuite, une gravure latérale permet de libérer la lame. Cette dernière est ainsi extraite et collée sur une grille MET en molybdène. Il est alors possible de commencer le polissage de la lame. L'échantillon est de nouveau placé à 52° et un polissage à 30 kV est utilisé pour amener la lame à environ 100 nm d'épaisseur. Dans un deuxième temps, un polissage à 5 kV est réalisé pour limiter l'épaisseur de la zone implantée et amorphisée. La lame est finalement transportée du FIB MEB jusqu'au MET en fin de processus.

4. Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Les échantillons massifs, trop épais, observés au MEB ne peuvent pas être observés par microscopie électronique en transmission conventionnelle et/ou haute résolution. Par conséquent, une préparation spécifique a été réalisée avec extraction d'une tranche de l'échantillon massif pour l'amincir jusqu'à obtenir la transparence aux électrons. Deux types de préparation de lame mince ont été réalisées pour des observations en vue plane et en vue transverse. Dans ce second cas, l'échantillon a été préparé par FIB.

4.1. Préparation lame mince pour observation MET en vue plane

L'échantillon est découpé en carré de 2 mm de côté avec une scie à fil diamanté. Un premier amincissement mécanique par polissage de la face arrière (opposée au dépôt) permet d'atteindre sur l'ensemble de la surface une épaisseur comprise entre 80 et 100 μm . Il est suivi d'un amincissement mécanique spécifique par une technique de meulage concave permettant d'atteindre au centre de l'échantillon une épaisseur de 10 à 20 μm . Finalement, une dernière étape de bombardement ionique avec des ions argon permet d'obtenir un trou au centre de l'échantillon, les bords du trou transparents aux électrons étant les zones minces à étudier.

4.2. Principe de fonctionnement

La microscopie électronique en transmission (MET) est basée sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons hautement énergétiques qui traversent un objet très mince [3,4]. L'interaction entre les électrons et la matière donne naissance à des images d'objets de taille nanométrique avec une résolution atomique. Cet équipement permet de fournir des informations morphologiques, cristallographiques, et chimiques. La colonne sous ultravide du microscope est constituée d'une source d'électrons (dans notre cas, un canon à effet de champ), de lentilles électromagnétiques (lentilles condenseurs, lentille objectif, lentilles intermédiaires et de projection), d'un porte-substrat, ainsi que de différents systèmes d'observation, de détection et d'enregistrement des données.

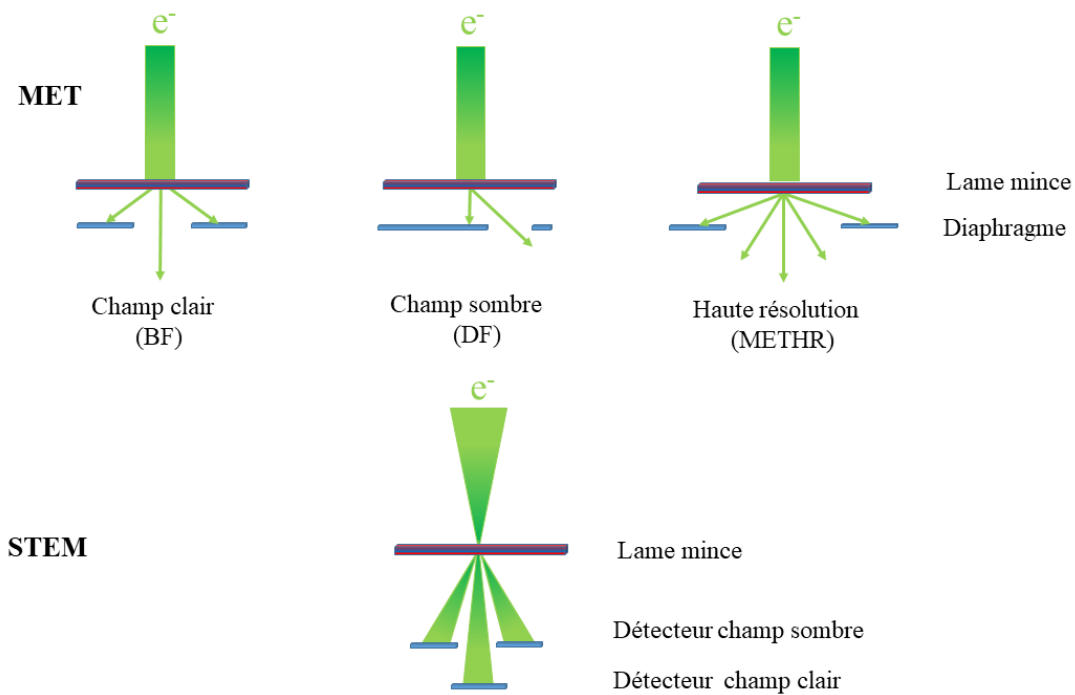


Figure 2.8. Représentation schématique du contraste en imagerie MET et STEM.

Il existe deux modes principaux pour l'imagerie en microscopie électronique en transmission : les modes MET et STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy).

Pour former une image MET globale, les électrons transmis ou diffractés sont collectés grâce à différents détecteurs. Le contraste de l'image s'obtient en insérant au niveau du diagramme de diffraction un diaphragme objectif qui sélectionne soit le faisceau transmis (mode champ clair), soit un faisceau diffracté (mode champ sombre) (Fig. 2.8). Pour un matériau cristallin, le contraste observé dépend de l'épaisseur de la zone observée, de l'orientation du cristal ainsi que du numéro atomique des éléments de l'échantillon.

Ainsi, dans le cas où le faisceau transmis est sélectionné, seuls les électrons non diffractés participent à la formation de l'image en champ clair. Les zones de l'échantillon diffractant fortement le faisceau apparaissent alors plus sombres dans l'image. En outre, les zones à Z (numéro atomique) élevé et/ou les zones plus épaisses apparaîtront plus sombres que les zones à Z faible et /ou les zones plus minces.

Dans le cas où un ou plusieurs faisceaux diffractés sont sélectionnés (imagerie en champ sombre), seules les zones en condition de diffraction pour ce(s) faisceau(x) diffracté(s) apparaîtront claires sur un fond sombre.

En outre, dans le cas où le diagramme objectif sélectionne simultanément le faisceau transmis et plusieurs faisceaux diffractés orientés en axe de zone, on observe un contraste résultant des interférences entre ces faisceaux. Si la zone étudiée est suffisamment mince, le contraste de l'image peut être directement corrélé à la projection des colonnes atomiques de l'échantillon. C'est le mode microscopie haute résolution METHR (Fig. 2.8).

Pour interpréter l'image obtenue une simulation de la figure d'interférence est alors nécessaire ; celle-ci a été réalisée à l'aide du logiciel JEMS (java electron microscopy software) [5].

Ces images nous permettent après traitement d'obtenir des informations sur l'organisation cristalline ainsi que sur les défauts que s'y trouvent. En outre, le procédé de transformée de Fourier a été appliqué sur les images en haute résolution. Ce procédé consiste à sélectionner une partie de l'image souhaitée (cristallite, couche) et à procéder à une transformée de Fourier rapide FFT de l'aire sélectionnée pour obtenir une figure proportionnelle à l'intensité des faisceaux diffractés avec les informations associées. Ce mode est un outil clef pour la détermination des structures produites par la co-pulvérisation GLAD. Combinée à la simulation, elle permet l'identification des différentes phases cristallines présentes dans la couche. L'observation d'axes de zones (orientation de haute symétrie) dans les cristaux est décisive et permet une détermination précise du réseau cristallin dans lequel s'est organisée la matière.

Il est aussi possible de travailler en mode balayage. On parle alors de microscopie électronique en transmission à balayage (ou STEM pour Scanning Transmission Electron Microscopy). Dans ce cas, le faisceau d'électrons est focalisé sur l'échantillon en une sonde convergente très fine (taille comprise entre 0,2 et 2 nm). Cette sonde balaye l'échantillon point par point. L'image se forme en phase avec le balayage. Le détecteur annulaire collecte les électrons diffractés aux différents angles et forme le contraste des images. Ce contraste peut être relié à la différence de numéro atomique dans le cas du détecteur en champ sombre [6].

Le microscope JEOL 2100 FEG avec une pièce polaire UHR muni d'un spectromètre dispersif en énergie, d'un dispositif d'imagerie filtrée Gatan (GIF Tridien) et de deux équipements STEM (MET par balayage) a été utilisé. Le JEOL 2100 FEG utilisé possède un canon à effet de champ. Les électrons émis sont accélérés au niveau du canon par une haute tension de 200 kV. La résolution ponctuelle du microscope FEG est de 0,19 nm alors que l'information limite est de 0,10 nm.

4.3. Analyse dispersive en énergie (EDX)

Le détecteur BRUKER Quantax XFlash® 5030T SDD installé sur le MET JEOL 2100 FEG a été utilisé pour l'analyse dispersive en énergie EDX. Le faisceau électronique traverse l'échantillon et provoque l'ionisation des atomes du film déposé. Les atomes ionisés se désexcitent et émettent des rayons X [7]. Les rayons X sont émis sous forme d'un spectre de pics caractéristiques des éléments présents permettant ainsi l'analyse qualitative et quantitative de l'échantillon. En combinant le STEM avec la technique d'analyse chimique EDX, le faisceau peut balayer une surface prédéfinie qui permet d'obtenir une cartographie des différents éléments présents dans la zone analysée. De plus, le faisceau peut aussi balayer une ligne prédéfinie afin d'obtenir la variation des concentrations atomiques des différents éléments en présence le long de cette ligne. Il est intéressant de noter que la quantification des mesures obtenues par EDX n'est pas absolue puisque les dépôts de structure colonnaire ne sont pas des structures homogènes.

5. Spectroscopie de fluorescence X (FRX)

Un faisceau de rayons X est projeté sur l'échantillon à étudier. L'énergie est absorbée par les éléments de l'échantillon qui émet des radiations spécifiques de chacun des éléments. Les radiations émises

dépendent des sauts d'énergie des électrons entre les différentes couches électroniques des atomes. Cette émission est mesurée par un détecteur qui transforme les paramètres de l'émission en des valeurs physiques permettant de visualiser l'émission sous forme de pics caractéristiques des divers éléments présents dans l'échantillon [8,9]. Une analyse élémentaire est ainsi obtenue et fournit la liste des éléments de façon qualitative et quantitative.

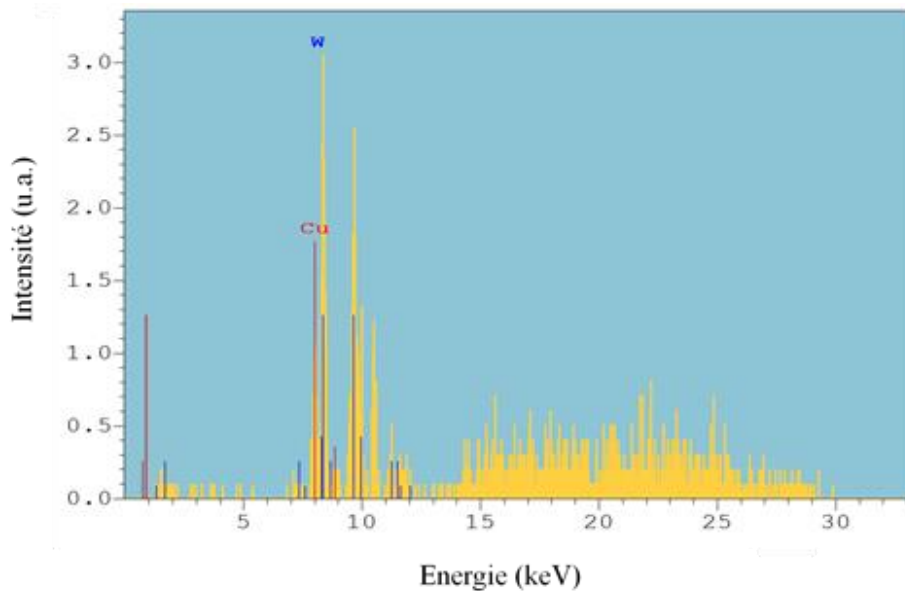


Figure 2.9. Spectre d'émission d'un film de W-Cu obtenu par fluorescence X.

Le système Fischerscope XAN 315 à rayons X a été utilisé pour déterminer la concentration massique en W et Cu. Ces derniers sont utilisés pour calculer le rapport des concentrations atomiques [W]/[Cu]. L'erreur associée à toutes les mesures de concentration massique est de $\pm 5\%$. La taille de la source du faisceau de rayons X est d'environ 0,2-0,3 mm de diamètre. Cette source (tube de tungstène) est fixée devant l'échantillon à analyser. La fluorescence des rayons X obtenue est mesurée avec un détecteur PIN en silicium (refroidissement Peltier) situé à 25 mm de la surface de l'échantillon. La tension d'accélération des rayons X utilisée est 30 kV et le temps de la mesure est de 10 s. De même que pour l'EDX, il est intéressant de noter que la quantification des mesures obtenues par FRX n'est pas absolue puisque les dépôts de structure colonnaire ne sont pas des structures homogènes.

6. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a été réalisée pour déterminer la structure cristalline des films ainsi que la nature des différentes phases cristallographiques. Les rayons X pénètrent dans le matériau solide, et diffusent par des plans cristallins produisant un diagramme de diffraction. Bien que ces rayons se transmettent dans la plupart des directions par des interférences destructives, elles s'ajoutent de manière constructive dans quelques directions spécifiques déterminées par la loi de Bragg [8]:

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (2.6)$$

avec

d : distance inter-réticulaire (nm),

n : ordre de la diffraction,

λ : longueur d'onde des rayons X (nm).

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un diffractomètre de focalisation Bruker D8 avec un tube à rayons X cobalt ($\text{Co } \lambda K_{\alpha 1} = 0,178897 \text{ nm}$) dans une configuration θ - 2θ . Les diffractogrammes ont été obtenus avec un pas de mesure de $0,02^\circ$ par $0,2 \text{ s}$ et un angle 2θ allant de 20 à 80° . A partir des diffractogrammes obtenus, la méthode de Laue-Scherrer [10] permet de déterminer la taille des cristallites :

$$a = \frac{\lambda \cdot k}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (2.7)$$

Avec

a : taille des cristallites (nm),

β : largeur du pic à mi-hauteur (rad),

θ : angle de Bragg du pic ($^\circ$),

k : 0,9.

7. Résistivité électrique

Les mesures de la résistivité électrique des films ont été effectuées en utilisant la méthode de van der Pauw [11]. Cette méthode consiste à appliquer quatre pointes recouvertes d'or (1, 2, 3, 4) sur la surface du film à caractériser.

Un courant continu I_{12} ($I_{12} < (200 \cdot R)^{1/2}$, R : résistance en Ω mesurée de l'échantillon) est appliqué entre les pointes 1 et 2 (puis 3 et 4, etc.) et la tension V_{34} (puis V_{12} , etc.) est mesurée entre les pointes 4 et 3 (puis 1 et 2, etc.) (Fig. 2.10).

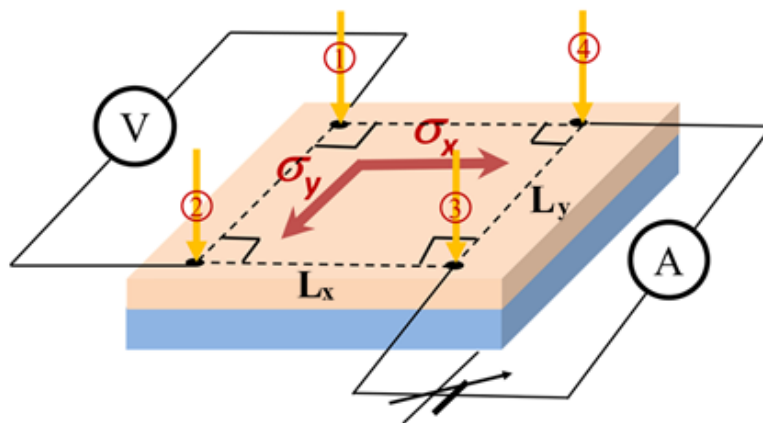


Figure 2.10. Représentation schématique du principe de la mesure de la résistivité quatre pointes.

Ensuite, le courant continu I est appliqué entre les pointes 2 et 3 et la tension V_{14} entre les pointes 1 et 4 est mesurée.

R_A et R_B peuvent alors être déterminées à l'aide des expressions suivantes :

$$R_A = \frac{V_{34}}{I_{12}} \quad \text{et} \quad R_B = \frac{V_{14}}{I_{23}} \quad (2.8)$$

La résistivité électrique des films est alors obtenue en déterminant la résistance équivalente R_S . Cette dernière est caractérisée par les deux résistances R_A et R_B . Le lien entre ces trois résistances est établi grâce à l'équation de van der Pauw [11]:

$$e^{(-\pi R_A / R_S)} + e^{(-\pi R_B / R_S)} = 1 \quad (2.9)$$

La résistivité électrique ρ ($\Omega \cdot m$) peut alors être calculée connaissant l'épaisseur e_m du film et en utilisant la formule suivante :

$$\rho = R_S \cdot e_m \quad (2.10)$$

On procède ainsi pour les différentes combinaisons de pointes possibles, puis on détermine la valeur de R_S définie par :

$$R_S = \frac{\rho}{e_m} \quad (2.11)$$

Pour cela, on détermine à partir de R_A et R_B la valeur de f (facteur de correction de van der Pauw [11]) avec :

$$f = 1 - \left(\frac{R_A - R_B}{R_A + R_B} \right)^2 \cdot \left(\frac{\ln(2)}{2} - \frac{R_A - R_B}{R_A + R_B} \right)^4 \cdot \left(\frac{\ln(2)^2}{4} - \frac{\ln(2)^3}{12} \right) \quad (2.12)$$

On obtient finalement :

$$\rho = \left(\frac{\pi \cdot e_m}{\ln(2)} \right) \cdot \left(\frac{R_A + R_B}{2} \right) \cdot f \quad (2.13)$$

La valeur de la résistivité ρ est ainsi obtenue et on en déduit R_S associée à l'échantillon étudié.

Si la forme de la zone analysée est rigoureusement un carré de 10 mm de côté ($L_x = L_y$), $R_A = R_B = R$ et la résistivité peut s'écrire de la façon suivante :

$$\rho = \left(\frac{\pi \cdot e_m}{\ln(2)} \right) \cdot R \cdot f \quad \text{avec } f = 1 \quad (2.14)$$

Le profilomètre Tencor Alpha Step IQ a été utilisé pour mesurer les épaisseurs des films déposés. Une hétérogénéité d'épaisseur est obtenue en utilisant la technique GLAD. Afin d'avoir une mesure d'épaisseur précise, plusieurs mesures ont été effectuées sur le même échantillon mais à des endroits différents. Ces mesures ont été réalisées au centre de l'échantillon (i.e ± 5 mm du centre). e_m représente alors la valeur moyenne d'une dizaine de mesures d'épaisseurs effectuées sur une distance de 1 cm proche du milieu de l'échantillon.

Toutes les séries d'échantillons ont été caractérisées par la méthode de van der Pauw à température ambiante. Pour une de ces séries, la résistivité électrique a été mesurée en variant la température. Les

mesures de cette série ont été effectuées en augmentant la température de 298 jusqu'à 473 K. Pour cela, deux cycles successifs de température ont été réalisés. Le premier cycle commence à la température ambiante, et arrive à 373 K puis descend à la température ambiante. Pour le second cycle, la température passe aussi de la température ambiante jusqu'à 473 K puis retourne à la température ambiante 298 K. Dans les deux cycles, une rampe de $2^\circ\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ a été utilisée.

8. Anisotropie électrique

Dans le but d'étudier les propriétés de transport anisotrope, Bierwagen *et al.* [12] ont proposé une procédure originale. Cette dernière consiste à utiliser les résultats des mesures de van der Pauw [11] pour déterminer les composants du tenseur de résistivité.

En supposant que les côtés de l'échantillon sont parallèles aux axes principaux du tenseur, le tenseur de conductivité peut être exprimé sous la forme suivante :

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

σ_{xx} ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$) and σ_{yy} ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$) sont les conductivités principales dans les directions mutuellement perpendiculaires x, y du plan bidimensionnel, respectivement (Fig. 2.11).

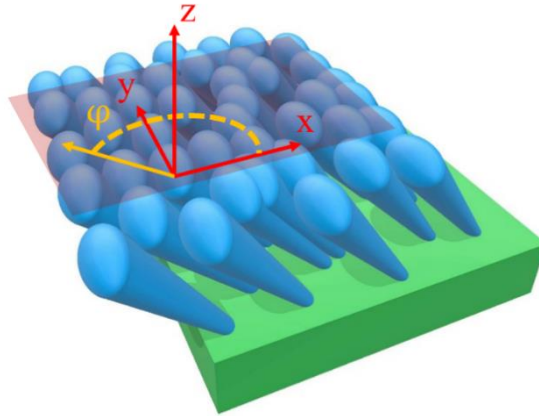


Figure 2.11. Schéma du principe de la mesure des composants du tenseur de conductivité en fonction de l'orientation de l'angle azimutal φ .

Afin d'obtenir ces composants σ_{xx} et σ_{yy} , les résistances R_{xx} (Ω) and R_{yy} (Ω) sont d'abord mesurées à partir de :

$$R_{xx} = \frac{R_{14,23} + R_{41,32}}{2} = \frac{V_{23} + V_{32}}{I_{14} + I_{41}} = \frac{8}{\pi} \sqrt{\rho_{xx} \cdot \rho_{yy}} \sum [n \cdot \sinh(\sqrt{\frac{\rho_{xx}}{\rho_{yy}}} \frac{L_y}{L_x} \pi n)]^{-1}$$

$$R_{yy} = \frac{R_{12,43} + R_{21,34}}{2} = \frac{V_{43} + V_{34}}{I_{12} + I_{21}} = \frac{8}{\pi} \sqrt{\rho_{yy} \cdot \rho_{xx}} \sum [n \cdot \sinh(\sqrt{\frac{\rho_{yy}}{\rho_{xx}}} \frac{L_x}{L_y} \pi n)]^{-1} \quad (2.16)$$

où V_{23} (V) est la tension mesurée à travers les contacts 2 et 3 (l'inverse pour V_{32}) et I_{14} (A) est le courant circulant à travers les contacts 1 et 4 (l'inverse pour I_{41}), L_x est la distance de mesure selon

l'axe des x , L_y est la distance de mesure selon l'axe des y et de manière analogue pour R_{yy} . La résistivité électrique moyenne en courant continu ρ ($\Omega.m$) peut être calculée en utilisant l'approche van der Pauw classique avec [11]:

$$\exp\left(\frac{-\pi d R_{xx}}{\rho}\right) + \exp\left(\frac{-\pi d R_{yy}}{\rho}\right) = 1 \quad (2.17)$$

où e_m est l'épaisseur de l'échantillon. L'anisotropie A_{vdP} dans notre configuration de van der Pauw est définie comme [12]:

$$A_{vdP} = \frac{R_{yy}}{R_{xx}} = \frac{\sum_{n=i} [n \cdot \sinh(\sqrt{A_{eff}^{-1}} \pi n)]^{-1}}{\sum_{n=i} [n \cdot \sinh(\sqrt{A_{eff}} \pi n)]^{-1}} \quad (2.18)$$

Cette équation (2.18) est utilisée pour calculer l'anisotropie effective A_{eff} . Le coefficient anisotrope A est finalement déduit :

$$A = A_{eff} \cdot \left(\frac{L_y}{L_x}\right)^2 = \frac{\rho_{yy}}{\rho_{xx}} = \frac{\sigma_{xx}}{\sigma_{yy}} \quad (2.19)$$

Les composants σ_{xx} and σ_{yy} sont obtenus avec :

$$\frac{1}{\sigma_{xx}} = \rho_{xx} = \rho \cdot \sqrt{A}^{-1} \quad \text{et} \quad \frac{1}{\sigma_{yy}} = \rho_{yy} = \rho \cdot \sqrt{A} \quad (2.20)$$

où ρ_{xx} ($\Omega.m$) et ρ_{yy} ($\Omega.m$) sont les résistivités dans les directions mutuellement perpendiculaires x, y du plan bidimensionnel, respectivement.

Toutes les mesures d'anisotropie ont été réalisées à température ambiante. La surface de mesure était un carré de 10 mm de côté. Afin de caractériser la résistivité dépendante de l'orientation, trois séries ont été tournées de $\varphi=0^\circ$ à 180° (Fig. 2.11) suivies de mesures en 4 pointes. Après chaque étape de rotation, l'anisotropie de résistivité électrique a été déterminée.

9. Gravure chimique humide

La gravure chimique humide des films minces W-Cu a été effectuée dans une solution de perchlore de fer $FeCl_3$ à température ambiante. Les échantillons ont donc été immergés dans une solution de $FeCl_3$ afin de dissoudre le cuivre présent dans les films W-Cu. Ensuite, ils ont été immergés dans de l'eau désionisée pour quelques secondes afin d'arrêter le processus de gravure chimique humide et d'éliminer le résidu de chlorure ferrique.

Différentes étapes de dissolution pour le cuivre présent dans les films, ont été effectuées afin de trouver le temps nécessaire pour la gravure du cuivre. Ainsi, sept différents échantillons de W-Cu ont été élaborés en utilisant une intensité du courant de cuivre I_{Cu} variant de 40 mA jusqu'à 150 mA. L'intensité du courant de W I_w a été fixée à 140 mA. Cette variation de courant du cuivre a été effectuée afin d'étudier le temps de gravure pour des concentrations de cuivre différentes. Chaque échantillon a été immergé dans la solution de chlorure ferrique $FeCl_3$ pour cinq différents temps. La figure 2.12 résume les étapes effectuées.

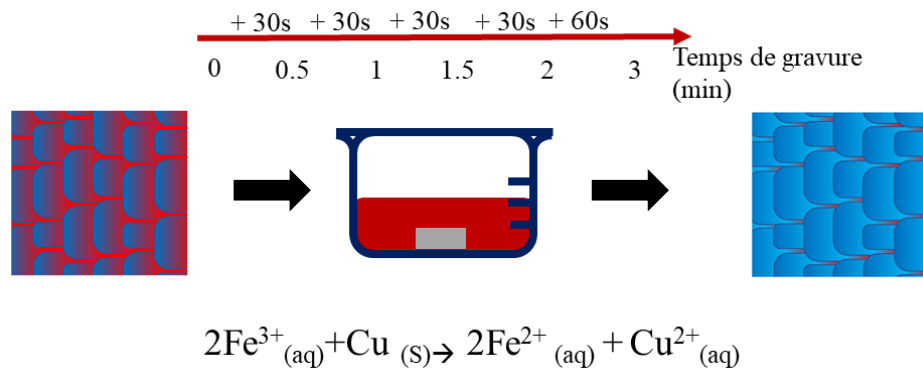


Figure 2.12. Représentation schématique de l'étude du temps de gravure chimique humide.

La concentration atomique du Cu de ces sept échantillons a été mesurée par fluorescence X après chaque attaque chimique. La figure 2.13 montre la variation de la concentration du Cu en fonction du temps de gravure chimique. Dès les premières 30 s de gravure, la concentration atomique du Cu diminue. Elle devient constante pour des temps de gravure plus longs. De plus, on peut remarquer que pour les films déposés à une intensité de courant de Cu inférieure à 90 mA, la concentration en Cu diminue plus que celle des films déposés à une intensité de courant de Cu supérieure à 90 mA.

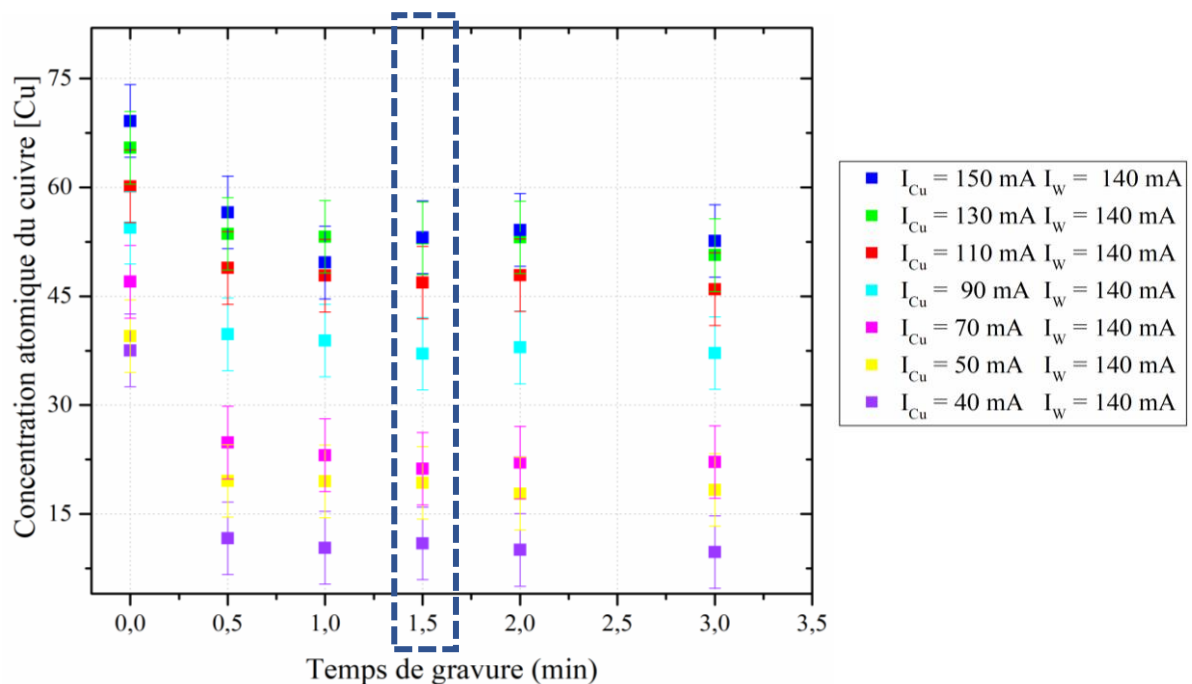


Figure 2.13. Variation de la concentration atomique du Cu en fonction du temps d'attaque chimique.

En outre, dans le but d'étudier la quantité de cuivre gravé en fonction de la structure des films, la concentration atomique du Cu enlevé a été calculée et tracée en fonction de la concentration atomique initiale du Cu. La figure 2.14 montre que la concentration de Cu enlevé pour l'échantillon déposé à une intensité du courant égale à 40 mA, est de 74 %

Pour les deux échantillons déposés avec des intensités de courant du Cu $I_{\text{Cu}} = 50$ et 70 mA , la concentration du Cu enlevé est comprise entre 50 et 55 %. Pour les 5 autres échantillons, la

concentration du Cu enlevé est de 20 à 30 %. D'après les images MEB de la [figure 2.14](#), on peut remarquer que les films préparés avec une intensité de courant du Cu supérieure à 90 mA n'ont pas une structure colonnaire, tandis que ceux déposés à une intensité de courant du Cu inférieure à 90 mA conservent une structure colonnaire. En corrélant les résultats des images MEB et ceux du pourcentage enlevé de cuivre, on déduit que le cuivre est mieux gravé quand la structure est colonnaire et plus poreuse.

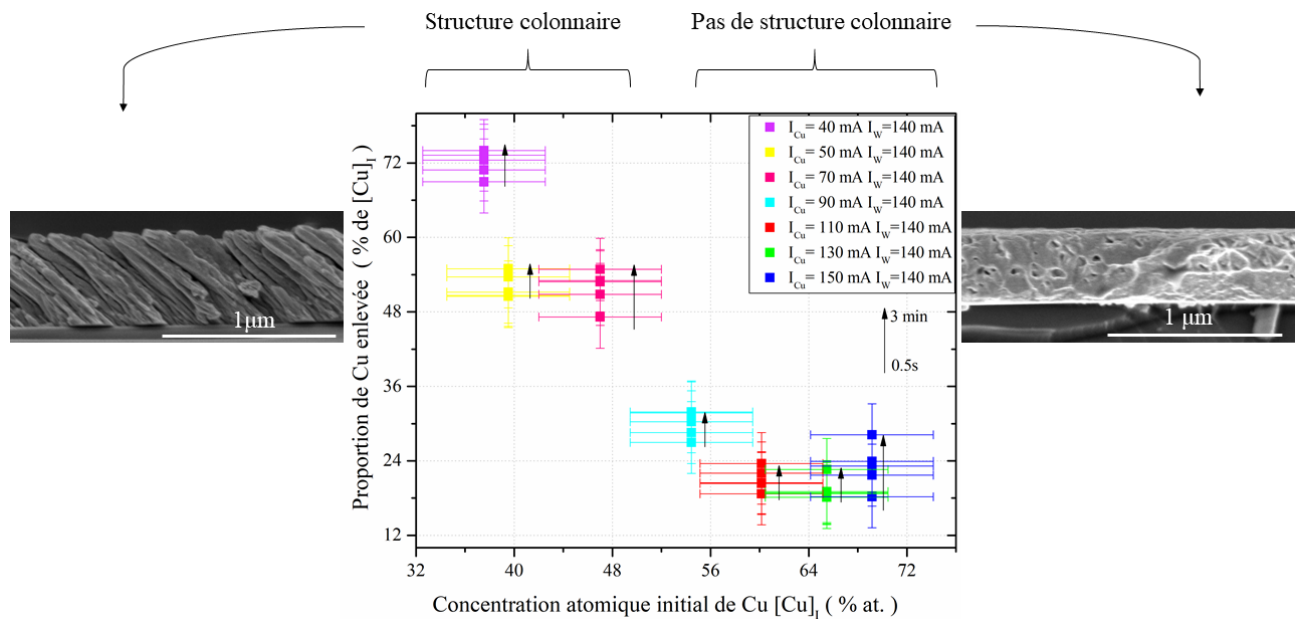


Figure 2.14. Variation de la proportion de Cu enlevée $[Cu]_E$ en fonction de la concentration atomique initiale de Cu $[Cu]_I$.

Finalement, le temps de gravure chimique humide du cuivre a été fixé à 1 min 30 s, puisqu'à ce temps de gravure, la concentration atomique de Cu devient constante. Aussi, ce temps de « 1 min 30 s » de gravure permet de graver entre 55 et 74 % du cuivre initial. Il sera systématiquement utilisé dans la suite de la thèse.

10. Conclusion

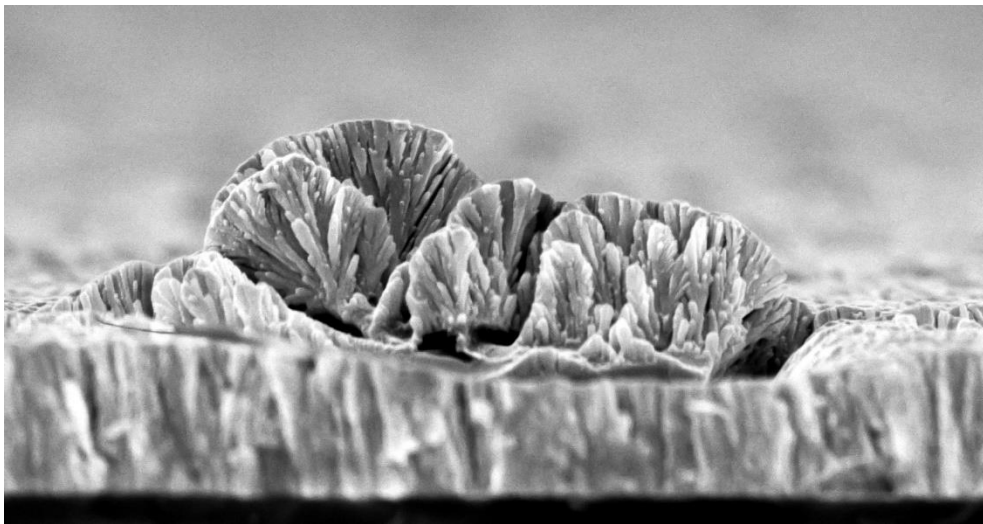
Dans ce chapitre, nous avons décrit la technique utilisée pour élaborer les films GLAD, la manière de préparer les échantillons et les procédures de caractérisation à suivre après chaque élaboration. Les paramètres expérimentaux sont la clef des propriétés structurales et peuvent être maîtrisés par la technique d'élaboration. La microscopie électronique à balayage a été l'une des premières techniques de caractérisation utilisées suivie par la mesure des concentrations et les mesures de diffraction des rayons X. En parallèle, la mesure d'anisotropie de la résistivité électrique a été effectuée sur des substrats en verre. Finalement, une étude sur le temps nécessaire pour graver le cuivre des films W-Cu a été décrite. Le temps de la gravure a alors été fixé à 1 min 30 s.

Références

- [1] N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu, H. Tawara, Energy dependence of the ion-induced sputtering yields of monatomic solids, *At. Data Nucl. Data Tables.*, 31 (1984) 1.
- [2] J. Orloff, M. Utlaut, L. Swanson, *High resolution focused ions beams*, Plenum publishes, New York, 2003.
- [3] J.C. Spence, *High resolution electron microscopy*, Oxford science publication, Oxford, 1980.
- [4] David B. Williams, C. Barry Carter, *Transmission electron microscopy*, Springer Science, New York, 1996.
- [5] P. A. Stadelmann, EMS - A software package for electron diffraction analysis and HREM image simulation in materials science, *Ultramicroscopy*, 21 (1987) 131.
- [6] N.D. Browning, M.F. Chisholm, S.J. Pennycook, Atomic-resolution chemical analysis using a scanning transmission electron microscope, *Nature*, 366 (1993) 143.
- [7] J. Ruste, *Microanalyse X par sonde électronique - principe et instrumentation*, Techniques de l'ingénieur, 2009.
- [8] C. Esnouf, *Caractérisation microstructurale des matériaux : analyse par des rayonnements X et électronique*, Presse polytechnique et universitaire romande, Lausanne, 2011.
- [9] H. Czychos, T. Saito, L. Smith, *Springer handbook of materials measurement methods*, Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [10] J.P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Dunod, 1989.
- [11] L.J. van der Pauw, A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape, *Philips Res. Rep.*, 13 (1958) 1.
- [12] O. Bierwagen, R. Pomraenke, S. Eilers, W.T. Masselink, Mobility and carrier density in materials with anisotropic conductivity revealed by van der Pauw measurements, *Phys. Rev. B.*, 70 (2004) 165307.

Chapitre 3

Films colonnaires inclinés à base de tungstène



« Savez-vous planter les choux à la mode de chez nous? »

Films colonnaires inclinés à base de tungstène.....	55
1. Structure et morphologie des films colonnaires.....	55
2. Influence de l'épaisseur	57
2.1. Microstructures pour une pression de 4×10^{-3} mbar.....	57
2.2. Microstructures pour une pression de 15×10^{-3} mbar.....	61
2.3. Caractérisation des largeurs	65
2.4. Angles des colonnes.....	67
2.5. Analyses par diffraction des rayons X	68
3. Influence de la pression	69
3.1. Microstructure	69
3.2. Angles des colonnes.....	75
3.3. Distribution angulaire	76
3.4. Analyses par diffraction des rayons X	79
4. Propriétés de conduction.....	81
5. Conclusion	83

Films colonnaires inclinés à base de tungstène

La microstructure des films dépend fortement des paramètres expérimentaux choisis pour leur fabrication. Elle affecte de manière significative leurs caractéristiques physiques et leurs performances [1–4]. En contrôlant les paramètres de dépôt, différentes micro- et nanostructures peuvent être créées. Dans ce chapitre, on a étudié la relation entre les conditions de pression de pulvérisation utilisées pendant le processus GLAD et les morphologies obtenues pour différentes épaisseurs, ainsi que le comportement anisotrope des propriétés structurales et électriques résultantes. Des séries de films de W métallique ont été réalisées en fixant l'intensité du courant de la cible à 140 mA et l'angle d'inclinaison du porte-substrat à 80°. La croissance des films de W a été réalisée afin d'étudier ensuite, la différence entre le dépôt des films minces avec une seule source, et celui utilisant deux sources. Le dépôt de tungstène seul et non de cuivre, a été préféré puisque d'une part, le tungstène forme des colonnes bien définies et d'autre part, le cuivre a été le matériau choisi pour être gravé et étudié dans les chapitres qui suivent.

1. Structure et morphologie des films colonnaires

Les films minces de tungstène élaborés dans cette thèse présentent une structure colonnaire déjà observée dans la littérature [5,6] et spécifique à ce matériau. La [figure 3.1](#) nous montre la structure d'un film de tungstène obtenu à $p = 2,5 \times 10^{-3}$ mbar et en utilisant 140 mA comme intensité de courant de la cible de W.

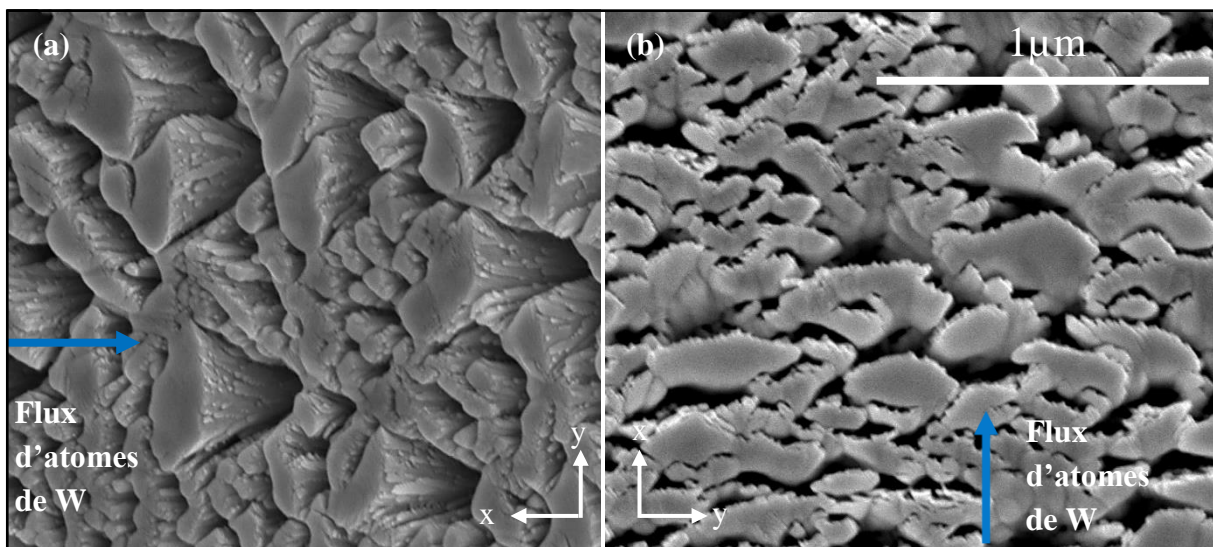


Figure 3.1. Images MEB en électrons secondaires (a) de la surface d'un film de W, (b) de la surface du même échantillon mais après une rotation de -90° et une inclinaison de 35° .

La vue présentée à la [figure 3.1 a\)](#) montre la surface de ce film. L'image [b\)](#) de la [figure 3.1](#) permet aussi d'observer cette même surface, mais dans ce cas l'observation est obtenue après une inclinaison du substrat de 35° . Cette inclinaison a été effectuée afin d'étudier l'anisotropie structurale et son influence sur les propriétés de conduction électrique. On note des colonnes de largeurs dissymétriques

et de formes elliptiques. La dimension des colonnes le long de l'axe perpendiculaire au flux d'atomes est systématiquement plus grande que celle observée parallèle à ce même flux. De plus, le côté des colonnes face au flux semble être plus lisse par rapport à celui opposé au flux d'aspect plus rugueux. Cette différence de morphologie sera discutée plus en détails dans la suite du manuscrit en étudiant les largeurs perpendiculaires et parallèles au flux de W. Afin de choisir l'intensité de courant nécessaire pour déposer ces films minces de W, une série a été réalisée en fixant le temps de dépôt et en variant l'intensité du courant de 50 jusqu'à 140 mA. Ensuite, l'épaisseur de cette série a été mesurée et divisée par le temps du dépôt, afin d'obtenir la vitesse du dépôt. Cette dernière a été tracée sur la [figure 3.2](#) qui montre la variation de la vitesse de dépôt en fonction de l'intensité du courant de la cible de W.

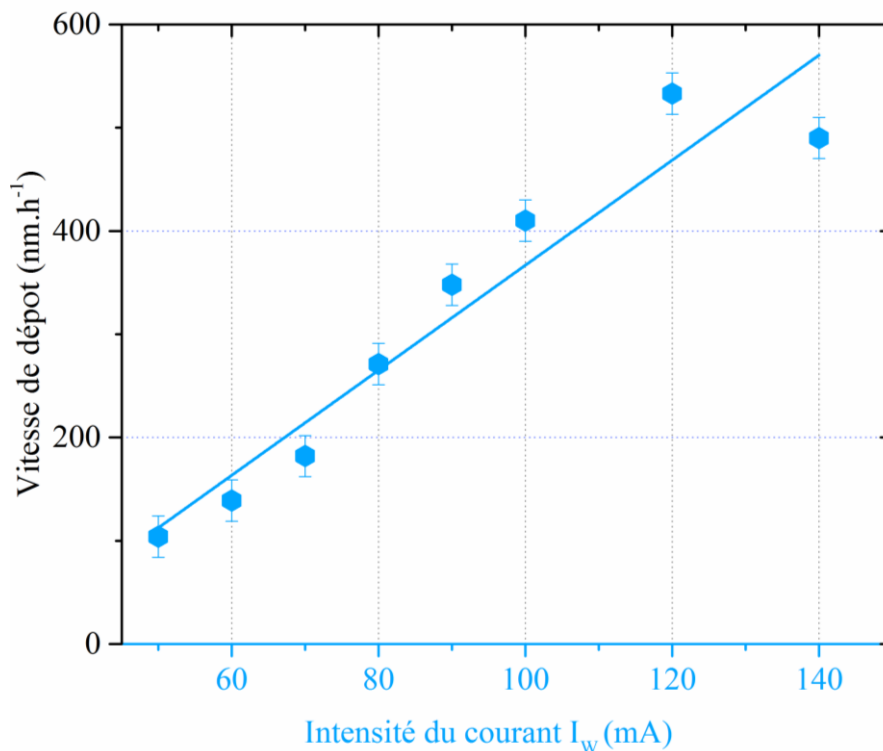


Figure 3.2. Variation de la vitesse de dépôt en fonction de l'intensité du courant I_W de la cible de W.

Il est intéressant de noter que pour la technique GLAD, on obtient une évolution linéaire de la vitesse de dépôt en fonction de l'intensité de courant I_W . Cette évolution est semblable à celle obtenue en pulvérisation conventionnelle où l'angle d'inclinaison du porte-substrat est égal à 0° [7]. Par conséquent, et pour la suite, on a choisi $I_W = 140$ mA comme intensité du courant pour la cible de W, puisqu'en utilisant ces conditions, la vitesse de dépôt est voisine de $490 \text{ nm}\cdot\text{h}^{-1}$. Cette vitesse suffisamment élevée ne produit pas un échauffement significatif du film au cours de la croissance [8]. De plus, en choisissant cette intensité, on évite la dérive du procédé [8], puisque le temps est de l'ordre d'une heure pour déposer 500 nm. L'épaisseur souhaitée est une épaisseur de l'ordre de 450 nm. Cette épaisseur est significative pour tout genre de caractérisation des films minces déposés par le procédé GLAD au cours de cette thèse.

2. Influence de l'épaisseur

2.1. Microstructures pour une pression de 4×10^{-3} mbar

Afin d'étudier l'évolution de la microstructure lors de la croissance des colonnes de W au cours de la phase de dépôt, une série de films de tungstène a été déposée pour des épaisseurs variant de 50 à 1000 nm. Ainsi, la [figure 3.3](#) présente des observations MEB de la surface des films de W déposés par pulvérisation cathodique GLAD avec une intensité de courant de 140 mA, et une pression de pulvérisation de 4×10^{-3} mbar.

L'image [a\)](#) montre la surface d'un film de W ayant une épaisseur de 50 nm. On peut remarquer que les premiers îlots de croissance sont répartis aléatoirement sur la surface. L'orientation de ces îlots est difficile à distinguer et la croissance de la microstructure est mal définie.

Pour l'image [b\)](#), l'épaisseur des films est de 100 nm. La surface semble devenir plus rugueuse avec une répartition aléatoire des îlots. Cette surface est semblable à celle du film ayant une épaisseur de 50 nm mais avec plus de vides entre les colonnes.

Pour le film de W ayant une épaisseur de 200 nm (image [c\)](#)). L'observation de la surface nous permet de discerner un alignement du sommet des colonnes, perpendiculairement à la direction du flux de particules. Un élargissement de quelques colonnes commence à être remarquable.

On peut alors noter que la croissance colonnaire commence par une répartition aléatoire des îlots et continue ensuite à croître suivant un alignement perpendiculaire au flux des particules.

Le film avec une épaisseur de 400 nm est présenté dans la [figure 3.3 d\)](#). Il montre une surface hétérogène composée de colonnes de différentes tailles de largeur. Ainsi, des colonnes larges et perpendiculaires au flux de particules sont clairement observées. Ces colonnes larges présentent une surface rugueuse composées de fibres. Ces fibres semblent être de fines colonnes déposées sur une large colonne. Cette forme de croissance est plus visible sur la tranche du côté opposé à la cible de W ; cette dernière est observée sur la [figure 3.11](#) dans la partie qui suit.

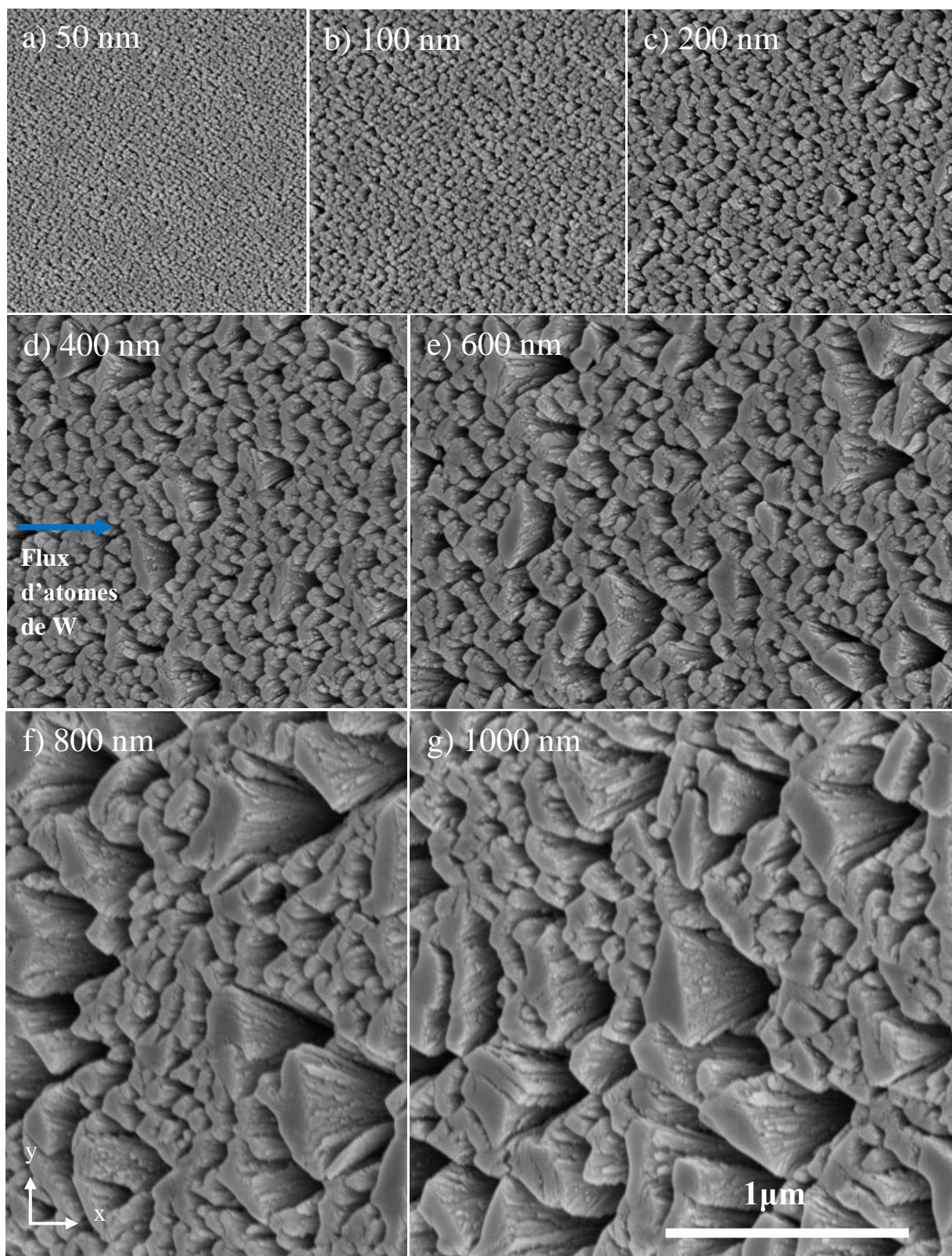


Figure 3.3. Observations MEB en électrons secondaires de la surface des films de W déposés à $p = 4 \times 10^{-3}$ mbar avec $I_w = 140$ mA. Ces films ont différentes épaisseurs : a) 50 nm, b) 100 nm, c) 200 nm, d) 400 nm, e) 600 nm, f) 800 nm, et g) 1000 nm.

Le film avec une épaisseur de 600 nm représenté à la [figure 3.3 e](#)) montre une surface encore plus rugueuse ainsi que de plus en plus de vides entre les colonnes. L'alignement des colonnes dans la direction perpendiculaire au flux est encore plus marqué pour cette épaisseur. Les fibres sur le dessus des colonnes deviennent plus faciles à distinguer. Les colonnes les plus petites ont tendance à se coller les unes aux autres pour former de larges colonnes. Les films ayant une épaisseur de 800 nm et 1000 nm représentés sur la [figure 3.3 f](#)) et [g](#)) respectivement montrent des colonnes de plus en plus larges. Le nombre de petites colonnes diminue tandis que le nombre de colonnes qui s'élargit augmente. Les colonnes les plus larges ont tendance à recevoir une plus grande quantité de flux de particules et s'élargissent avec l'épaisseur. L'élargissement des colonnes diffère d'une colonne à l'autre et varie de 25 nm jusqu'à 500 nm. La largeur parallèle au flux de particules (petite largeur) n'est pas régulière. Enfin, on peut remarquer que la rugosité augmente encore plus avec l'augmentation de l'épaisseur.

Après observation de la surface ([Fig. 3.3](#)), la même série d'échantillons déposés avec une pression égale à 4×10^{-3} mbar a été observée sur la tranche pour les sept épaisseurs différentes. La [figure 3.4 a](#)) montre l'observation sur la tranche du film ayant une épaisseur de 50 nm. Cette image présente une structure colonnaire orientée avec un angle de $38^\circ \pm 2^\circ$. En effet, l'effet d'ombrage caractéristique de la technique GLAD commence à se manifester dès les premières dizaines de nm d'épaisseur (les colonnes sont déjà orientées à cette faible épaisseur).

En augmentant l'épaisseur de 100 nm ([Fig. 3.4 b](#))), 200 nm ([Fig.3.4 c](#))) jusqu'à 400 nm ([Fig.3.4 d](#))), l'angle des colonnes reste le même et égal à $38^\circ \pm 2^\circ$. Des colonnes deviennent de plus en plus larges et sont orientées suivant la direction du flux de particules de W. Ainsi, les petites colonnes disparaissent au profit de colonnes plus larges et forment une structure dense à l'interface film/substrat. Ce phénomène est spécifique à l'effet d'ombrage de la technique GLAD.

Les images de la [figure 3.4 e](#)) [f](#)) [g](#)) représentent les films ayant 600 nm, 800 nm et 1000 nm d'épaisseur, respectivement. L'angle des colonnes dans ces trois images est constant et égal à $37^\circ \pm 2^\circ$. L'augmentation de l'épaisseur favorise l'effet d'ombrage. Ainsi, ce dernier conduit à de plus en plus de vides entre les colonnes. La couche dense à l'interface substrat/film est formée de colonnes très fines et de colonnes dont la croissance s'est arrêtée. Ces colonnes peuvent être trouvées pour n'importe quelle épaisseur de film. Il y a une compétition permanente entre les colonnes pendant la croissance du film. De plus, quand l'épaisseur du film augmente, la microstructure fibreuse sur le dessus des colonnes devient plus facile à distinguer. Cela s'accompagne donc d'une augmentation de la rugosité.

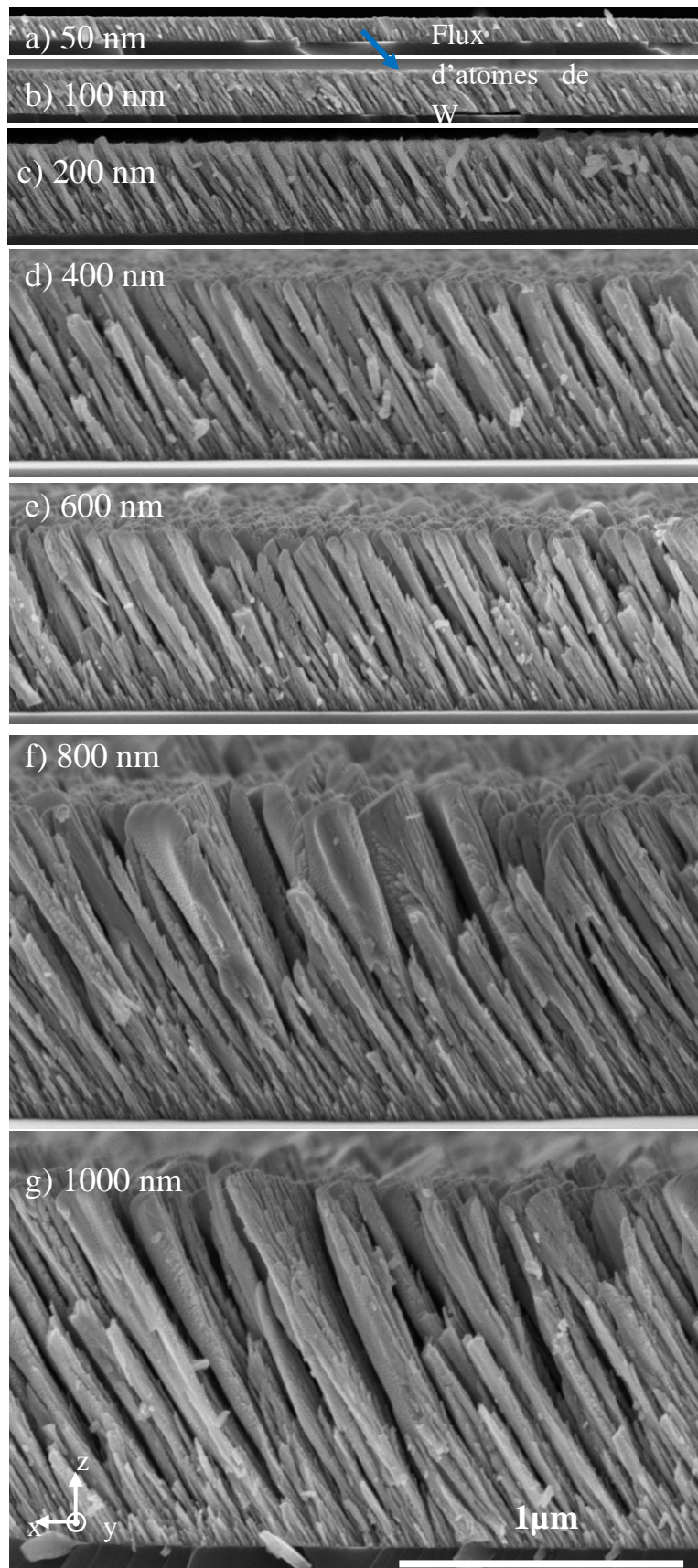


Figure 3.4. Observations MEB en électrons secondaires de la tranche des films de W déposés à $p = 4 \times 10^{-3}$ mbar avec $I_w = 140$ mA. Ces films ont différentes épaisseurs : a) 50 nm, b) 100 nm, c) 200 nm, d) 400 nm, e) 600 nm, f) 800 nm et g) 1000 nm.

2.2. Microstructures pour une pression de 15×10^{-3} mbar

Afin d'étudier la croissance des colonnes à pression plus élevée, des films de W ont été déposés à $p = 15 \times 10^{-3}$ mbar, et à une intensité de courant de 140 mA. Différentes épaisseurs sont présentées sur la figure 3.5.

L'image Fig. 3.5 a) montre la surface d'un film de W ayant une épaisseur de 50 nm. Cette image nous permet d'observer le début des premiers îlots de croissance qui sont répartis aléatoirement sur la surface. Ces îlots ont une taille plus petite (40 nm) que les îlots observés à 4×10^{-3} mbar. De même que pour la figure 3.3 a), l'orientation de ces îlots est difficile à discerner. Dans l'image de la figure 3.5 b) où l'épaisseur du film est de 100 nm, les îlots grossissent et la surface devient plus rugueuse.

La figure 3.5 c) présente la surface du film de W ayant une épaisseur égale à 200 nm. Les îlots sont plus gros et certains semblent coalescer entre eux. En augmentant encore l'épaisseur jusqu'à 400 nm et 600 nm (Fig. 3.5 d et e), le sommet des îlots devient pointu et toujours avec une répartition aléatoire. Notons que l'effet d'ombrage est moins marqué dans ces films et qu'il y a des vides entre les colonnes, tout comme pour les dépôts déposés à 4×10^{-3} mbar.

Les films ayant une épaisseur de 800 nm et 1000 nm (Fig. 3.5 f) et g) respectivement) possèdent des sommets qui semblent être facettés et allongés perpendiculairement au flux de W. Du côté du flux des particules de W, les colonnes possèdent une arête abrupte tandis que du côté opposé, des petits grains sont observés. De plus, l'espace entre les colonnes est plus remarquable pour ces épaisseurs, mais il est moins grand que dans le cas des films préparés à 4×10^{-3} mbar pour une même épaisseur. Notons que la rugosité de la surface tend à augmenter avec l'épaisseur mais de façon moins significative que pour les dépôts déposés à 4×10^{-3} mbar.

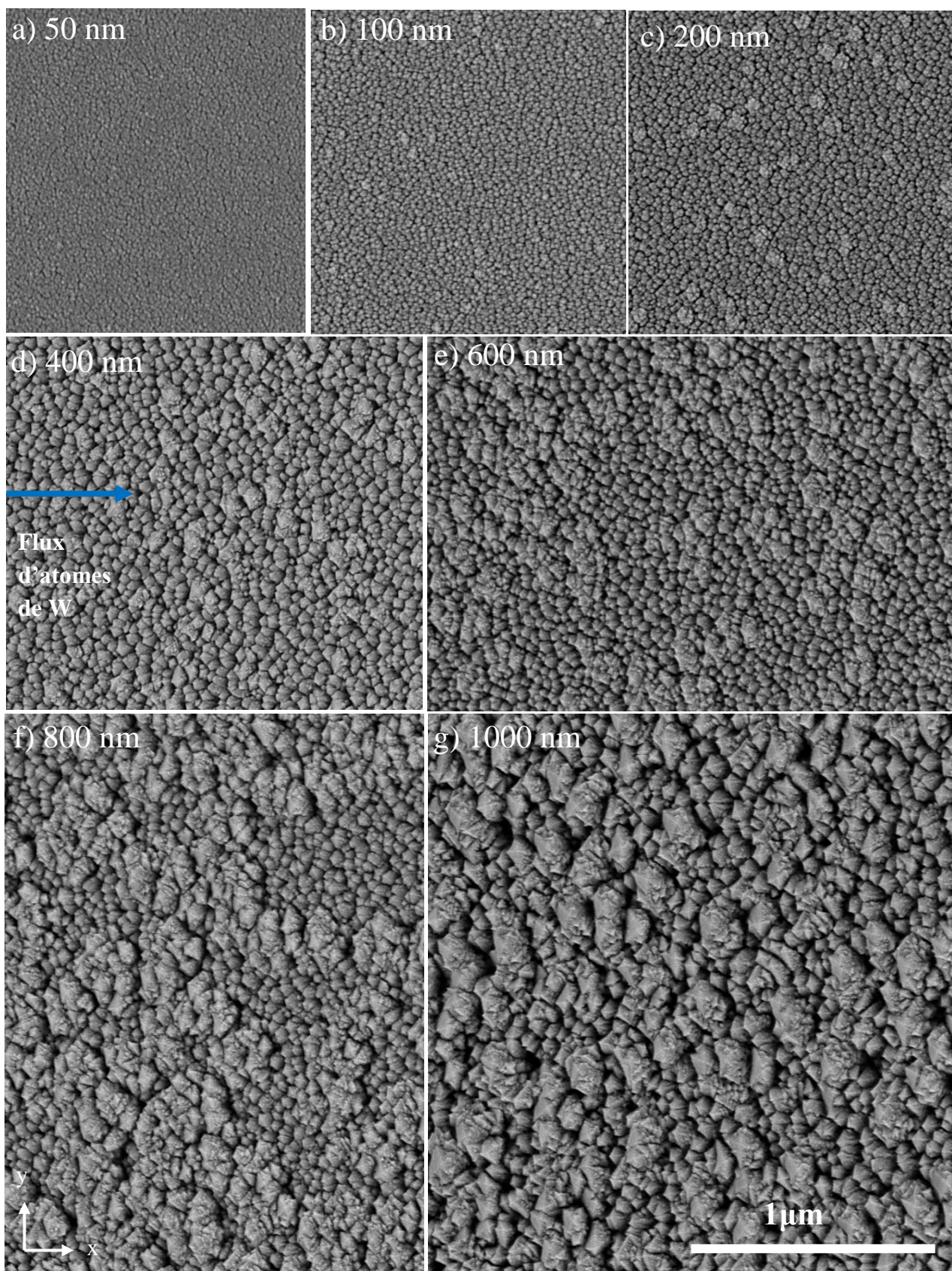


Figure 3.5. Observations MEB en électrons secondaires de la surface des films de W déposés à 15×10^{-3} mbar avec $I_W = 140$ mA. Ces films ont différentes épaisseurs : a) 50 nm, b) 100 nm, c) 200 nm, d) 400 nm, e) 600 nm, f) 800 nm et g) 1000 nm.

La même série d'échantillons observés en surface avec la [figure 3.5](#), est analysée sur la tranche et présentée sur la [figure 3.6](#). La [figure 3.6 a\)](#) montre une structure colonnaire peu discernable et mal définie pour un film d'épaisseur égale à 50 nm. Les colonnes semblent être perpendiculaires à l'interface film/substrat. La [figure 3.6 b\)](#) présente le film ayant une épaisseur de 100 nm. On distingue mieux les colonnes qui semblent être légèrement inclinées ($\beta = 13^\circ$) et possèdent des largeurs constantes sur toute l'épaisseur du film. Les espacements entre les colonnes sont plus petits que ceux observés dans les films préparés à 4×10^{-3} mbar.

Les images de la [figure 3.6 c\), d\) et e\)](#) montrent les films ayant respectivement 200 nm, 400 nm et 600 nm d'épaisseur. Pour ces trois épaisseurs, les colonnes sont plus rapprochées les unes des autres en comparant avec celles du film de W déposé à 4×10^{-3} mbar. Elles sont inclinées de la même manière et possèdent une largeur relativement constante sur toute l'épaisseur du film. De plus, on peut distinguer de la germination secondaire sur certaines colonnes.

Les images de la [figure 3.6 f\) et g\)](#) représentent les films ayant 800 nm et 1000 nm, respectivement. On remarque que même si l'épaisseur des films augmente, l'inclinaison des colonnes reste identique. Le vide entre les colonnes augmente et devient plus visible. La couche dense à l'interface substrat/film observée pour les films déposés à 4×10^{-3} mbar, n'est pas notée pour ces films. De plus, des croissances secondaires (multiples ramifications) sont clairement distinguables essentiellement sur le côté opposé de la cible de W. Cela est attribué au flux de particules de W qui sont moins directionnelles avec l'augmentation de la pression.

En outre, une forte épaisseur conduit à la formation de pointes triangulaires au sommet des colonnes ainsi que la formation de colonnes plus larges que d'autres. Cette structure colonnaire suit la direction du flux de particules de W. L'élargissement dans la direction de l'axe des z de certaines colonnes varie de 12 nm jusqu'à 35 nm. Avec cet élargissement, la croissance secondaire apparaît plus marquée tout autour de ces certaines colonnes. On peut suggérer que l'élargissement des colonnes peut être relié au regroupement de quelques colonnes.

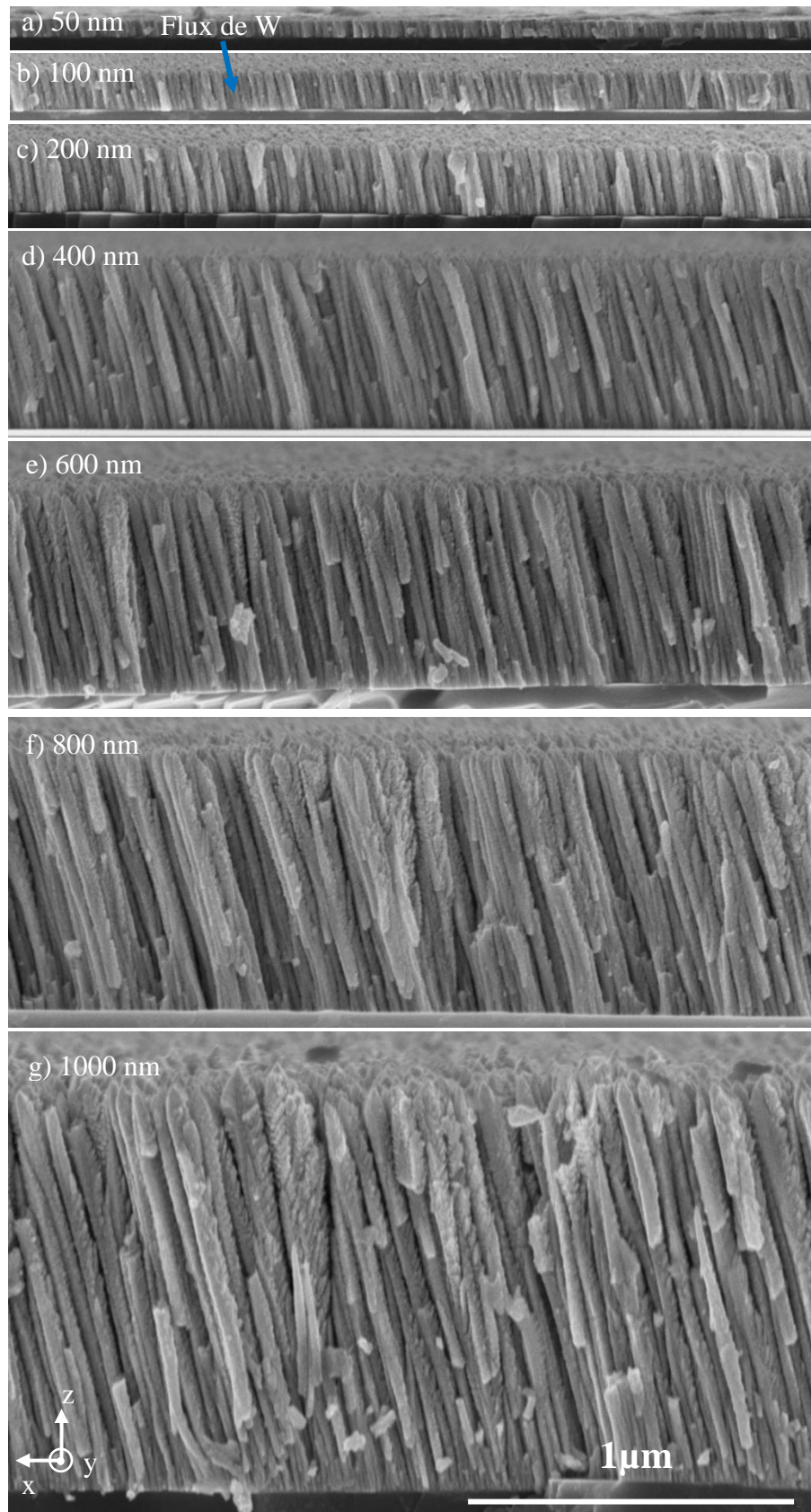


Figure 3.6. Observations MEB en électrons secondaires de la tranche des films de W déposés à $p = 15 \times 10^{-3}$ mbar avec $I_w = 140$ mA. Ces films ont différentes épaisseurs : a) 50 nm, b) 100 nm, c) 200 nm, d) 400 nm, e) 600 nm, f) 800 nm et g) 1000 nm.

2.3. Caractérisation des largeurs

Les colonnes ont des largeurs dissymétriques, comme remarqué et discuté précédemment dans la figure 3.3. Afin d'étudier cette dissymétrie des largeurs en fonction de l'épaisseur des films, des mesures des largeurs perpendiculaires et parallèles ont été effectuées sur 150 colonnes de chaque échantillon des séries déposées en variant l'épaisseur. Ces mesures ont été réalisées en utilisant le logiciel « image J » [9] et le logiciel « montainsmaps » [10]. Chaque barre d'erreur représente l'écart-type des valeurs mesurées pour chaque échantillon. Une évolution linéaire « $d_n = \varepsilon L + \text{cte}$ » (3.1) est obtenue pour chacune des trois séries qui sont présentées sur la figure 3.7 c). Cette évolution lie les largeurs perpendiculaires (d_{\perp}) ou parallèles ($d_{//}$) avec la longueur de la colonne (L). Cette dernière est obtenue d'après la relation qui lie l'épaisseur du film (e) et l'angle des colonnes β selon : « $L = \frac{e}{\cos(\beta)}$ » (3.2). La valeur du coefficient (ε) est un facteur important qui rend compte de la forme, de la taille et de l'espacement final des colonnes. Il est alors important de comprendre les mécanismes qui déterminent la valeur de cet exposant. Ainsi, une observation transversale des films de W produits à 4×10^{-3} mbar a été réalisée. La figure.3.7 a) b) présente les films ayant une épaisseur de 400 nm et 600 nm, respectivement. Ces images ont été prises en inclinant le porte-substrat à 35° par rapport à la normale de la surface du film. Les colonnes croissent ainsi dans la direction y (perpendiculairement au flux de particules), ce qui donne lieu à une forme « d'éventail » de la largeur perpendiculaire d_{\perp} de la colonne. Cette dernière devient de plus en plus elliptique, en forme de croissant (A) à mesure que le dépôt se poursuit. Ce genre de croissance produit une structure anisotrope. On peut aussi noter que la face des colonnes exposée au flux de W semble plus dense et lisse que celle opposée au flux. Une telle anisotropie structurale a également été rapportée pour d'autres films GLAD [11,12] et se produit pour des angles incidents supérieurs à 60° . En outre, la largeur perpendiculaire (d_{\perp}) augmente avec la longueur de la colonne de 24-26 jusqu'à 500-400 nm. La largeur parallèle $d_{//}$ varie moins, de 12-13 nm jusqu'à 160-115 nm pour les basses pressions ($2,5 - 4 \times 10^{-3}$ mbar), respectivement. Aussi, pour la pression de $2,5 \times 10^{-3}$ mbar, la largeur perpendiculaire (500 nm) est plus grande que la largeur parallèle (155 nm), et de même pour la pression 4×10^{-3} mbar avec $d_{\perp} = 400$ nm supérieur à $d_{//} = 116$ nm. Pour la pression plus élevée de 15×10^{-3} mbar, les largeurs maximales sont bien inférieures avec $d_{//} = 40$ nm et $d_{\perp} = 80$ nm. Ainsi, d'après la relation « $d_n = \varepsilon L + \text{cte}$ » (3.1), les coefficients (ε) des directions perpendiculaires pour les basses pressions ($2,5 - 4 \times 10^{-3}$ mbar) sont $\varepsilon_{\perp} = 0,319 \pm 0,049$ et $\varepsilon_{\perp} = 0,186 \pm 0,049$, respectivement. Ils sont supérieurs à celui des directions perpendiculaires de la pression élevée avec $\varepsilon_{\perp} = 0,047 \pm 0,005$. De plus, pour chaque pression, les coefficients (ε) pour la largeur perpendiculaire sont systématiquement supérieurs à ceux de la largeur parallèle ($\varepsilon_{\perp} = 0,319 \pm 0,049 - \varepsilon_{\perp} = 0,186 \pm 0,049 - \varepsilon_{\perp} = 0,047 \pm 0,005$ et $\varepsilon_{//} = 0,119 \pm 0,013 - \varepsilon_{//} = 0,071 \pm 0,010 - \varepsilon_{//} = 0,027 \pm 0,003$). Ces résultats illustrent bien la croissance anisotrope des colonnes. Cependant, pour les pressions basses, les coefficients (ε) parallèles et perpendiculaires (dans le cas d'une loi en puissance) sont semblables $\varepsilon_{//} \approx \varepsilon_{\perp} = 1,03 \pm 0,09$. De plus, ces coefficients (ε) sont supérieurs à ceux pour les pressions élevées $\varepsilon_{//} \approx \varepsilon_{\perp} = 0,34 \pm 0,04$. Ces résultats rendent compte de la différence de croissance des colonnes pour les pressions basses et élevées.

Ainsi, pour les pressions basses, le flux est dans un régime majoritairement balistique qui favorise l'effet d'ombrage. Ce dernier provoque l'élargissement des colonnes et conduit à obtenir des architectures colonnaires anisotropes. Les pressions élevées conduisent à une augmentation du nombre de particules thermalisées qui produisent un flux multidirectionnel.

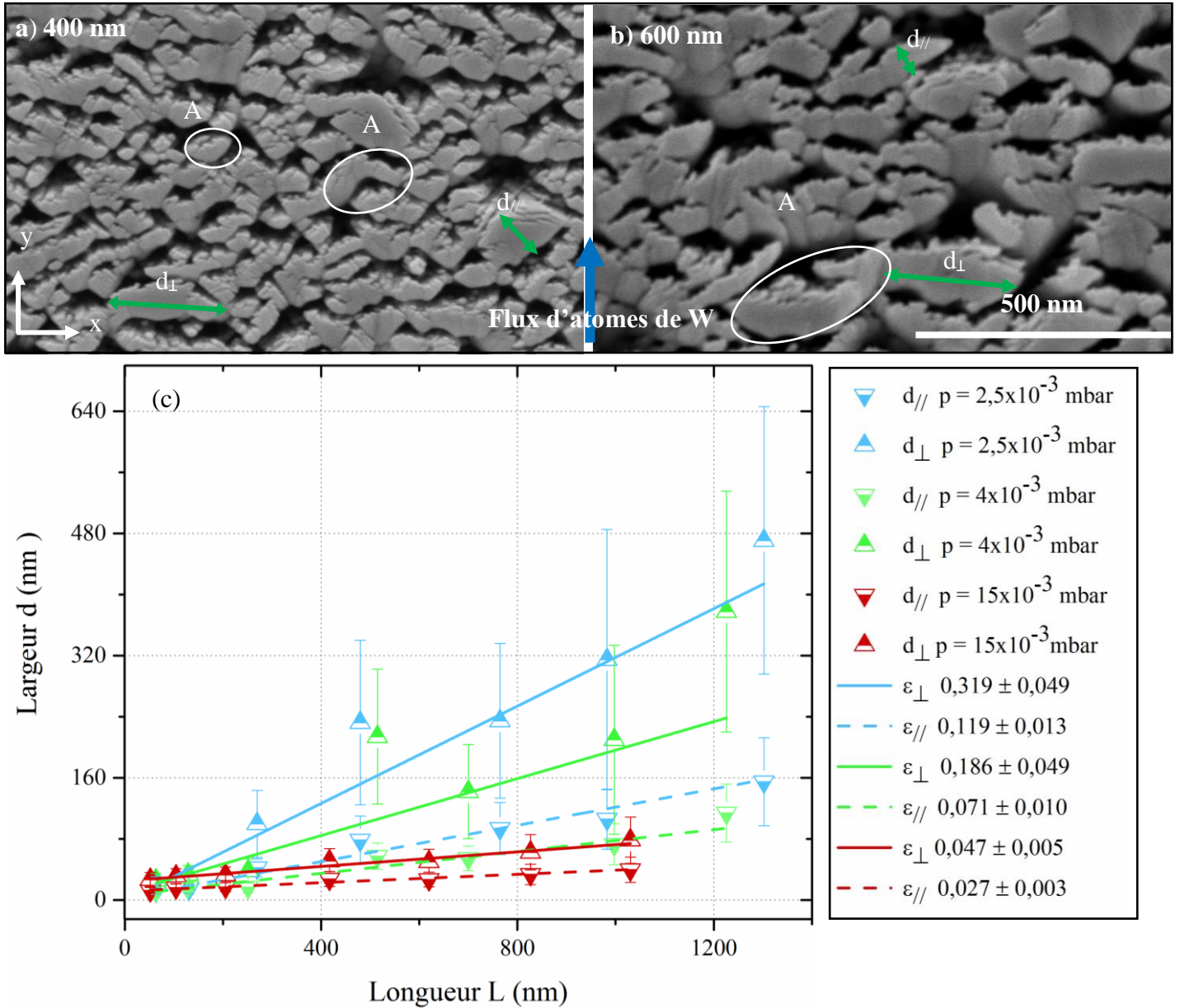


Figure 3.7. a) Observation MEB en électrons secondaires du film de W ayant une épaisseur de 400 nm et incliné de 35° : b) avec une épaisseur de 600 nm. c) Variation des largeurs perpendiculaires d_{\perp} et parallèles d_{\parallel} en fonction de la longueur des colonnes de films de W produits à 3 pressions différentes : $2,5 \times 10^{-3}$ mbar, $4,0 \times 10^{-3}$ et 15×10^{-3} mbar.

Par conséquent, il existe une compétition entre l'effet d'ombrage (favorisé à basse pression) et l'effet de la diffusion (favorisé par la thermalisation des espèces). L'effet d'ombrage tend à élargir les colonnes alors que l'effet de diffusion force les colonnes à se développer axialement.

2.4. Angles des colonnes

L'angle des colonnes β est mesuré à partir des images MEB des films de W observés sur la tranche (moyenne de 4 à 5 valeurs) et au centre de l'échantillon. La variation de l'angle des colonnes β des films de W en fonction de différentes épaisseurs est représentée dans la figure 3.8.

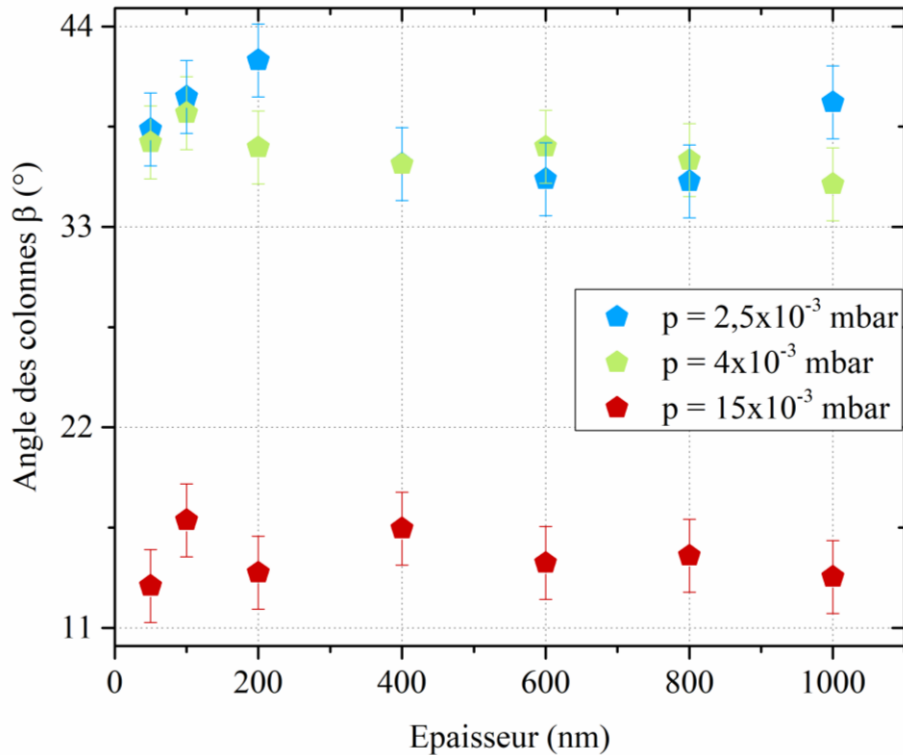


Figure 3.8. Angle des colonnes β des films de W en fonction de l'épaisseur. Les films de W sont déposés à une intensité de courant de 140 mA et pour trois pressions différentes.

À une pression élevée (15×10^{-3} mbar), l'angle des colonnes est $\beta = 16 \pm 2^\circ$, quelle que soit l'épaisseur des films. Pour les basses pressions ($2,5$ et 4×10^{-3} mbar), les angles des colonnes β de ces deux séries sont sensiblement constants et plus élevés avec $\beta = 38 \pm 2^\circ$. Le libre parcours moyen des particules pulvérisées à ces basses pressions est 4,5 à 7,2 cm. Cela conduit à un flux de particules pulvérisées essentiellement directionnel. A 15×10^{-3} mbar, l'angle des colonnes β chute à 16 - 13° et reste stable avec l'épaisseur. Cela implique que les particules sont moins directionnelles et qu'elles arrivent de tous les côtés sur les colonnes formées. Il est alors intéressant de noter que les premiers stades de croissance montrent que l'angle des îlots (voir des nano-colonnes) est perpendiculaire à l'interface film/substrat. Dans le cas de nos films de W, dès 100 nm d'épaisseur, l'angle des colonnes atteint sa valeur finale ce qui explique que l'effet d'ombrage se manifeste dès les premiers nanomètres d'épaisseur.

Deux modèles ont été utilisés pour prédire le lien entre l'angle d'inclinaison du substrat α et l'angle des colonnes β . Nieuwenhuizen et Haanstra [13] ont effectué une comparaison de ces deux angles avec la règle des tangentes « $\tan \alpha = 2 \tan \beta$ » (3.3). Cette règle n'est validée par l'expérience que pour des angles d'inclinaison du substrat α inférieurs à 50-60° [14]. Par la suite, à partir de considérations géométriques bidimensionnelles, Tait *et al.* [15] proposent une autre loi plus pertinente

« $\beta = \alpha - \arcsin \frac{(1 - \cos \alpha)}{2}$ » (3.4). Récemment, Alvarez *et al.* [14] ont comparé ces deux relations avec des études expérimentales sur le Ti, Ta₂O₅, ITO, SiO₂ et avec une modélisation effectuée par simulation en utilisant le logiciel SIMTRA [16]. Il a été conclu que dans la plupart des cas, les règles empiriques utilisées sont incapables d'expliquer la dépendance de ces deux angles sur la croissance colonnaire. En effet, pour le cas des films de W et suivant la loi des tangentes, β devrait être égal à 70° pour 2,5, 4, et 15x10⁻³ mbar. De plus, suivant la loi des cosinus, on devrait obtenir β égal à 56° pour p = 2,5, 4 et 15x10⁻³ mbar. On remarque que ces valeurs calculées sont différentes des valeurs obtenues expérimentalement. Ces deux relations ne sont donc pas valides pour nos films de W.

Ainsi, de nombreux paramètres expérimentaux conduisent à des désaccords avec ces relations : la pression de travail, la vitesse de dépôt, la diffusion des adatoms, la nature des matériaux, et la température sont autant de facteurs agissant sur la structure du film [17–20].

2.5. Analyses par diffraction des rayons X

La figure 3.9 présente les diffractogrammes de rayons X obtenus à partir des trois séries d'échantillons de films de W déposés à trois pressions différentes. Ces films ont des épaisseurs qui varient de 50 nm à 1000 nm.

Les signaux diffractés correspondent aux plans (200) et (210) de la phase cc du β -W et au plan (110) de la phase cc du α -W (ICDD-pdf # 65-6453 et ICDD-pdf # 04-0806, respectivement). Ces pics sont systématiquement décalés vers les angles 2θ plus élevés par rapport aux positions théoriques. On peut attribuer ces décalages au fait que les films GLAD ont une concentration élevée en défauts de croissance tels que des défauts d'empilement [21] (d'après Karabacak *et al.* [5], l'état de contrainte des films GLAD est négligeable quand $\alpha > 80^\circ$).

Ces diffractogrammes montrent aussi que les films de W déposés à la plus basse pression (2,5x10⁻³ mbar) sont mieux cristallisés notamment pour une épaisseur de 1000 nm. En revanche, pour les films de faibles épaisseurs et ceci quelle que soit la pression, ils sont mal cristallisés. Les films ayant une épaisseur supérieure ou égale à 400 nm présentent un mélange des phases β -W (200) et α -W (110). Le diffractogramme du film de 1000 nm d'épaisseur montre le pic le plus intense. Ce pic est décalé aux angles plus élevés que la position théorique de la phase α -W (110). En augmentant la pression jusqu'à 4x10⁻³ mbar, les films deviennent moins cristallisés et comporte aussi un mélange des deux phases. Finalement en augmentant encore plus la pression, les films sont mal cristallisés même pour le film ayant la plus grande épaisseur. Notons enfin que la présence de la phase β -W est à relier à la forte porosité des films. En effet, l'oxydation du W favorise la formation de la phase β [22]. De plus, les films produits à faible pression semblent mieux cristallisés. Les particules de W pulvérisées à cette basse pression possèdent plus d'énergie ce qui conduit à obtenir une plus grande diffusion des atomes de W, et donc une meilleure organisation structurale.

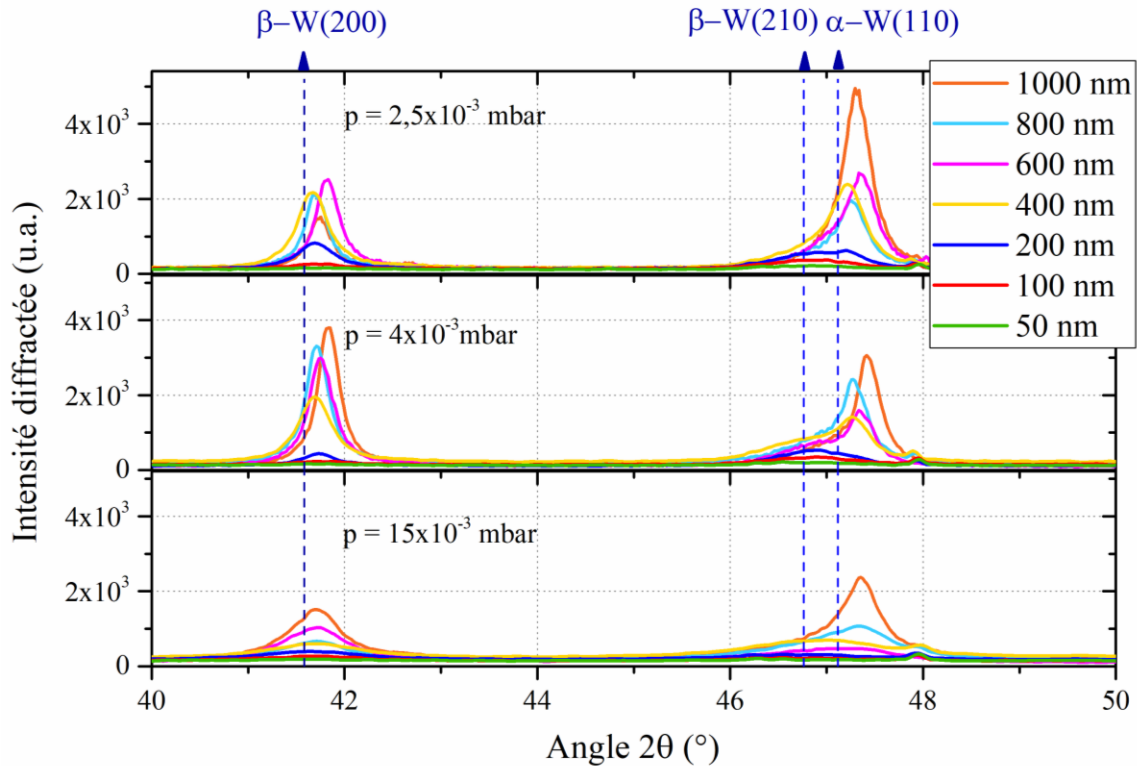


Figure 3.9. Diffractogrammes de rayons X pour trois séries de films de W en fonction de l'épaisseur. Les pressions utilisées sont $2,5, 4$ et 15×10^{-3} mbar.

A pression élevée (15×10^{-3} mbar), les particules de W sont moins énergétiques (effet de la thermalisation), ce qui conduit à des films moins organisés et une concentration plus élevée en défauts dans les colonnes. En ajoutant le fait que l'angle d'inclinaison est $\alpha = 80^\circ$, on peut alors suggérer que les films de W déposés à pression élevée présentent des porosités intra- et inter-colonnaires.

3. Influence de la pression

3.1. Microstructure

La pression de pulvérisation est un paramètre fondamental en pulvérisation cathodique. Afin de mettre en évidence l'importance de ce paramètre expérimental, une série de films minces de W a été réalisée pour différentes pressions de travail $p = 2,5 - 3,5 - 4 - 6 - 8 - 10 - 15 \times 10^{-3}$ mbar. L'intensité du courant utilisée pour ces films était la même pour tous les films de W, soit $I_W = 140$ mA. L'épaisseur était comprise entre 400 et 450 nm. Des observations de la surface et de la tranche des différents côtés ont été réalisées. La représentation schématique suivante (figure 3.10) montre les différents endroits observés.

Dans la figure 3.11 on présente les observations des films déposés à $2,5 - 4$ et 15×10^{-3} mbar, respectivement.

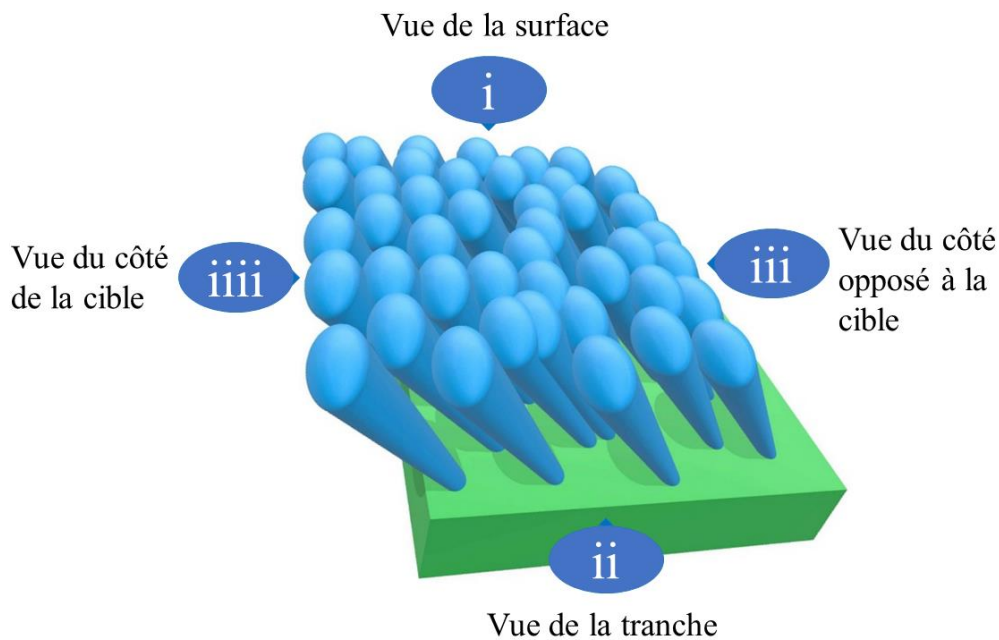


Figure 3.10. Représentation schématique d'un film de W montrant les différentes vues d'observation au MEB.

La figure 3.11 i₁) ii₁) présente la surface et la tranche du film de W déposé à $2,5 \times 10^{-3}$ mbar. Ces images montrent que le film de W possède une structure colonnaire inclinée de 38° qui suit la direction du flux des atomes de W incidents. La vue du côté opposé à la cible de W (Fig. 3.11 iii₁) nous permet d'observer la croissance des fibres dans l'axe des colonnes ainsi que de minces colonnes dans ce même axe. On note également la présence de colonnes denses à l'interface film/substrat. De plus, certaines colonnes montrent un arrêt de croissance dû à l'effet d'ombrage qui se manifeste dès les premiers 50 nm. La taille et la forme des colonnes n'est pas uniforme et la majorité d'entre elles possède une forme en éventail. De plus, cette vue montre des colonnes qui possèdent un élargissement anisotrope des largeurs perpendiculaires et parallèles, comme expliqué par la figure 3.7 en utilisant la relation linéaire. Karabacak *et al.* [23,24] ont aussi étudié la croissance des colonnes de différents matériaux comme le Cu, W, Co, ou encore le Si. Ils ont utilisé la loi de puissance pour expliquer ce phénomène d'élargissement anisotrope.

L'observation du côté de la cible de W est présentée à la figure 3.11 iiiii₁). Les colonnes apparaissent compactes et denses. Les colonnes avec arrêt de croissance sont mélangées avec les autres. Les colonnes moins larges sont collées les unes aux autres. Il est intéressant de noter que depuis cette vue, on n'observe pas de croissance secondaire sur les colonnes, ce qui confirme la présence du côté lisse des colonnes préalablement présenté au paragraphe de caractérisation des largeurs.

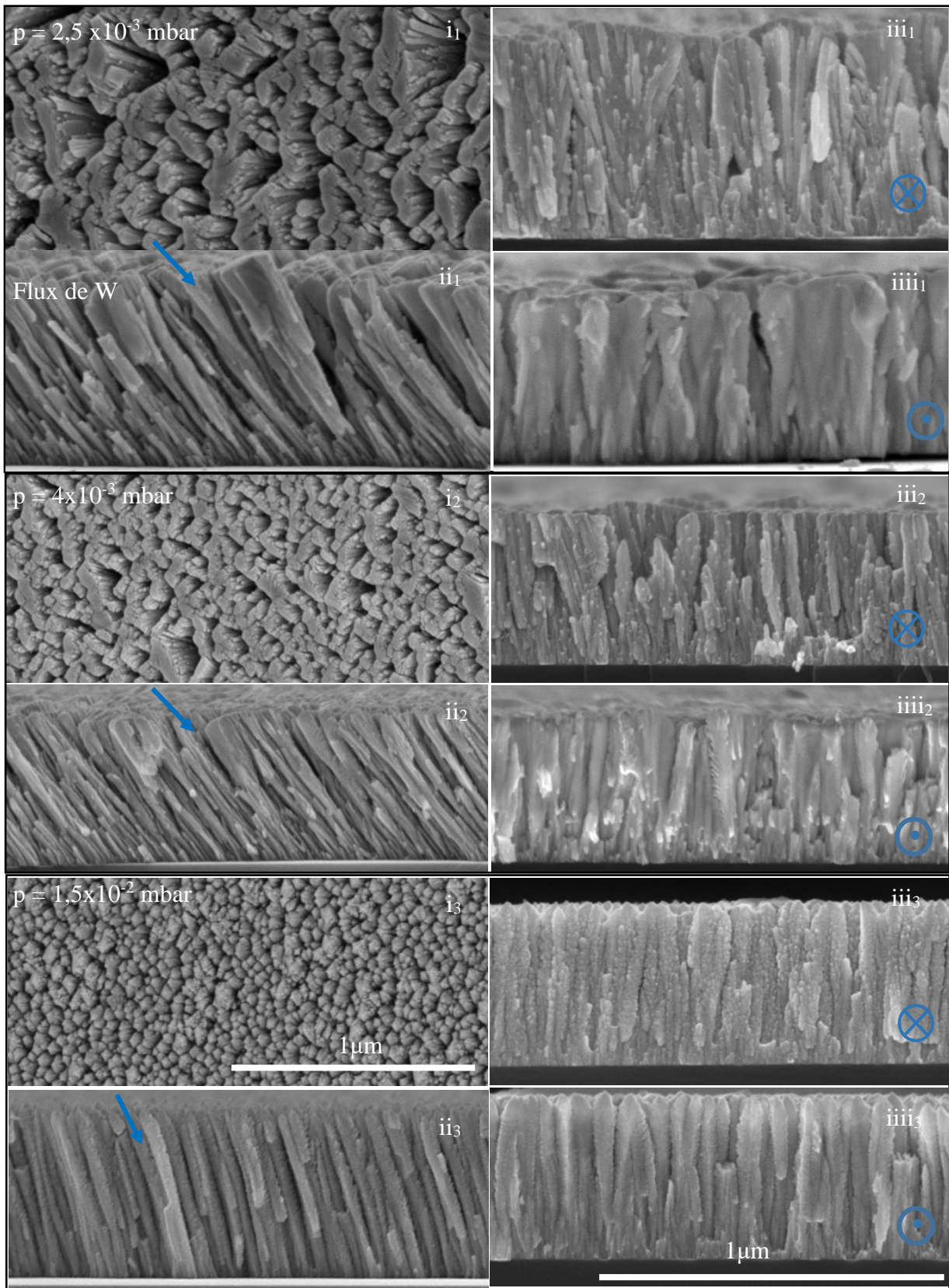


Figure 3.11. Images MEB en électrons secondaires de la surface, de la tranche, du côté de la cible de W et du côté opposé à la cible de W de films déposés à $p = 2,5 - 4$ et 15×10^{-3} mbar.

Cependant, cette morphologie lisse a entraîné des difficultés d'observation et plus particulièrement de focalisation. En effet, de ce côté des colonnes, les particules de W arrivent avec suffisamment d'énergie et se figent sur les colonnes, ce qui leur donnent un aspect dense avec un profil abrupt. Ainsi, avec l'effet d'ombrage, d'autres atomes arrivent au sommet des colonnes et diffusent plus facilement à la surface de la colonne. Ils créent alors de larges colonnes fibreuses telles que celles observées à la [figure 3.3](#). Par conséquent, la morphologie des colonnes observées du côté la cible de W est différente de celle observée du côté opposé à la cible de W. Cette différence est induite par la position de la cible de W et dépend aussi des caractéristiques du matériau. En effet, Brown et Robbie [25] ont étudié la croissance d'un film mince de différents côtés à base d'Ag et de Cu. Ils ont montré la présence de fibres d'un côté et plus compact de l'autre côté.

Le film déposé à 4×10^{-3} mbar est semblable à celui déposé à $2,5 \times 10^{-3}$ mbar. Les différentes vues sont présentées dans la [figure 3.11 i2\) ii2\) iii2\) iii2\)](#). La vue du côté opposé à la cible de W montre des colonnes moins larges. Dans ces conditions et pour des pressions de travail inférieures à 6×10^{-3} mbar, les observations effectuées montrent des films semblables où le flux incident reste majoritairement directif. Tandis que pour une pression supérieur à 6×10^{-3} mbar, un changement de forme structurale est observé.

Comme expliqué précédemment, l'effet d'ombrage, est prépondérant et provoque l'élargissement des colonnes. Cet élargissement qui a donné $\varepsilon_{\perp} = 0,319 \pm 0,049$ comme coefficient perpendiculaire et $\varepsilon_{//} = 0,119 \pm 0,013$ comme coefficient de croissance parallèle, confirme que les films possèdent une structure anisotrope. Ainsi, la largeur perpendiculaire reste systématiquement plus grande que la largeur parallèle.

La [figures 3.11 i3\) ii3\)](#) présente la surface et la tranche du film de W déposé à 15×10^{-3} mbar. Ces images montrent des colonnes avec peu d'anisotropie structurale. L'angle d'inclinaison des colonnes chute de 38° pour $2,5 \times 10^{-3}$ mbar à 17° pour 15×10^{-3} mbar. Cette diminution est liée à une contribution moindre de l'effet d'ombrage qui est devenu moins significatif pour des pressions élevées. Ces colonnes possèdent des sommets de forme triangulaire et des germinations secondaires. Les colonnes présentées à la [figures 3.11 iii3\)](#) sont observées du côté opposé à la cible de W. Elles apparaissent moins fibreuses que celles observées pour les basses pressions, mais possèdent des germinations secondaires en forme de nodules. Ceci est noté dans toutes les directions et est attribué au flux d'atomes multidirectionnel. De plus, pour des pressions élevées, la croissance latérale n'est pas observée mais plutôt une croissance de plus en plus isotrope avec des largeurs perpendiculaires et parallèles plus petites que celles des basses pressions. Ces résultats sont à corrélés au flux d'atomes de W moins directionnel, ce qui conduit à une structure moins cristallisée comme l'ont montré les résultats de DRX. ([Fig. 3.9](#)). La [figure 3.11 iii3\)](#) est une vue du côté de la cible de W. Cette image montre des colonnes lisses et perpendiculaires à la surface du substrat. Ces colonnes uniformes sont moins compactes que celles observées pour les basses pressions. Ce changement de morphologie est lié au flux de particules qui est moins directionnel quand la pression augmente. En effet, le libre parcours moyen ainsi que l'énergie des atomes de W diminuent. Cela conduit à obtenir des particules thermalisées plus nombreuses. Il est intéressant de remarquer que l'observation de ce film de tous les côtés montre des colonnes avec un sommet pyramidal. On note aussi que pour des pressions élevées,

la distance entre les colonnes semble diminuer mais le taux de porosité reste élevé. Cette porosité semble être une porosité inter- et intra-colonnaire sans coalescence entre les colonnes. De plus, le nombre de colonnes pour une même échelle, semble être plus élevé. Au final, l'analyse morphologique de ces films déposés pour différentes pressions nous permet de conclure que le phénomène de thermalisation des particules pulvérisées, et donc leur diffusion sur les colonnes en cours de croissance, a un impact important sur la morphologie finale des films. La représentation schématique ci-dessous illustre le processus de diffusion des atomes pour les pressions basses et élevées (Fig. 3.12)

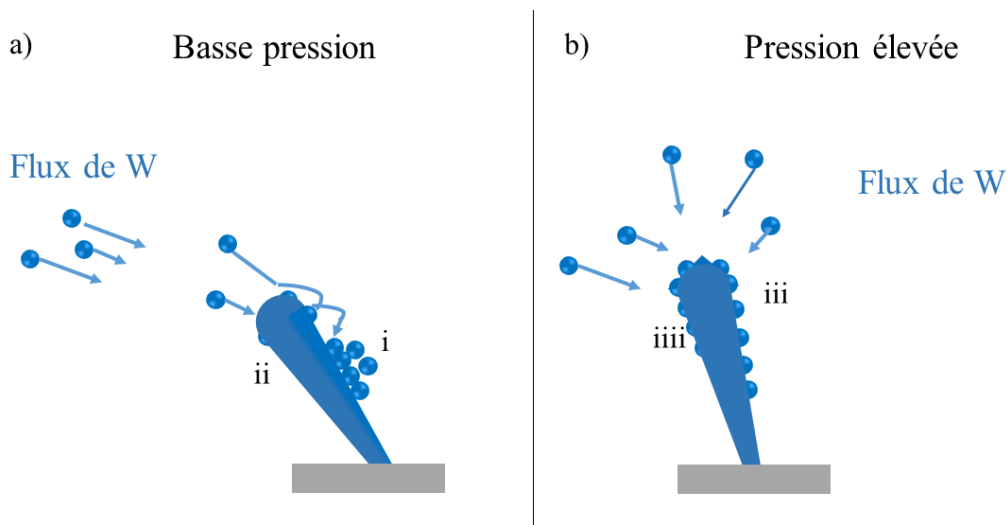


Figure 3.12. Représentation schématique montrant les différents flux d'atomes arrivant sur les colonnes des films de W déposés : a) à basse pression et b) à pression élevée.

Pour les basses pressions, l'effet d'ombrage est dominant et favorise l'inclinaison des colonnes. Les atomes de W pulvérisés arrivent avec un régime balistique sur le sommet des colonnes. Une partie de ces atomes se bloque sur la colonne du côté de la cible de W (Fig. 3.12 a) (ii)). Une autre partie des atomes diffuse facilement sur la surface des colonnes et crée des fibres en forme de colonnes très minces (Fig. 3.12. (a) (i)). Finalement, certains atomes de W se figent sur le sommet de colonnes larges et provoquent leur élargissement dans les directions perpendiculaires au flux de W.

Pour les pressions élevées l'effet d'ombrage est moins significatif. Il conduit à obtenir des colonnes quasi normales à la surface du substrat. Le régime est majoritairement thermalisé d'où des atomes de W pulvérisés arrivant aux sommets des colonnes depuis toutes les directions. Ils créent des grains nanométriques sur les colonnes (Fig. 3.12. b) (iii)). D'autres atomes de W se bloquent sur les colonnes du côté de la cible de W (Fig. 3.12. b) (iiii)) où la diffusion est plus difficile.

Comme pour l'étude des séries réalisées précédemment pour différentes épaisseurs, la mesure des largeurs parallèles et perpendiculaires a été effectuée sur les colonnes des échantillons déposés pour différentes pressions. La figure 3.13 montre la variation des largeurs parallèles et

perpendiculaires en fonction de la pression de travail. Les barres d'erreurs représentent l'écart-type calculé pour 150 mesures effectuées sur chaque échantillon.

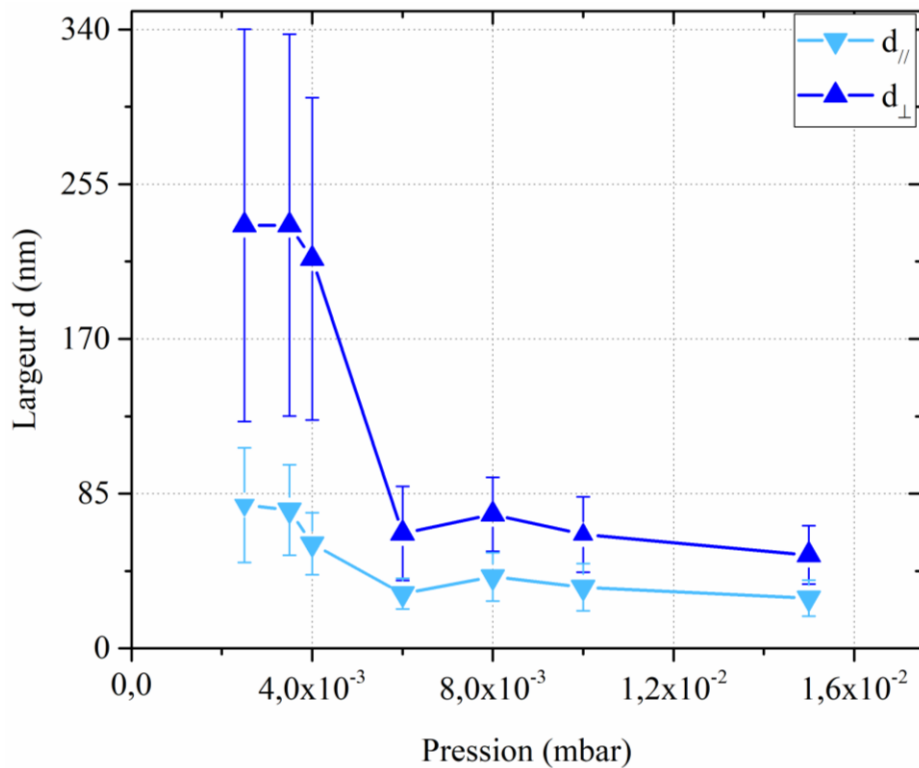


Figure 3.13. Variation des largeurs perpendiculaires d_{\perp} et parallèles d_{\parallel} au flux de W pour la série de films minces déposés pour différentes pressions de travail.

Comme le montre cette figure, l'écart-type des diamètres perpendiculaires des films déposés à basses pressions ($\leq 4 \times 10^{-3}$ mbar) est plus grand et diminue pour les pressions élevées. Ces résultats sont liés à la grande variation des tailles de largeurs perpendiculaires. En effet, pour l'épaisseur de 50 nm observée à la Fig. 3.3, les largeurs au début de la croissance sont sensiblement égales. Les colonnes s'élargissent avec l'épaisseur. Cet élargissement des colonnes à basse pression s'explique essentiellement par :

- i) l'effet d'ombrage qui se manifeste dès les 50 premiers nm d'épaisseur,
- ii) le régime balistique qui correspond à des particules énergétiques à basse pression.

3.2. Angles des colonnes

Les angles des colonnes des films de W déposés à des pressions différentes sont présentés à la [figure 3.14](#).

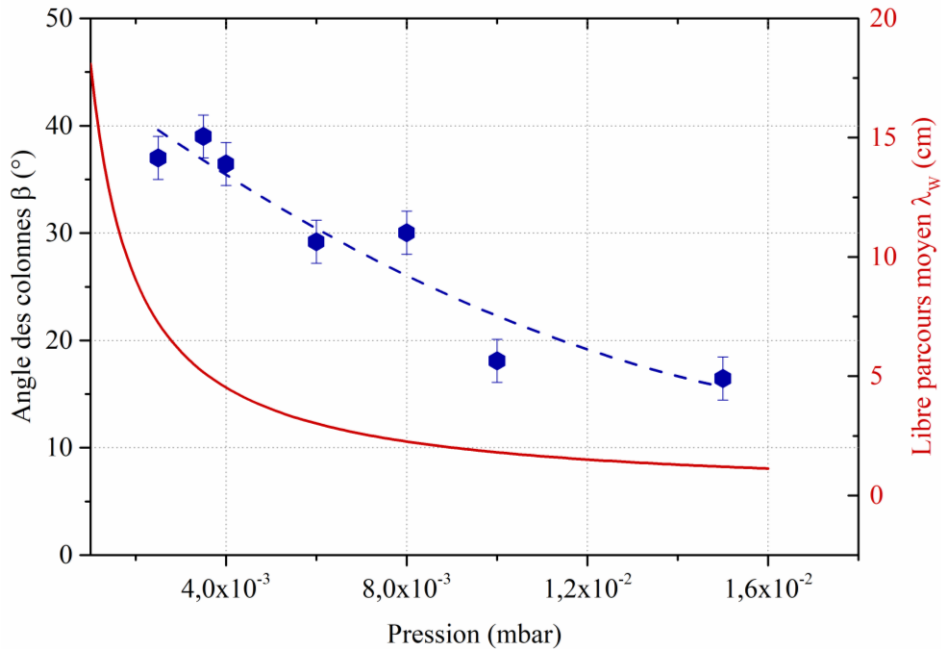


Figure 3.14. Angle des colonnes β des films de W (hexagones bleu marine), et variation du libre parcours moyen des atomes de W (ligne rouge) en fonction de la pression.

Ces mesures nous permettent de voir que l'angle des colonnes β décroît avec l'augmentation de la pression de pulvérisation : de $\beta = 38^\circ$ pour $2,5 \times 10^{-3}$ mbar à $\beta = 15^\circ$ pour 15×10^{-3} mbar. Ainsi, pour toutes ces pressions, l'angle des colonnes est inférieur aux valeurs prédites par la loi de Tait *et al.* (56°) [15] et la règle des tangentes (70°) [14]. La modification de l'angle d'inclinaison des colonnes β en fonction de la pression de travail est à attribuer à une diminution du contrôle du flux de particules de W incidentes. En augmentant la pression, on augmente aussi la probabilité de collision des particules. En effet, cette probabilité dépend principalement du libre parcours moyen λ (m) des atomes de W pulvérisés qui est inversement proportionnelle à la pression de pulvérisation [22] suivant l'équation :

$$\lambda = \frac{k_B \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot (r_g + r_w)^2 \cdot p} \quad (3.5)$$

où k_B est la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹), T la température (K), p la pression (Pa), r_g le rayon de covalence de l'atome de gaz Ar (97×10^{-12} m) et r_w le rayon de covalence de tungstène (130×10^{-12} m).

La courbe montrant la variation du libre parcours moyen calculé, pour les atomes de W, en fonction de la pression est également présentée sur la [figure 3.14](#). De cette relation, le libre parcours moyen λ des atomes de W varie de 7,24 cm à 1,20 cm entre $2,5 \times 10^{-3}$ mbar et 15×10^{-3} mbar, respectivement.

En outre, l'utilisation des basses pressions ($\leq 4 \times 10^{-3}$ mbar) limite les collisions entre les particules lors de leur déplacement vers le substrat assurant un flux de vapeur fortement directionnel. Ainsi, ce flux améliore l'effet d'ombrage et conduit à la formation de structures poreuses, (comme le montrent les observations MEB de la [figure 3.3](#)). Le libre parcours moyen diminue et devient plus petit que la distance entre la cible et le substrat (6,5 cm dans notre étude) pour des pressions supérieures à environ 3×10^{-3} mbar.

Pour une pression de $2,5 \times 10^{-3}$ mbar, le libre parcours moyen est de 7,24 cm. Cette valeur est supérieure à la distance cible-substrat. On peut alors supposer que ces conditions expérimentales garantissent un nombre de chocs négligeables et que le flux est composé d'une grande probabilité de particules balistiques. Pour les pressions plus élevées que quelques 10^{-3} mbar, le flux de particules devient plus aléatoire. Les atomes de la phase gazeuse sont majoritairement thermalisés. Les atomes de W pulvérisés atteignent donc le substrat avec une fonction de distribution isotrope [7]. Ce phénomène illustre la thermalisation des particules pulvérisées lorsque la pression augmente de $2,5 \times 10^{-3}$ mbar à 15×10^{-3} mbar.

3.3. Distribution angulaire

Le nombre de collisions entre les particules influence la direction et l'énergie avec lesquelles ces atomes pulvérisés arrivent sur le substrat. Ainsi, différents types de particules existent et sont définies en fonction de leur transport à travers le plasma.

- Les particules balistiques sont celles qui ne subissent pas de collisions avec les autres espèces du plasma, lors du passage de la zone d'érosion de la cible jusqu'au substrat. Elles conservent la même énergie et la même direction avec lesquelles elles ont été éjectées de la cible.

- Les particules thermalisées sont celles éjectées de la cible et qui ont subi une collision avec les autres espèces présentes dans le plasma. Cette collision provoque la perte de leur énergie et de leur direction d'éjection. Elles suivront alors un mouvement aléatoire dans le plasma avant d'atteindre le substrat.

La répartition des particules balistiques et thermalisées dépend des conditions opératoires et surtout, de la pression de pulvérisation et de la distance entre la cible et le porte-substrat.

La [figure 3.15](#) représente la répartition des particules balistiques et thermalisées pour toute la gamme de pressions de travail. Le pourcentage des particules balistiques Φ_B [7,26] a été calculé par la formule suivante :

$$\Phi_B = \Phi_0 \cos(\alpha) e^{-\Xi} \quad (3.6)$$

Avec

$\alpha = 80^\circ$: l'angle d'inclinaison du porte-substrat ($^\circ$)

$$\Xi = \frac{\sigma}{k_B T_v} p \cdot d_{s-w} \quad (3.7)$$

$\Xi = 22,5 \cdot p \cdot d_{s-w}$ (3.8) : le degré de thermalisation ($\text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) en fonction de la pression de travail et de la distance (d_{s-w}) entre la cible et le porte-substrat [7]

Φ_0 : le flux des particules pulvérisées à la position de la cible.

Le pourcentage des particules thermalisées Φ_T [7,26] est donné par l'équation (3.9) :

$$\Phi_T = \Phi_0 \left[\frac{1 - e^{-\Xi}}{\Xi} - e^{-\Xi} \right] \quad (3.9)$$

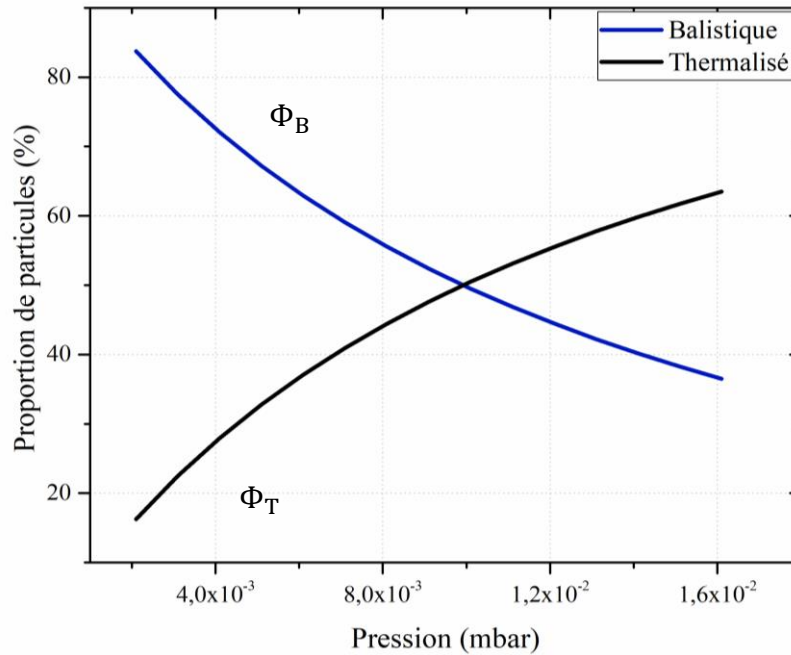


Figure 3.15. Variation du pourcentage balistique et thermalisé de particules pulvérisées en fonction de la pression de travail. La courbe bleu marine représente le pourcentage de particules balistiques tandis que la courbe noire représente le pourcentage de particules thermalisées.

Les courbes se croisent pour une pression de l'ordre de 10^{-2} mbar. Cet ordre de grandeur de pression corrobore les observations MEB de la figure 3.11 où on a observé un changement de morphologie dans la structure des colonnes à cette gamme de pressions. Ces pourcentages de particules balistiques et thermalisées se corrént aussi avec le calcul du libre parcours moyen présenté dans la figure 3.14. L'angle de déviation Θ (qui est fonction des angles α et φ) définit la distribution angulaire des particules atteignant le substrat. La répartition angulaire Θ des particules dépend de la pression de travail ainsi que du rapport de forme entre la cible et le substrat. Dans le cas où λ_w est de l'ordre de grandeur de la distance cible-substrat et inférieur aux dimensions de l'enceinte, les atomes arrivant sur le substrat peuvent prendre toutes les valeurs de Θ comprises entre -90 et 90° avec une seule collision. En revanche, dans le cas où λ_w est supérieur aux dimensions de l'enceinte et donc à la distance cible-substrat, la première collision subie par les atomes sera une des surfaces du système (enceinte ou substrat).

Cette modification des trajectoires des particules est représentée dans la figure 3.16 par les distributions angulaires Θ des atomes de W frappant le substrat, en fonction de l'angle azimutal φ de la cible de W. Ces distributions angulaires ont été déterminées à l'aide du simulateur de transport de

flux de pulvérisation SIMTRA [16] pour $2,5 - 4 - 6$ et 15×10^{-3} mbar. Ces calculs sont en accord avec d'autres résultats ayant des conditions de pulvérisation similaires [27,28].

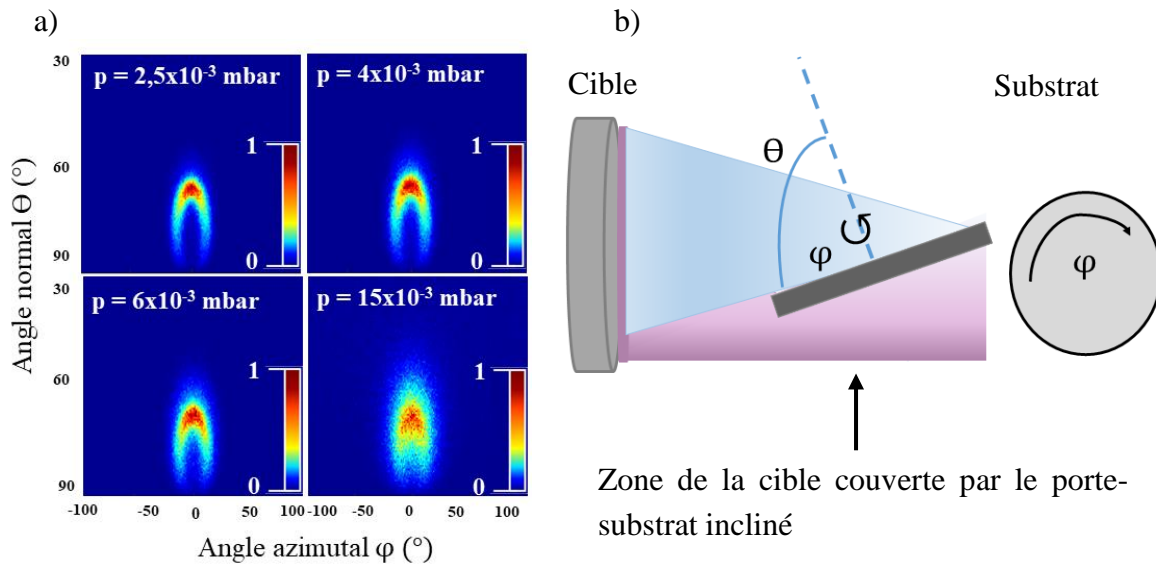


Figure 3.16. a) Angle normal Θ des particules de W arrivant sur le substrat en fonction de l'angle azimutal φ calculé avec le logiciel SIMTRA [16] pour les films de W déposés à des pressions de $2,5 - 4 - 6$ et 15×10^{-3} mbar. b) Représentation schématique de la projection de la distribution des particules sortant de la cible pour arriver au substrat.

Les particules sont pulvérisées selon un angle de déviation fonction de α et φ . Cet angle de déviation augmente avec le diamètre de la cible W [29] (cf. Fig. 2.4) et définit la distribution angulaire des particules atteignant le substrat. On peut remarquer qu'une partie seulement de la cible est vue par le substrat (zone d'érosion). Cela est dû à la position du porte-substrat qui est incliné de 80° .

La couleur orange présente la plus forte probabilité des particules pulvérisées depuis la zone d'érosion de la cible. On remarque qu'avec l'augmentation de la pression, la probabilité des particules thermalisées augmente ainsi que l'angle de distribution.

Il est intéressant de noter que le diamètre de la cible (5,1 cm), la distance entre la cible et le substrat (6,5 cm) ainsi que l'angle d'inclinaison du porte-substrat (80°) sont aussi des paramètres qui influencent la distribution angulaire des particules pulvérisées. La légère augmentation de l'angle de déviation (70°) (Fig.3.17) avec l'angle du dépôt (67°) (cf. chap.2) est due à l'inclinaison géométrique du substrat (80°) conduisant à un dépôt asymétrique. En effet, les particules pulvérisées sur le côté gauche de la cible ont une probabilité plus élevée d'atteindre le côté gauche du substrat et inversement pour le côté droit. À basse pression, l'angle de distribution des particules pulvérisées est directionnel et égal à 70° . En augmentant la pression jusqu'à 15×10^{-3} mbar, cet angle de probabilité de la distribution angulaire s'élargit pour des angles plus élevés variant de $\alpha = 70^\circ$ à 80° . Cette probabilité de distribution angulaire des particules est montrée à la figure 3.17 en fonction de l'angle normal de déviation Θ des particules. Cette figure présente la probabilité de distribution pour quatre pressions de travail : $2,5 - 4 - 6$ et 15×10^{-3} mbar.

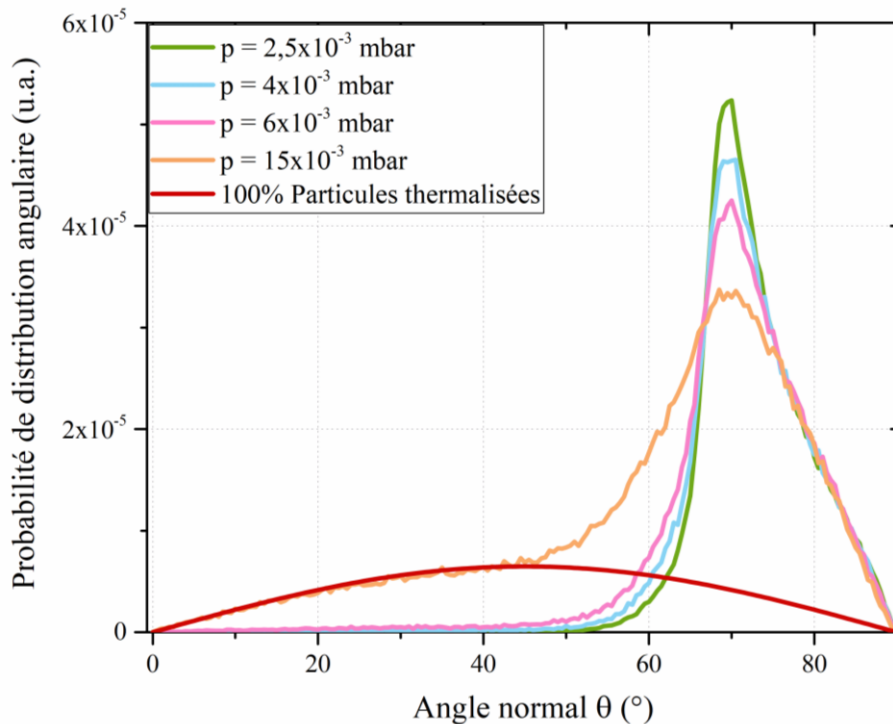


Figure 3.17. Variation de la probabilité de distribution angulaire des particules pulvérisées en fonction de la pression de travail.

Comme on l'a vu précédemment, l'effet de la pression favorise la diffusion des particules, celle-ci variant lorsque l'on passe d'un flux balistique à un flux thermalisé. Ainsi, on peut noter que le flux balistique produit une distribution étroite et maximale pour $\Theta = 70^\circ$ tandis que le flux thermalisé montre une distribution plus élargie. En comparant avec la figure 3.16, le changement de la distribution des particules pulvérisées est évident pour la pression de travail la plus élevée (15×10^{-3} mbar). Ainsi, pour cette pression, le pourcentage de particules thermalisées est 60% (40% de balistiques). Cela est aussi montré par le changement de la forme de la distribution. Son élargissement est relié au flux qui devient moins directionnel avec l'augmentation de la pression. Pour la basse pression ($2,5 \times 10^{-3}$ mbar), la proportion de particules thermalisées est de 16% (particules balistiques de 84%). Cette chute de particules thermalisées conduit à une diminution de l'énergie cinétique des particules à haute pression et inversement à basse pression. Ces résultats sont conformes aux précédents résultats d'Alvarez *et al.* [14,30]. Leurs travaux concernent la pulvérisation cathodique d'une cible d'Au et de Ti dans un atmosphère d'Ar, ont montré que le degré de thermalisation d'atomes pulvérisés augmentait avec la pression.

3.4. Analyses par diffraction des rayons X

Des analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées pour cette série de films minces de W déposés à différentes pressions de travail. La figure 3.18 présente les diffractogrammes obtenus pour cette série d'échantillons ayant tous une épaisseur égale à (400 ± 50) nm.

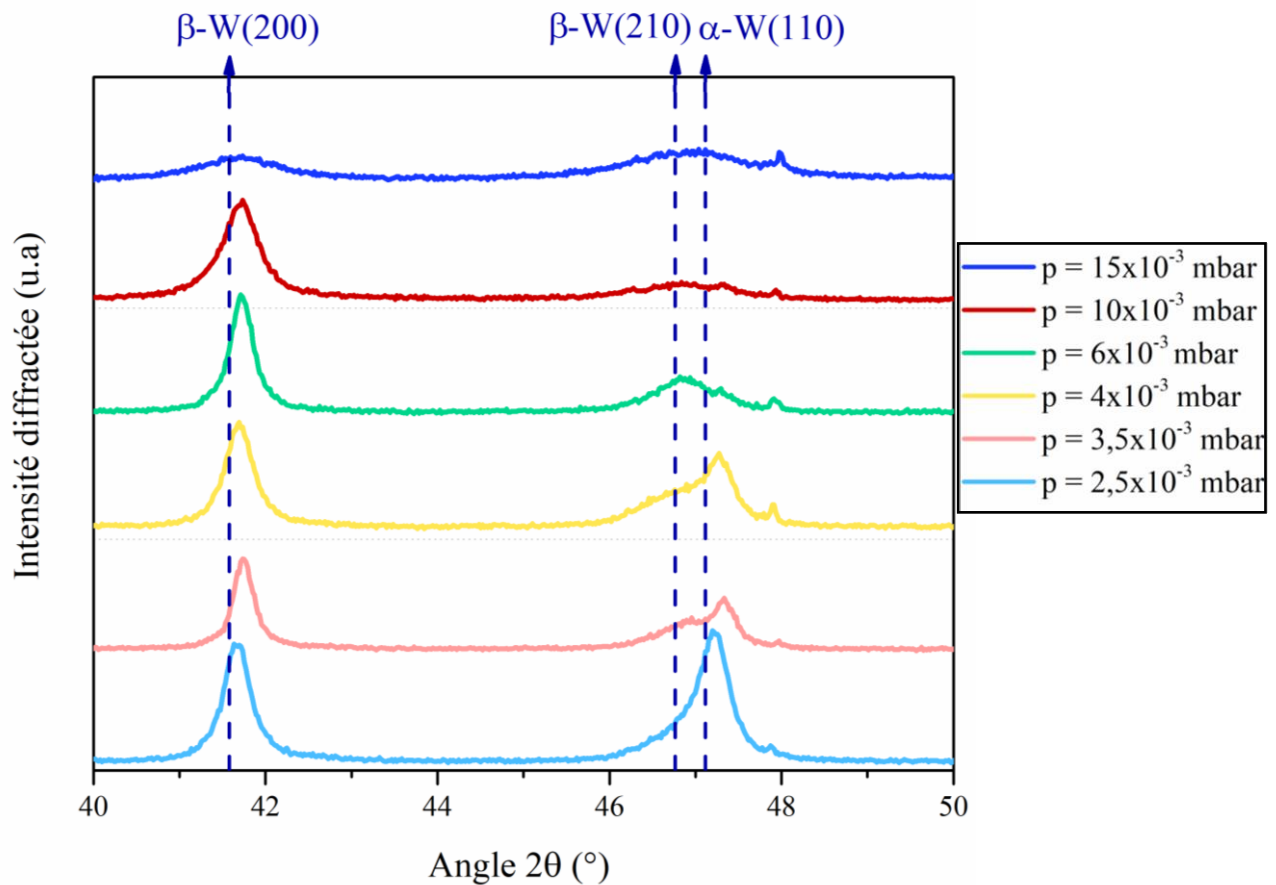


Figure 3.18. Diffractogrammes des rayons X pour la série de films de W déposés pour différentes pressions de travail.

Des signaux de diffraction détectés à $2\theta = 41,58^\circ$ et à $2\theta = 46,76^\circ$ correspondent aux plans (200) et (210) de la phase cc du β -W, respectivement. D'autres signaux de diffraction détectés à $2\theta = 47,12^\circ$ sont dus aux plans (110) de la phase α -W. Le film de W déposé à la plus basse pression ($2,5 \times 10^{-3}$ mbar) est le mieux cristallisé, puisque dans ces conditions, les particules pulvérisées sont énergétiques et leur diffusion à la surface du film est favorisée. On obtient donc une meilleure organisation de la structure cristallographique du film. En augmentant la pression de 3,5 jusqu'à 6×10^{-3} mbar, les films deviennent moins bien cristallisés. Pour ces trois films, les pics (210) de la phase β -W et (110) de la phase α -W sont moins intenses et montrent un épaulement. De plus, le pic qui correspond à la phase β -W (200) est plus intense que celui détecté à $2\theta = 47,12^\circ$. En augmentant encore plus la pression jusqu'à 10×10^{-3} mbar, le signal correspondant à la phase β -W (200) est encore détecté. Le diffractogramme du film de W déposé à la pression la plus élevée (15×10^{-3} mbar) montre qu'il est mal cristallisé.

Ce mélange de phases observé pour des pressions inférieures à 6×10^{-3} mbar est en accord avec d'autres investigations [22,31,32]. Le changement systématique de l'orientation préférentielle de α -W (110) à β -W (200) survenant lorsque la pression de travail augmente de 2,5 à 15×10^{-3} mbar peut être corrélé avec le changement de l'évolution microstructurale des films, comme déjà discuté pour les images MEB de la figure 3.11. La structure colonnaire poreuse des films de W déposés par la

technique GLAD étant sensible à l'oxydation, une telle architecture favorise la présence de la phase β -W [22,31].

4. Propriétés de conduction

La résistivité électrique et l'anisotropie ont été mesurées pour la série de films de W déposés à des épaisseurs et des intensités de courant fixes. Ces mesures ont été réalisées à température ambiante. La figure 3.19 a) présente la résistivité des films de W en fonction de la pression utilisée.

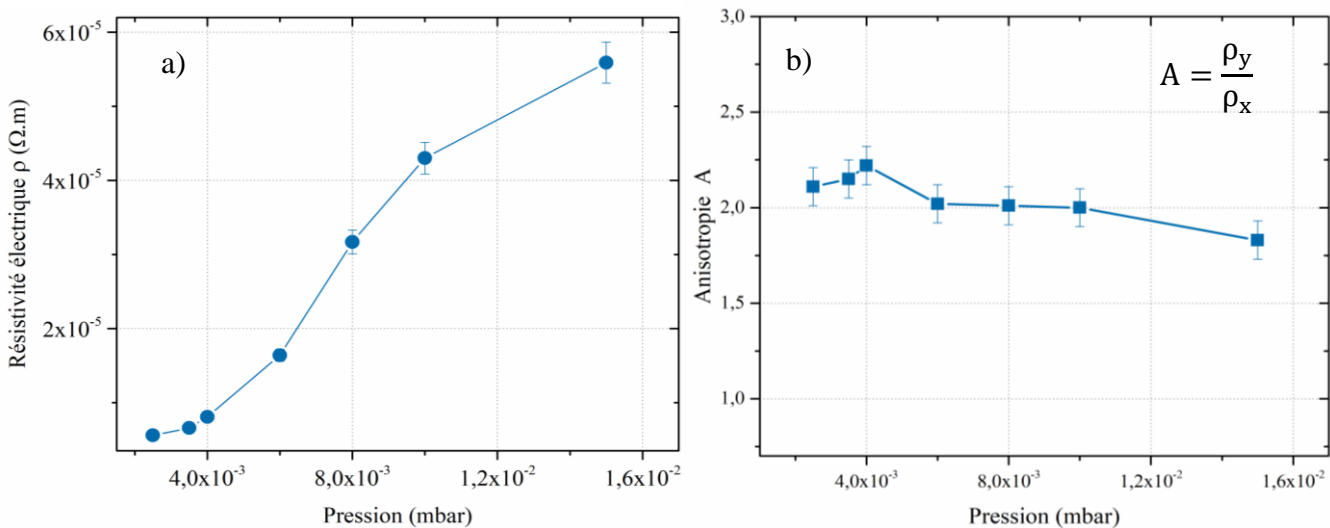


Figure 3.19. Variation a) de la résistivité électrique et b) de l'anisotropie électrique en fonction de la pression de travail.

Ces mesures montrent une évolution croissante de la résistivité en fonction de l'augmentation de la pression. Notons que, quelle que soit la pression, la résistivité de ces films déposés par la technique GLAD est plus grande de plus de 2 ordres de grandeur que la résistivité du tungstène massif ($5,44 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$) [33]. Ce résultat est lié à la structure poreuse des films et à la faible taille des grains dans un film mince, ce qui diminue le libre parcours moyen des électrons.

En outre, la résistivité la plus faible ($5,59 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$) est obtenue à basse pression ($2,5 \times 10^{-3}$ mbar), tandis que, la résistivité maximale est obtenue à la pression la plus élevée (15×10^{-3} mbar). En augmentant la pression, la microstructure observée par MEB a montré des colonnes moins larges, pas de croissance latérale, mais des vides plus petits entre colonnes qui subsistaient. Ces caractéristiques du film contribuent à diminuer encore le libre parcours moyen des électrons et donc, à obtenir une résistivité plus élevée [34]. De plus, les analyses de DRX ont montré que pour la pression élevée, la phase β -W (200) était favorisée. Khedir *et al.* [32] ainsi que Vüllers et Spolenak [22] ont montré que pour cette phase β , la résistivité électrique était plus élevée que pour les films de W constitués de phase α -W.

L'anisotropie des propriétés de transport électrique de cette série de films ont été mesurées en utilisant la méthode de Bierwagen *et al.* [35]. L'anisotropie électrique est donnée par $A = \frac{\rho_y}{\rho_x}$ (3.10) avec ρ_y

($\Omega.m$) et ρ_x ($\Omega.m$) les résistivités dans les directions perpendiculaires et parallèles au flux des atomes de W, respectivement.

La [figure 3.19 b](#)) présente la variation de l'anisotropie électrique des films de W en fonction de l'augmentation de la pression. L'anisotropie augmente jusqu'à $2,2 \pm 0.1$ puis chute légèrement pour arriver à $1,8 \pm 0.1$ pour la pression la plus élevée. Ce facteur d'anisotropie supérieur à deux est à corrélérer avec les observations MEB. En effet, une croissance latérale de la largeur perpendiculaire plus grande que la largeur parallèle ($d_{\perp} > d_{\parallel}$) a été observée.

De plus, on pouvait s'attendre à observer une chute d'anisotropie plus marquée lorsque la pression augmente, notamment à 15×10^{-3} mbar. L'anisotropie électrique semble être bien réelle à cette pression élevée. Ce résultat peut être lié au taux de porosité qui reste élevé pour cette pression et favorise l'anisotropie électrique. Ce taux de porosité est composé d'une porosité inter- et intra-colonnaire comme déjà discuté précédemment pour la [figure 3.5](#).

La résistivité ainsi que l'anisotropie électrique ont été mesurées pour les séries d'échantillons déposés à trois pressions différentes et en fixant le courant de la cible de W à 140 mA. Ces mesures ont été réalisées à température ambiante et en fonction de l'épaisseur des films ([Fig. 3.20](#)).

La [figure 3.20 a](#)) montre que la résistivité électrique de ces trois séries se stabilise avec l'augmentation de l'épaisseur. Ce comportement est souvent observé dans la littérature [36] et surtout pour les films déposés par pulvérisation cathodique conventionnelle où la résistivité diminue et tend à se stabiliser avec l'épaisseur et ceci quelle que soit la pression.

La résistivité électrique ($6,17 \times 10^{-5} \Omega.m$) de la série d'échantillons déposés à pression élevée est plus grande que les deux autres séries déposées à basse pression ($2,5$ et 4×10^{-3} mbar). De plus, ces dernières séries possèdent des valeurs de résistivité électrique équivalentes et stables (de l'ordre de $10^{-5} \Omega.m$). Cela peut être rapporté au même type de microstructure observée pour ces deux séries déposées à basses pressions. Par conséquent, le fait que la résistivité des films soit équivalente à une pression de $2,5 \times 10^{-3}$ mbar et 4×10^{-3} mbar montre bien que la microstructure est le paramètre fondamental influant sur les propriétés de conduction de ces films de W et que la taille des cristallites joue un rôle secondaire.

Afin d'étudier l'anisotropie de ces trois séries de films de W, la [figure 3.20 b](#)) présente les mesures d'anisotropie réalisées sur ces mêmes séries d'échantillons. Les films déposés à la pression la plus élevée possèdent une anisotropie de $1,6 \pm 0,1$ pour l'épaisseur de 50 nm, puis augmente jusqu'à $2,0 \pm 0,1$ avec l'épaisseur, pour enfin diminuer à $1,8 \pm 0,1$. Pour la série déposée à 4×10^{-3} mbar, l'anisotropie est égale à $2,0 \pm 0,1$ pour l'épaisseur 50 nm puis augmente jusqu'à $2,3 \pm 0,1$ voire $2,2 \pm 0,1$ pour les épaisseurs les plus élevées (600 à 1000 nm).

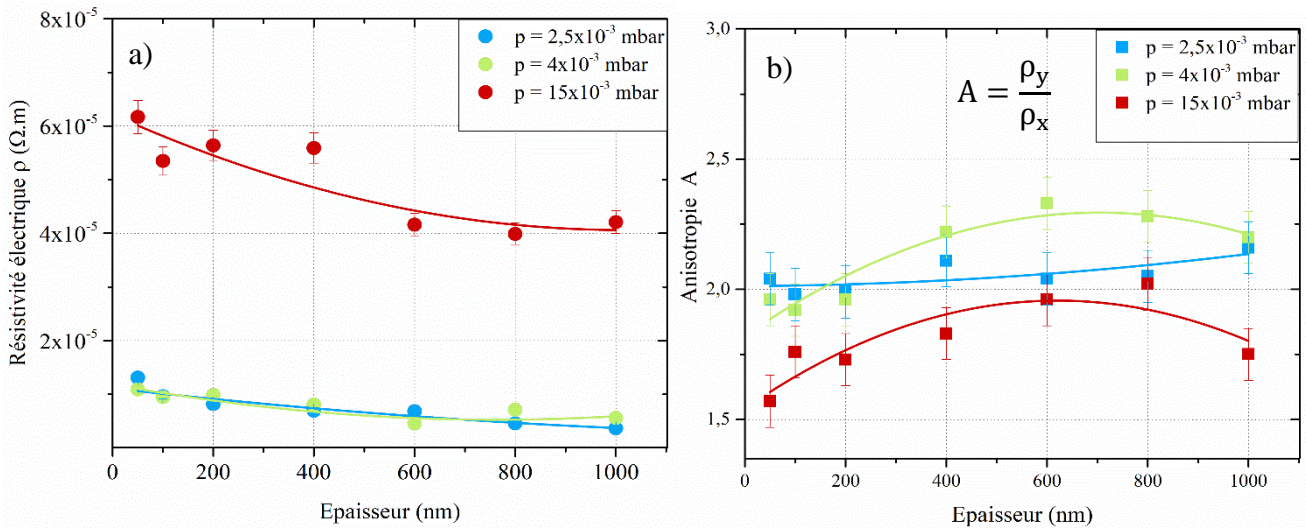


Figure 3.20. a) Résistivité électrique et b) anisotropie électrique en fonction de l'épaisseur pour trois séries de films de W déposés à $2,5$ - 4 et 15×10^{-3} mbar.

La série préparée à plus basse pression montre une anisotropie de $2,04 \pm 0,1$ pour 50 nm, puis augmente légèrement jusqu'à $2,2 \pm 0,1$ à 1000 nm. Ainsi, la série déposée à la pression la plus élevée présente l'anisotropie la plus faible quelle que soit l'épaisseur. Cette anisotropie est liée à la croissance latérale observée au MEB pour cette gamme de pressions.

Par conséquent, en augmentant l'épaisseur, un changement de l'anisotropie est remarquable quelle que soit la pression. Cela est à corrélérer avec la largeur allongée des colonnes qui augmente avec l'épaisseur et provoque une anisotropie microstructurale encore plus marquée. Pour la suite de l'étude, la pression de 4×10^{-3} mbar a été choisie puisqu'à cette pression, l'anisotropie maximale a été obtenue.

5. Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'étudier la structure des films de W déposés par la technique GLAD ainsi que l'effet de l'augmentation de la pression de pulvérisation sur la morphologie, la microstructure et l'évolution de la résistivité électrique des films minces de W. Deux séries de films de W ont été préparées en variant l'épaisseur des films et en fixant la pression de travail à 4×10^{-3} mbar et 15×10^{-3} mbar. Une troisième série a été réalisée en fixant l'épaisseur à 400 nm et en variant la pression de travail.

En augmentant cette dernière, des effets significatifs de la thermalisation des particules pulvérisées se produisent conduisant à la formation d'atomes de W incidents moins énergétiques. En conséquence, les particules perdent progressivement leur caractère directionnel. Les films ainsi obtenus présentent des structures colonnaires moins inclinées ($38^\circ \geq 37^\circ \geq 15^\circ$ pour $2,5 \leq 4 \leq 15 \times 10^{-3}$ mbar). De plus, le libre parcours moyen des particules pulvérisées diminue et devient plus petit que la distance cible-substrat ($1,20$ cm pour les pressions les plus élevées). Ces changements de l'évolution structurale des films sont aussi à corrélérer avec un changement systématique de

l'orientation préférentielle de α -W (110) à β -W (200) survenant lorsque la pression de travail augmente de 2,5 à 15×10^{-3} mbar. La pression de pulvérisation est donc un paramètre crucial dans la technique GLAD. Elle doit alors être choisie afin d'avoir un libre parcours moyen supérieur à la distance cible-substrat.

L'étude des films minces de W pour différentes épaisseurs nous a permis de comprendre l'évolution de leur croissance et de leur microstructure. Cette croissance débute avec des répartitions aléatoires des îlots. Avec l'augmentation de l'épaisseur, l'effet d'ombrage commence à se manifester et des colonnes inclinées de 38° sont obtenues pour 2,5 et 4×10^{-3} mbar, et beaucoup moins inclinées (15°) pour 15×10^{-3} mbar. Plus l'épaisseur augmente, plus la largeur perpendiculaire au flux augmente pour les pressions basses. Cette évolution des largeurs suit une loi linéaire. Pour $2,5 \times 10^{-3}$ mbar, les coefficients de croissance sont $\varepsilon_{\perp} = 0,319$ et $\varepsilon_{//} = 0,119$ tandis que pour 15×10^{-3} mbar, $\varepsilon_{\perp} = 0,047$ et $\varepsilon_{//} = 0,027$. Ce résultat explique ainsi la microstructure asymétrique observée sur le sommet des colonnes.

Le comportement des propriétés électriques des films de W est affecté par la morphologie en lien direct avec les mécanismes de croissance. La résistivité à température ambiante diminue de $6,17 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$ à $1,31 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$ lorsque la pression de travail chute de 15 à $2,5 \times 10^{-3}$ mbar. L'anisotropie électrique est toujours élevée (coefficient d'anisotropie souvent supérieur à 2) et diminue légèrement pour la pression la plus élevée. Ces propriétés de transport électronique et l'anisotropie électrique, sont étroitement liées à la microstructure des films et à la porosité inter- et intra-colonnaire.

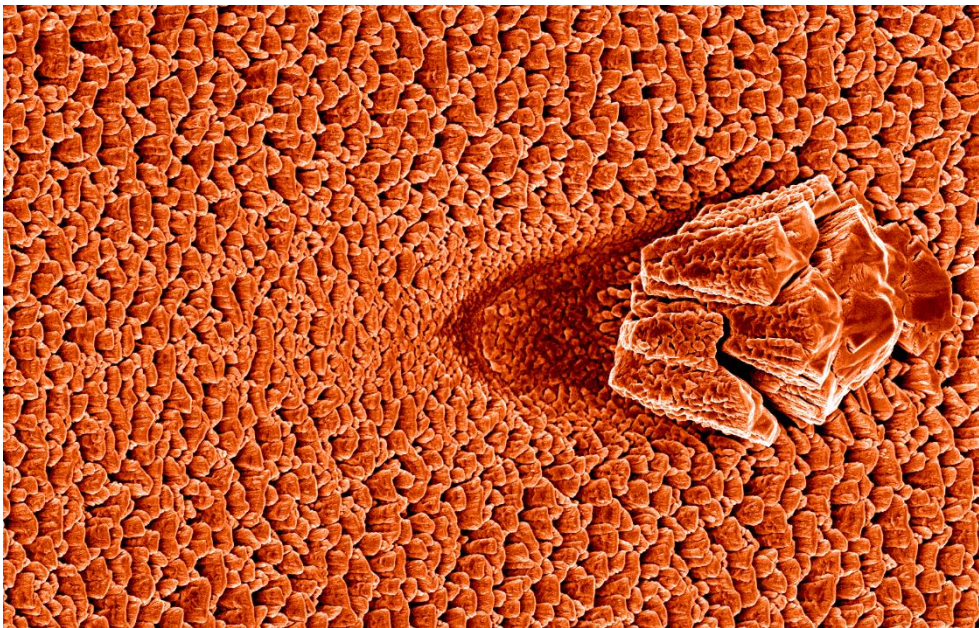
Références

- [1] J.A. Thornton, The microstructure of sputter-deposited coatings, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, 4 (1986) 3059.
- [2] R. Messier, A.P. Giri, R.A. Roy, Revised structure zone model for thin film physical structure, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, 2 (1984) 500.
- [3] I. Petrov, P.B. Barna, L. Hultman, J.E. Greene, Microstructural evolution during film growth, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, 21 (2003) S117.
- [4] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse, Biaxial alignment in sputter deposited thin films, *Thin Solid Films*, 515 (2006) 1229.
- [5] T. Karabacak, C.R. Picu, Jay.J. Senkevich, G.-C. Wang, T.-M. Lu, Stress reduction in tungsten films using nanostructured compliant layers, *J. Appl. Phys.*, 96 (2004) 5740.
- [6] P. Petroff, T.T. Sheng, A.K. Sinha, G.A. Rozgonyi, F.B. Alexander, Microstructure, growth, resistivity, and stresses in thin tungsten films deposited by rf sputtering, *J. Appl. Phys.*, 44 (1973) 2545.
- [7] A. Palmero, H. Rudolph, F.H.P.M. Habraken, One-dimensional analysis of the rate of plasma-assisted sputter deposition, *J. Appl. Phys.*, 101 (2007) 083307.
- [8] A. Palmero, H. Rudolph, F.H.P.M. Habraken, Study of the gas rarefaction phenomenon in a magnetron sputtering system, *Thin Solid Films*, 515 (2006) 631.
- [9] <https://imagej.nih.gov/ij/download.html>.
- [10] <https://www.digitalsurf.com>.
- [11] M.M. Hawkeye, M.T. Taschuk, M.J. Brett, *Glancing angle deposition of thin films: Engineering the nanoscale*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2014.
- [12] D. Vick, T. Smy, M.J. Brett, Growth behavior of evaporated porous thin films, *J. Mater. Res.*, 17 (2002) 2904.
- [13] J.M. Nieuwenhuizen, H.B. Haanstra, Microfractography of thin films, *Philips Tech. Rev.*, 27 (1966) 87.

- [14] R. Alvarez, C. Lopez-Santos, J. Parra-Barranco, V. Rico, A. Barranco, J. Cotrino, A.R. Gonzalez-Elipe, A. Palmero, Nanocolumnar growth of thin films deposited at oblique angles: Beyond the tangent rule, *J. Vac. Sci. Technol. B Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.*, 32 (2014) 041802.
- [15] R.N. Tait, T. Smy, M.J. Brett, Modelling and characterization of columnar growth in evaporated films, *Thin Solid Films*, 226 (1993) 196.
- [16] K. V. Aeken SIMTRA www.draft.ugent.be/.
- [17] J. Dervaux, P.-A. Cormier, P. Moskovkin, O. Douheret, S. Konstantinidis, R. Lazzaroni, S. Lucas, R. Snyders, Synthesis of nanostructured Ti thin films by combining glancing angle deposition and magnetron sputtering: A joint experimental and modeling study, *Thin Solid Films*, 636 (2017) 644.
- [18] D.P. Singh, P. Goel, J.P. Singh, Revisiting the structure zone model for sculptured silver thin films deposited at low substrate temperatures, *J. Appl. Phys.*, 112 (2012) 104324.
- [19] J.M. García-Martín, R. Alvarez, P. Romero-Gómez, A. Cebollada, A. Palmero, Tilt angle control of nanocolumns grown by glancing angle sputtering at variable argon pressures, *Appl. Phys. Lett.*, 97 (2010) 173103.
- [20] P. Pedrosa, A. Ferreira, J.-M. Cote, N. Martin, M.A.P. Yazdi, A. Billard, S. Lanceros-Mendez, F. Vaz, Influence of the sputtering pressure on the morphological features and electrical resistivity anisotropy of nanostructured titanium films, *Appl. Surf. Sci.*, 420 (2017) 681.
- [21] S. Tamulevičius, Stress and strain in the vacuum deposited thin films, *Vacuum*, 51 (1998) 127.
- [22] F.T.N. Vüllers, R. Spolenak, Alpha- vs. beta-W nanocrystalline thin films: A comprehensive study of sputter parameters and resulting materials' properties, *Thin Solid Films*, 577 (2015) 26.
- [23] T. Karabacak, G.-C. Wang, T.-M. Lu, Physical self-assembly and the nucleation of three-dimensional nanostructures by oblique angle deposition, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, 22 (2004) 1778.
- [24] T. Karabacak, J.P. Singh, Y.-P. Zhao, G.-C. Wang, T.-M. Lu, Scaling during shadowing growth of isolated nanocolumns, *Phys. Rev. B.*, 68 (2003) 125408.
- [25] T. Brown, K. Robbie, Observations of self-assembled microscale triangular-shaped spikes in copper and silver thin films, *Thin Solid Films*, 531 (2013) 103.
- [26] R. Alvarez, J.M. Garcia-Martin, M.C. Lopez-Santos, V. Rico, F.J. Ferrer, J. Cotrino, A.R. Gonzalez-Elipe, A. Palmero, On the deposition rates of magnetron sputtered thin films at oblique angles: deposition rates at oblique angles, *Plasma Process. Polym.*, 11 (2014) 571.
- [27] S. Dew, T. Smy, M. Brett, Step coverage, uniformity and composition studies using integrated vapour transport and film-deposition models, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33 (1994) 1140.
- [28] J.C. Sit, D. Vick, K. Robbie, M.J. Brett, Thin film microstructure control using glancing angle deposition by sputtering, *J. Mater. Res.*, 14 (1999) 1197.
- [29] M.M. Hawkeye, M.J. Brett, Glancing angle deposition: Fabrication, properties, and applications of micro- and nanostructured thin films, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, 25 (2007) 1317.
- [30] R. Alvarez, J.M. Garcia-Martin, A. Garcia-Valenzuela, M. Macias-Montero, F.J. Ferrer, J. Santiso, V. Rico, J. Cotrino, A.R. Gonzalez-Elipe, A. Palmero, Nanostructured Ti thin films by magnetron sputtering at oblique angles, *J. Phys D: Appl. Phys.*, 49 (2016) 045303.
- [31] K. Salamon, O. Milat, N. Radić, P. Dubček, M. Jerčinić, S. Bernstorff, Structure and morphology of magnetron sputtered W films studied by x-ray methods, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 46 (2013) 095304.
- [32] K.R. Khedir, G.K. Kannarpady, H. Ishihara, J. Woo, C. Ryerson, A.S. Biris, Morphology control of tungsten nanorods grown by glancing angle RF magnetron sputtering under variable argon pressure and flow rate, *Phys. Lett. A.*, 374 (2010) 4430.
- [33] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Internet Version 2005, CRC Press, FL, BOCA Raton, 2005.
- [34] D. Gall, Electron mean free path in elemental metals, *J. Appl. Phys.*, 119 (2016) 085101.
- [35] O. Bierwagen, R. Pomraenke, S. Eilers, W.T. Masselink, Mobility and carrier density in materials with anisotropic conductivity revealed by van der Pauw measurements, *Phys. Rev. B.*, 70 (2004) 165307.
- [36] K. Robbie, M.J. Brett, Sculptured thin films and glancing angle deposition: Growth mechanics and applications, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, 15 (1997) 1460.

Chapitre 4

Films à base de W-Cu



« Impact d'un astéroïde sur la planète rouge »

Films à base de W-Cu	89
1. Conditions d'élaboration : vitesse de dépôt	89
2. Influence des différents paramètres sur la structure des colonnes.....	91
2.1. Intensité du courant des deux cibles.....	91
2.2. Epaisseur des films.....	100
2.3. Pression de pulvérisation.....	118
3. Ajout d'un écran entre les deux cibles.....	125
3.1. Influence de différents paramètres sur la structure des colonnes.....	125
4. Conclusion	131

Films à base de W-Cu

Ce chapitre porte sur l'étude morphologique et structurale des films minces de W-Cu déposés par co-pulvérisation GLAD. Notre objectif est de produire des architectures colonnaires possédant une structure de type Janus à partir de deux matériaux immiscibles (W et Cu). L'architecture des films déposés et leurs dimensions ont été étudiées dans ce chapitre afin de comprendre les corrélations entre leurs caractéristiques structurales et leurs propriétés électriques. Les paramètres expérimentaux du dépôt jouent un rôle très important sur la forme des colonnes, sur les angles des colonnes, sur la structure cristallographique et la composition élémentaire des films de W-Cu. Dans le but d'étudier l'influence de certains paramètres sur les structures des films W-Cu, différentes séries ont été réalisées en variant un seul de ces paramètres, les autres étant fixés.

Dans un premier temps, on a étudié l'influence de l'intensité du courant des deux cibles, de l'épaisseur et de la pression de pulvérisation sur la morphologie des structures colonnaires. L'angle d'inclinaison du substrat était fixé à 80° pour tous les dépôts réalisés. Par la suite, un écran a été ajouté entre les deux cibles afin d'éviter les contaminations mutuelles des deux cibles lors de la co-pulvérisation. De même, l'influence de l'intensité du courant et de la pression de pulvérisation a été étudiée avec et sans écran.

1. Conditions d'élaboration : vitesse de dépôt

Les propriétés des films minces produits avec la technique GLAD sont influencées par plusieurs paramètres d'élaboration. Le premier facteur qui doit être pris en compte est la vitesse du dépôt. Cette dernière influe sur le processus de nucléation et de condensation lors de la croissance des films minces. L'étude de la variation de ce paramètre est nécessaire afin d'obtenir une précision sur l'épaisseur des films. Ce paramètre est aussi dépendant des autres conditions opératoires comme l'intensité du courant des cibles, la pression de pulvérisation et l'angle d'inclinaison du substrat. Par conséquent, ce paramètre a été étudié en premier en fonction de l'intensité du courant des deux cibles.

En premier lieu, une série de films de Cu seul a été réalisée en utilisant des intensités variant de 50 à 140 mA pour la cible de Cu. L'épaisseur de ces films a été mesurée en utilisant le profilomètre « Stylus profilometer dektak XT ». Ces épaisseurs mesurées sont divisées par le temps de pulvérisation de la cible de Cu, afin d'obtenir la vitesse de dépôt (symbole fermé de couleur rouge Fig. 4.1). Une relation linéaire « $R_{Cu} = 2,85 \times I_{Cu} - 40,1$ » est obtenue expérimentalement pour cette série (son interpolation est présentée à la Fig. 4.1). En outre, une série de films de W seul a aussi été produite en utilisant des intensités I_W variant de 50 à 140 mA. De même, l'épaisseur des films a été mesurée et divisée par le temps de dépôt (symbole fermé de couleur bleue Fig. 4.1). Une relation linéaire « $R_W = 6,42 \times I_W - 239$ » pour cette série est aussi obtenue.

Dans un second temps, la vitesse de dépôt des films W-Cu a été calculée en sommant ces deux relations (R_W et R_{Cu}). Elle est présentée sur la figure 4.1 par la courbe « ajouté ». Une troisième série de films à base de W et de Cu a été réalisée. Le temps de dépôt est calculé avec la somme des deux relations linéaires. L'intensité du courant de chaque cible variait systématiquement et inversement de 50 jusqu'à 140 mA. Ainsi, la vitesse de dépôt « mesuré » correspond à l'épaisseur de ces films divisée par le temps de dépôt de co-pulvérisation des cibles W et Cu.

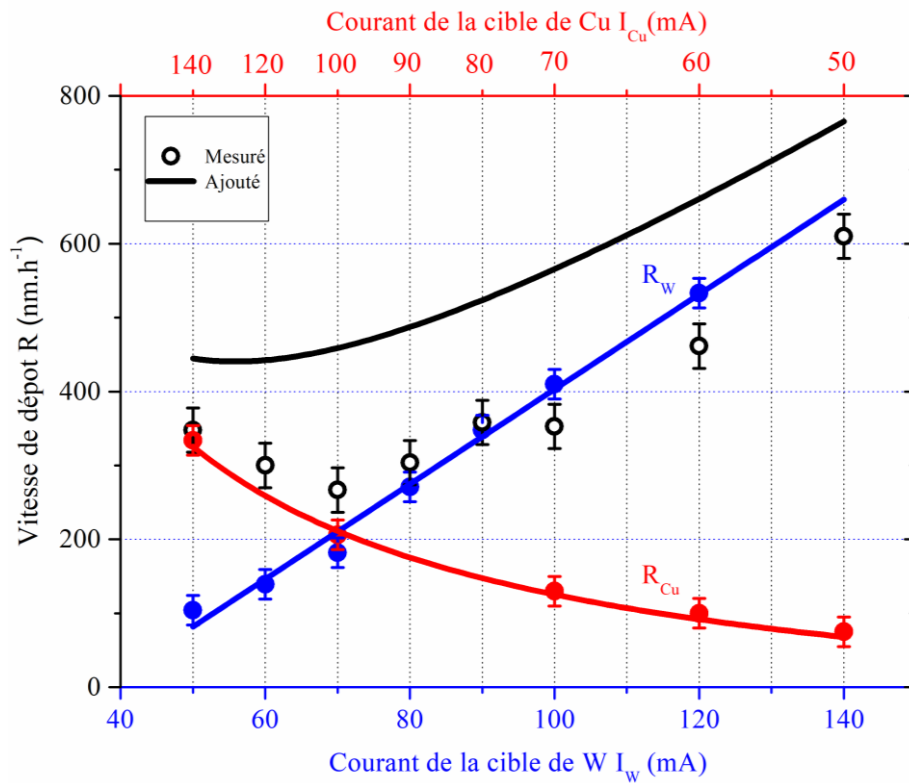


Figure 4.1. Evolution de la vitesse de dépôt en fonction des intensités de courant des cibles en W et en Cu. La vitesse « ajouté » a été calculée à partir de la pulvérisation unique des cibles W et Cu ($R_W + R_{Cu}$). Les symboles ouverts correspondent à la vitesse de dépôt « mesuré » de la co-pulvérisation des cibles W et Cu. Les intensités de courant I_W et I_{Cu} sont inversement et systématiquement changées de 50 à 140 mA.

Pour toutes les intensités, la vitesse de dépôt « mesuré » est toujours inférieure à celle « ajouté ». Cet écart est particulièrement important pour les courants des cibles de W et de Cu intermédiaires. Pour les courants les plus élevés de la cible de W ou de Cu ($I_W = 140$ mA ou $I_{Cu} = 140$ mA), la vitesse de dépôt « mesuré » tend à se comporter comme celle obtenue avec une pulvérisation d'une cible unique. En augmentant le courant d'une cible et en réduisant celui de l'autre, le flux de particules de la cible la plus alimentée domine sur l'autre flux issu de la seconde cible. Il est aussi intéressant de remarquer que la valeur minimale de vitesse de dépôt « mesuré » ne correspond pas au même courant de la cible W et celle de Cu, mais elle est décalée vers le courant de la cible de W inférieur (c'est-à-dire $I_W = 70$ mA et $I_{Cu} = 100$ mA). Si on prend en compte le rendement de pulvérisation de W et Cu ($Y_W = 0,32$ et $Y_{Cu} = 1,3$ respectivement pour une énergie d'ions argon de $E_{Ar^+} = 300$ eV) [1], on pourrait alors s'attendre à une plus forte influence des atomes pulvérisés de la cible de Cu dans la vitesse de dépôt « mesuré ». Le flux de particules de la cible W prédomine, même en supposant le même courant

pour les deux cibles. Cette prédominance provient de la configuration non-symétrique du système de co-pulvérisation utilisé puisque la distance entre le substrat et la cible de W est de 65 mm, alors qu'elle est de 95 mm pour la cible de Cu. Cette prédominance est confirmée par la valeur du coefficient de l'équation linéaire pour le tungstène, qui est plus élevé que celui du Cu (6,42 contre 2,85 respectivement). On peut donc s'attendre à des films riches en W pour des courants de cible de W supérieurs à 70 mA, ce qui sera montré plus tard à partir de l'analyse de la composition élémentaire.

L'écart entre la vitesse de dépôt « ajouté » et « mesuré » est maximal pour les courants intermédiaires des cibles, ce qui s'explique principalement par la configuration GLAD. De plus, dans la co-pulvérisation le flux de particules de W est perturbé par le flux de particules de Cu et réciproquement. Dans un procédé à source unique, lorsque le flux de particules arrive à la surface du substrat avec un angle oblique (en particulier lorsque l'angle d'incidence α est supérieur à 70°), il est communément admis que le facteur clé contrôlant l'évolution structurale des films est l'effet d'ombrage [2].

La microstructure résultante des films est composée de colonnes inclinées avec une architecture très poreuse. Cela conduit à une importante diminution de la vitesse de dépôt, en particulier pour les angles d'incidence rasants (c'est-à-dire $\alpha \geq 80^\circ$), ce qui favorise une croissance latérale. Dans le procédé à deux sources opposées, les deux angles d'incidence sont égaux et de signe opposé. Les flux entrent alors en compétition en fonction des conditions de pulvérisation, principalement les intensités de courant des cibles I_W et I_{Cu} . La zone d'ombrage créée par les colonnes inclinées d'un matériau, est partiellement remplie par l'autre matériau et réciproquement. Par conséquent, la vitesse de dépôt totale R « mesuré » ne peut pas être une simple addition des vitesses de dépôt du W et Cu pulvérisés seuls. Si l'une des deux sources devient dominante, elle détermine dans une large mesure la croissance du film. C'est ce qui se produit dans nos films W-Cu lorsque l'un des courants des cibles augmente et l'autre diminue.

2. Influence des différents paramètres sur la structure des colonnes

2.1. Intensité du courant des deux cibles

Les matériaux utilisés (W et Cu) possèdent chacun des caractéristiques de pulvérisation spécifique. De plus, la distance entre le porte-substrat et la cible de cuivre est supérieure à celle entre le porte-substrat et la cible de tungstène. Il est donc nécessaire d'étudier la variation des intensités de courant des deux cibles pulvérisées en même temps. De ce fait, l'intensité de courant des deux cibles a été variée systématiquement et inversement de 50 mA jusqu'à 140 mA. Des caractérisations morphologiques, de la composition élémentaire et de la cristallographie ont été effectuées.

2.1.1. Observations MEB

Comme le montrent les images MEB de la tranche et de la surface (Fig. 4.2 et Fig.4.3, respectivement), la morphologie de surface et la microstructure colonnaire des films W-Cu sont fortement influencées par les intensités du courant des cibles W et Cu. Ces observations ont été réalisées à trois endroits : au centre de la surface du substrat, arbitrairement noté $x = 0$ mm (point de focalisation des cibles W et Cu), du côté de la cible de Cu, c'est-à-dire $x = +6$ mm et du côté de la cible W, c'est-à-dire $x = -6$ mm.

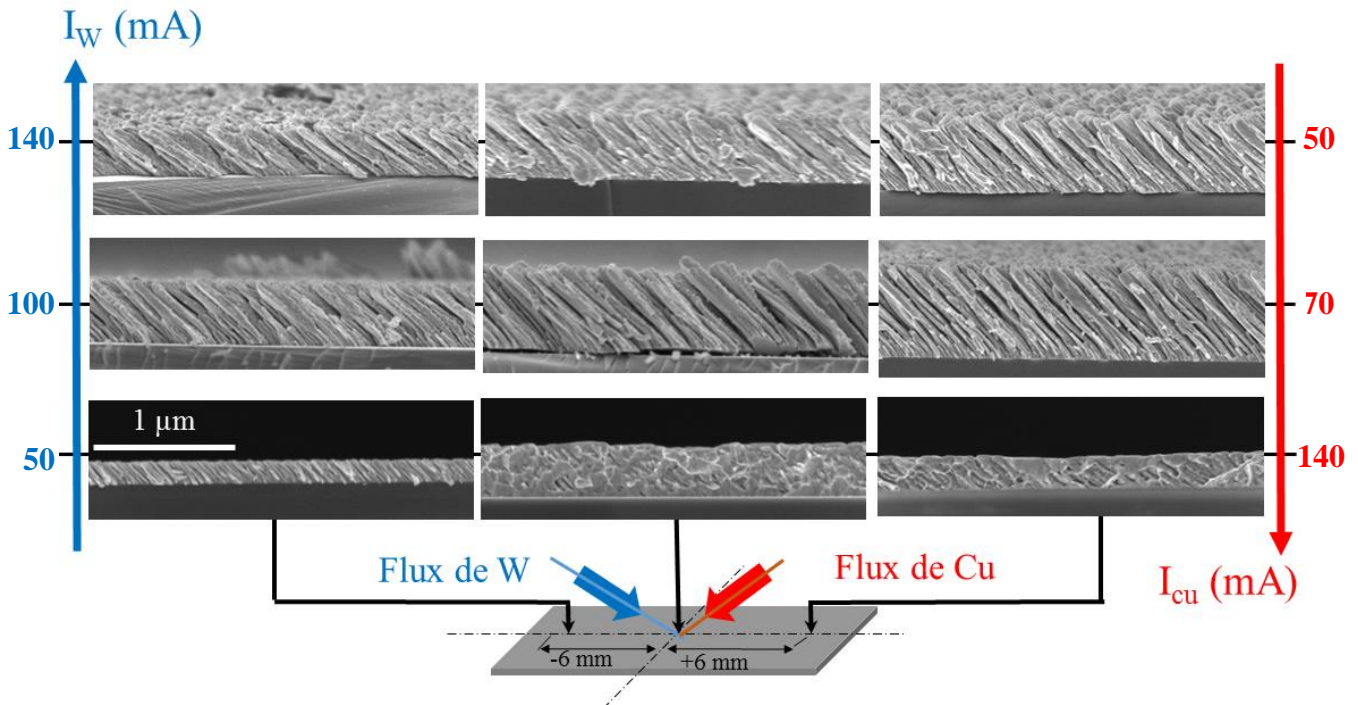


Figure 4.2. Observations par MEB en électrons secondaires de la tranche des films minces de W-Cu, préparés avec différentes intensités du courant des cibles W et Cu. Un schéma indique les 3 endroits observés : au centre du substrat ($x = 0$ mm), à gauche ($x = -6$ mm côté de la cible de W) et à droite ($x = +6$ mm côté de la cible de Cu).

Pour toutes les conditions de pulvérisation, une structure colonnaire inclinée a été observée. Cette structure est orientée suivant la direction principale de la cible de W. En revanche, la fracture obtenue après le clivage de l'échantillon des films préparés avec une intensité de courant de Cu plus élevée ($I_{Cu} > 100$ mA) ne présente pas une rupture nette (Fig. 4.2). Les films sont riches en Cu et se comportent comme des matériaux ductiles. En outre, la structure colonnaire n'est pas clairement définie avec un angle de colonne β proche de 46° . Bien que le courant de la cible de Cu soit supérieur à celui de la cible de W, cette dernière est la plus proche du substrat et les atomes de W sont plus lourds que les atomes de Cu. Le flux de particules de W perturbe la croissance des colonnes de Cu.

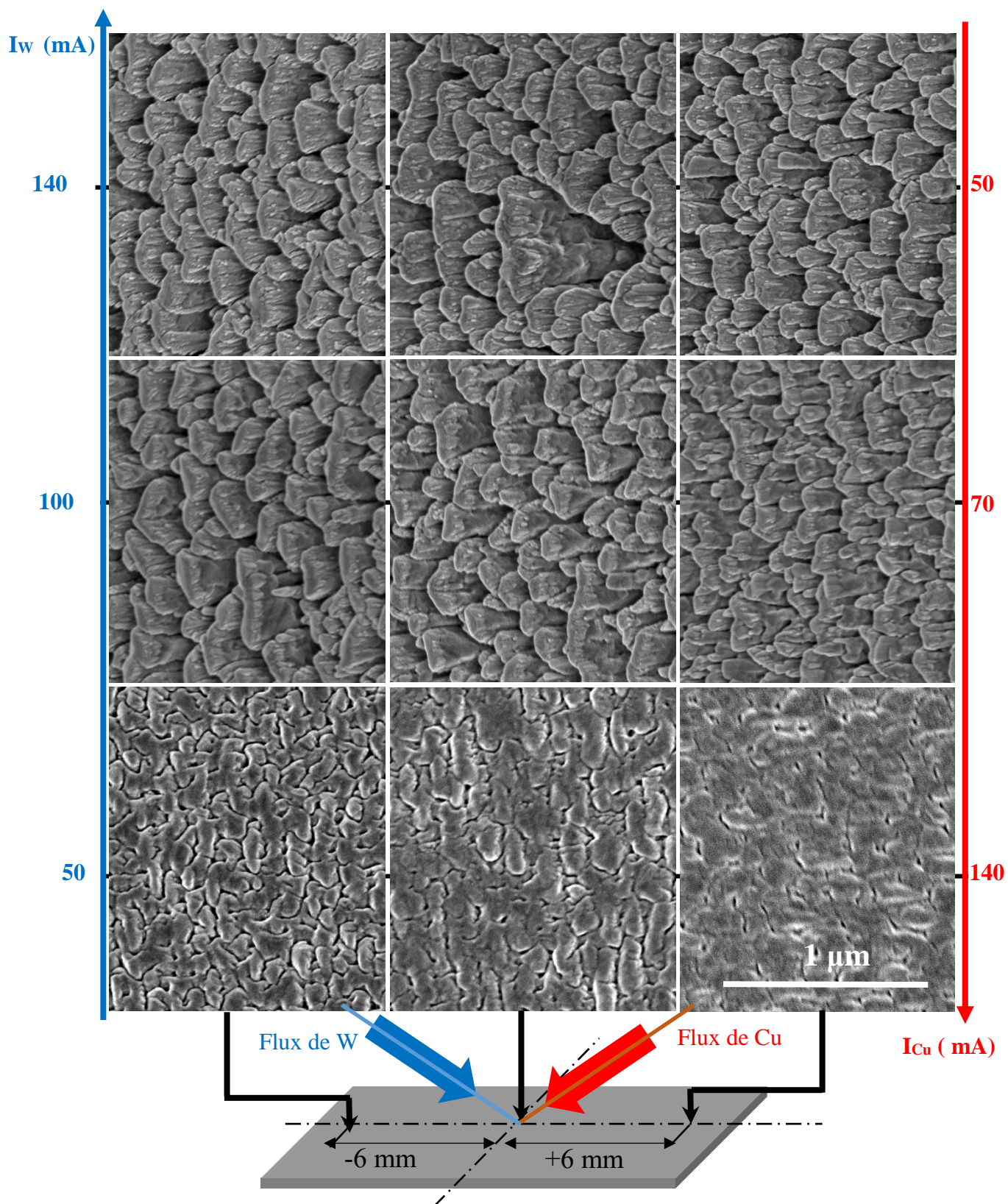


Figure 4.3. Observations par MEB en électrons secondaires de la surface des films minces de W-Cu, préparés avec différentes intensités du courant des cibles W et Cu. Un schéma indique les 3 endroits observés : au centre du substrat ($x = 0$ mm), à gauche ($x = -6$ mm côté de la cible de W) et à droite ($x = +6$ mm côté de la cible de Cu).

Une augmentation du courant de la cible de W conduit à des colonnes ayant une inclinaison plus régulière et plus visible, et à une architecture plus inclinée avec un angle de colonnes β atteignant 48° . Le flux de particules de W prédomine, ce qui correspond aux résultats rapportés dans la [figure 4.1](#) montrant la vitesse de dépôt par rapport aux intensités de courant des cibles. Les films W-Cu préparés avec des intensités de courant de la cible de W plus élevées sont certainement riches en W et donc plus fragiles. Par conséquent, la qualité de la fracture est améliorée tout comme la vue de la largeur transverse. Les colonnes sont mieux définies avec une rugosité de surface plus élevée et une porosité du film qui semble être plus prononcée.

Les observations MEB de la surface des films W-Cu sont représentées dans la [figure 4.3](#). Ces films sont produits avec les mêmes intensités de courant de cibles de W et Cu, et les mêmes positions d'observation du substrat que précédemment notées sur la [figure 4.2](#). Les remarques portant sur l'évolution de la morphologie de surface sont similaires à celles obtenues après observation de la tranche. Les films de W-Cu préparés avec des intensités de courant de la cible de Cu supérieures à 100 mA ne présentent pas une morphologie de surface marquée. Ils sont composés de nodules plats ainsi que de sillons répartis aléatoirement et connectés plus ou moins les uns aux autres. Cette morphologie de surface aléatoire résulte de la compétition entre les flux de particules W et Cu. Après avoir diminué l'intensité du courant de la cible de Cu jusqu'à 70 mA et augmenté celle de W jusqu'à 100 mA, une topographie de surface plus organisée est produite et corrèle avec la structure colonnaire la mieux inclinée de la [figure 4.2](#), (c'est-à-dire des colonnes larges, perpendiculaires aux flux de particules de W et de Cu). Cette caractéristique est couramment rapportée pour des films métalliques préparés par la technique GLAD en utilisant une source unique. Les dépôts de films colonnaires orientés avec des angles d'incidence supérieurs à 60° [3] entraînent une forte anisotropie structurale et uniaxiale de la croissance dans le plan du substrat. Cet effet est induit par l'effet d'ombrage qui a principalement lieu dans la direction du flux de vapeur incidente. Les îlots sont formés avec des connexions les uns aux autres par des chaînes perpendiculaires au plan d'incidence. La microstructure résultante des films est une architecture colonnaire avec des colonnes présentant une largeur elliptique allongée. Ainsi, pour la co-pulvérisation GLAD des cibles de W et de Cu, l'augmentation du courant de la cible de W favorise cette anisotropie de croissance. Le flux de particules de W prédomine et le vide entre les colonnes ainsi que la rugosité de la surface sont ainsi augmentés.

2.1.2. Caractérisation par fluorescence X

La composition élémentaire des films de W-Cu change significativement en fonction de la position d'analyse sur le substrat, et des intensités de courant des cibles W et Cu inversement variées. Pour toutes les conditions de pression de pulvérisation, une évolution graduelle et monotone du rapport des concentrations massiques est mesurée ([Fig. 4.4](#)). La position d'analyse sur le porte-substrat est nommée x . Le déplacement sur le substrat suivant la position x de +6 à -6 mm conduit systématiquement à des films riches en W.

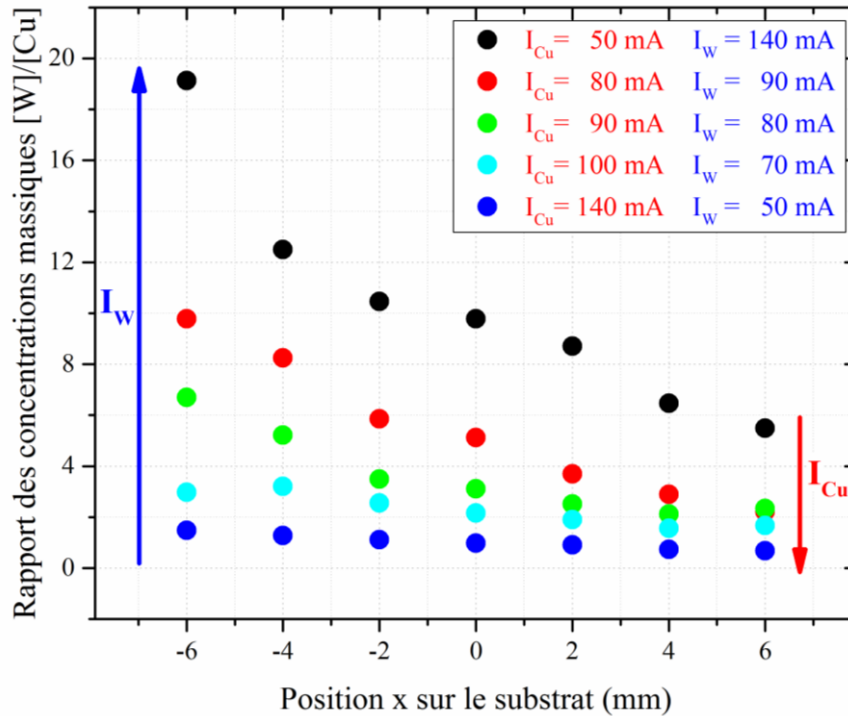


Figure 4.4. Rapport des concentrations massiques de W et de Cu $[W]/[Cu]$ en fonction de la position x sur le substrat et pour différentes intensités de courant des cibles de W et Cu. Les mesures de concentrations massiques sont effectuées à sept endroits différents. Le centre du substrat correspond à $x = 0$ mm ; $x = -6$ mm est le côté gauche (proche de la cible en W) et $x = +6$ mm est le côté droit (proche de la cible en Cu).

Pour des intensités de courant des cibles intermédiaires, la concentration en W est toujours supérieure à celle de Cu et augmente progressivement avec la position $-x$ sur le substrat (à $x = -6$ mm, $[W] = 75$ % w. > $[W] = 57$ % w. à $x = +6$ mm). Pour chaque position x , l'augmentation du rapport des concentrations devient plus importante lorsque l'intensité du courant de la cible de W est supérieure à 80 mA (c'est-à-dire $I_{Cu} = 90$ mA). Ces intensités de courant des cibles W et Cu sont en corrélation avec les conditions de pulvérisation correspondant à la prédominance du flux de particules de W (augmentation de la vitesse de dépôt rapportée sur la figure 4.1 et une structure colonnaire mieux définie comme illustré par les figures 4.2 et 4.3).

2.1.3. Caractérisation par diffraction des rayons X

a) DRX avant recuit

L'analyse par diffraction des rayons X a été systématiquement réalisée pour différentes intensités de courant des cibles de W et Cu. Les principaux pics diffractés sont enregistrés pour des angles 2θ compris entre 45° et 53° (Fig. 4.5). Ils sont attribués aux plans (110), (200) et (111) de la structure cubique centrée de la phase α du W (ICDD-pdf # 04-0806), de la structure cubique à faces centrées de Cu_2O (ICDD-pdf # 65-3288) et de la phase cubique à faces centrées du Cu (ICDD-pdf # 65-9026), respectivement. Une déviation du pic W (110) vers des angles de diffraction plus élevés est clairement remarquée lorsque I_W diminue. En première approximation, cette déviation ne peut pas être reliée aux contraintes dans les films puisque plusieurs études rapportent que l'état de contraintes dans les films GLAD diminue fortement et

devient négligeable lorsque l'angle d'incidence du flux de particules est supérieur à 80° [4]. La formation de solutions solides peut être liée aux déviations du pic. Aussi, en raison de la non-miscibilité des métaux W et Cu, et du fait que les films sont préparés à partir d'un procédé de co-pulvérisation, certaines solutions solides pourraient être obtenues aux interfaces W / Cu dans les colonnes.

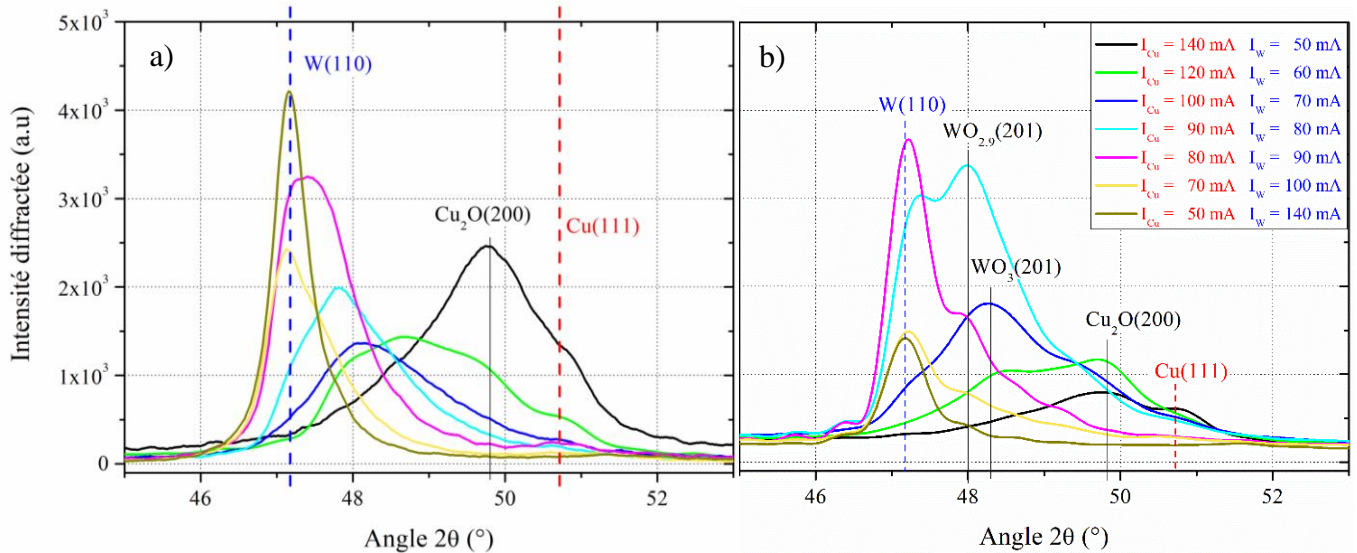


Figure 4.5. Diffractogrammes des rayons X des dépôts de W-Cu préparés en variant les intensités de courant des deux cibles : a) mesures prises avant recuit ; b) mesures prises après recuit à $T = 473$ K pendant 5 heures à l'air.

Aboud *et al.* [5] ont montré que le système W-Cu contient des cristallites de tungstène déformé avec une taille nanométrique. Ainsi, la déviation du pic a été principalement attribuée à des défauts de croissance tels que les défauts d'empilement et l'apparition de différentes phases en fonction des intensités de courant des cibles de Cu et W.

Pour l'intensité du courant de la cible de Cu la plus élevée ($I_{Cu} = 140$ mA et $I_W = 50$ mA), un pic large à $2\theta = 49,77^\circ$ est principalement observé, correspondant au plan (200) de la structure Cu_2O . On peut noter l'absence de signaux diffractés correspondant au composé cubique centré de la phase α -W. La diminution de I_{Cu} jusqu'à 100 mA et l'augmentation de I_W jusqu'à 70 mA, conduit à des films de W-Cu mal cristallisés. Le pic d'intensité maximale est fortement abaissé avec une plus grande largeur à mi-hauteur. De plus, sa position est décalée pour des angles de diffraction plus petits. Une augmentation supplémentaire de l'intensité du courant de la cible de W jusqu'à $I_W = 140$ mA dévie encore plus le pic vers des angles diffractés plus petits, et tend vers la position $2\theta = 47,16^\circ$ correspondant aux plans (110) de la phase cc du α -W. De plus, pour les intensités de courant de W les plus élevés, le signal devient plus intense avec une forme symétrique. Des pics plus faibles et plus larges sont produits pour des intensités de courant intermédiaires des cibles. Ils se trouvent à des angles 2θ compris entre $47,33^\circ$ et $49,30^\circ$. Ils sont directement liés à la formation d'oxydes métalliques, en particulier la phase $WO_{2.9}$.

La taille moyenne des grains est estimée à partir de l'équation de Scherrer [6]. Elle diminue jusqu'à 39 nm pour $I_W = 60$ mA ($I_{Cu} = 120$ mA) et augmente pour atteindre une valeur maximale

de 176 nm pour I_W la plus élevée (Tableau 1). Cette évolution de la taille des grains confirme que la structure est mal cristallisée dans cette gamme d'intensités de courant des cibles. Bien que la méthode de Scherrer donne une taille moyenne de grains uniquement dans la direction du vecteur de diffraction, c'est-à-dire normale à la surface du film, on peut affirmer que les films de W-Cu cristallisent mieux lorsque I_W augmente. Ce résultat est également cohérent avec les observations MEB et les vitesses de dépôt en fonction des intensités de courant des cibles I_W et I_{Cu} précédemment rapportés dans les figures 4.1, 4.2 et 4.3, respectivement. La prédominance du flux de particules de W ou de Cu en fonction des intensités de courants des cibles conduit à une compétition de croissance entre les phases W et Cu. Par conséquent, les films de W-Cu sont composés de grains de Cu avec une quantité significative de W et de Cu_2O pour les intensités de courant de Cu les plus élevées.

Courant de la cible de Cu I_{Cu} (mA)	140	120	100	90	80	70	60	50
Courant de la cible de W I_W (mA)	50	60	70	80	90	100	120	140
Taille moyenne des grains (nm)	47	39	46	63	70	132	146	176

Tableau 1 Taille moyenne des grains calculée à partir des signaux de diffraction DRX mesurés dans la figure 4.4 a) pour différentes intensités de courant des cibles de W et Cu.

Pour les films de W-Cu préparés avec l'intensité du courant de W la plus élevée, la position du pic (110) est $2\theta = 47,17^\circ$, ce qui est très proche de la valeur calculée ($2\theta_{W \text{ théorique}} = 47,14^\circ$ en supposant une constante de réseau de la phase α -W $a_W = 0,3165$ nm). La position théorique du pic (111) liée à la phase cfc du Cu est quant à elle $2\theta_{Cu \text{ théorique}} = 50,70^\circ$ en prenant une constante de réseau de Cu $a_{Cu} = 0,3620$ nm. Cette position est en corrélation avec l'épaule du signal diffracté mesuré pour $I_{Cu} = 140$ et 120 mA. Pour ces courants de cible de Cu les plus élevées, le pic le plus intense correspond aux plans (200) de la phase Cu_2O . L'oxydation facile et rapide du Cu et du W, favorisée par la structure poreuse des films, conduit à un mélange d'oxydes de cuivre et de tungstène. Un tel mélange est encore plus complexe pour les courants intermédiaires des cibles puisque le signal de diffraction s'élargit.

b) DRX après recuit à 473 K

Cette série de films de W-Cu déposés en changeant systématiquement les courants des cibles de W et de Cu, a été portée à une température de 473 K. En effet, deux cycles de chauffage successifs, ont été effectués. Le premier cycle commence à la température ambiante (298 K), et atteint 373 K puis redescend à la température ambiante. Pour le second cycle, la température passe aussi de la température ambiante jusqu'à 473 K puis revient à la température ambiante de 298 K. Dans les deux cycles, une rampe de $2^\circ K \cdot \text{min}^{-1}$ a été utilisée. Ce chauffage a été établi dans le but d'étudier l'influence de la température sur la cristallisation des films minces de W-Cu. Le cycle de chauffage appliqué lors des mesures de la résistivité peut favoriser une amélioration de la ségrégation thermique [7]. Les atomes de W et de Cu diffusent et les phases de W et de Cu se séparent à l'intérieur des colonnes. Cependant, cette amélioration de la

ségrégation thermique n'a pas été mise en évidence par DRX puisque le cycle de chauffage a été effectué à l'air. Par conséquent, aucune augmentation de l'intensité des pics (111) du Cu ou (110) du W n'a été observée après chauffage jusqu'à 473 K, mais un effet inverse est noté (Fig. 4.4 b). Les pics enregistrés correspondent à des oxydes de cuivre et de tungstène, Cu_2O (ICDD-pdf # 65-3288), $\text{WO}_{2.9}$ (ICDD-pdf # 18-1417) et WO_3 (ICDD-pdf # 05-0388). Ces pics montrent qu'une oxydation des phases métalliques s'est produite. La présence de ces oxydes est corrélée à l'évolution de la résistivité en fonction de la température, en particulier pour les courants de la cible de W les plus élevés (cf. chap. 5). Pour des intensités de courant de la cible de W supérieures à 90 mA et d'après les analyses de composition, la concentration de W est supérieure à celle de Cu (2 à 10 fois supérieure d'après la figure 4.4). En supposant la forte réactivité de l'oxygène vis-à-vis des atomes de Cu et W, les phases métalliques Cu et W sont partiellement oxydées dans des films de W-Cu préparés avec des intensités de courant de cible de W les plus élevées.

Cependant, étant donné que la teneur en W est significativement supérieure à celle de Cu, le rapport oxyde / métal (i.e. CuO_x / Cu et WO_y / W) est plus élevé pour le Cu que pour le W après le cycle de température. Pour les intensités du courant de W I_W inférieures à 90 mA, les analyses DRX ont montré des signaux diffractés correspondant aux phases Cu_2O , $\text{WO}_{2.9}$, WO_3 et W (Fig. 4.5 b). En augmentant l'intensité du courant de W, la partie minoritaire du cuivre est davantage oxydée pour former la phase Cu_2O . Ainsi, les films de W-Cu préparés avec les intensités du courant de W supérieures à 90 mA et chauffés jusqu'à 473 K pour mesurer la résistivité électrique sont principalement composés de colonnes W avec des grains de phase α -W (la taille des grains de la phase α -W a été réduite en raison du recuit comme l'indiquent les résultats de DRX de la Fig. 4.5 b). Ces grains sont entourés des phases WO_3 et Cu_2O . Compte tenu du fait que le Cu_2O (et autres oxydes de cuivre) est facilement produit par oxydation du Cu pour une température supérieure à 420 K et en raison de sa résistivité élevée (cf. chap. 5) [8,9], les colonnes de W oxydées sont entourées d'oxydes de cuivre.

2.1.4. Caractérisation par microscopie électronique en transmission mode balayage

Les films de W-Cu ont aussi été analysés par microscopie électronique en transmission afin de vérifier les résultats de DRX et d'étudier la forme et la composition des colonnes dans la structure colonnaire. Deux types d'observations ont été réalisés : en vue plane (Fig. 4.6) et en vue transverse (Fig. 4.15). La figure 4.6 montre une observation STEM en mode champ sombre en vue plane d'un film de W-Cu préparé avec $I_W = 90$ mA et $I_{\text{Cu}} = 80$ mA. Cet échantillon a été choisi en raison de sa composition et des intensités de courant intermédiaires. L'observation STEM montre une forme allongée des colonnes, celles-ci étant perpendiculaires au flux des particules de W et Cu. Ces formes de colonnes sont typiques pour les films GLAD [10].

Cette structure anisotrope est en accord avec les observations MEB des figures 4.2 et 4.3 pour tous les films W-Cu obtenus à $4,2 \times 10^{-3}$ mbar quelles que soient les intensités de courant des cibles.

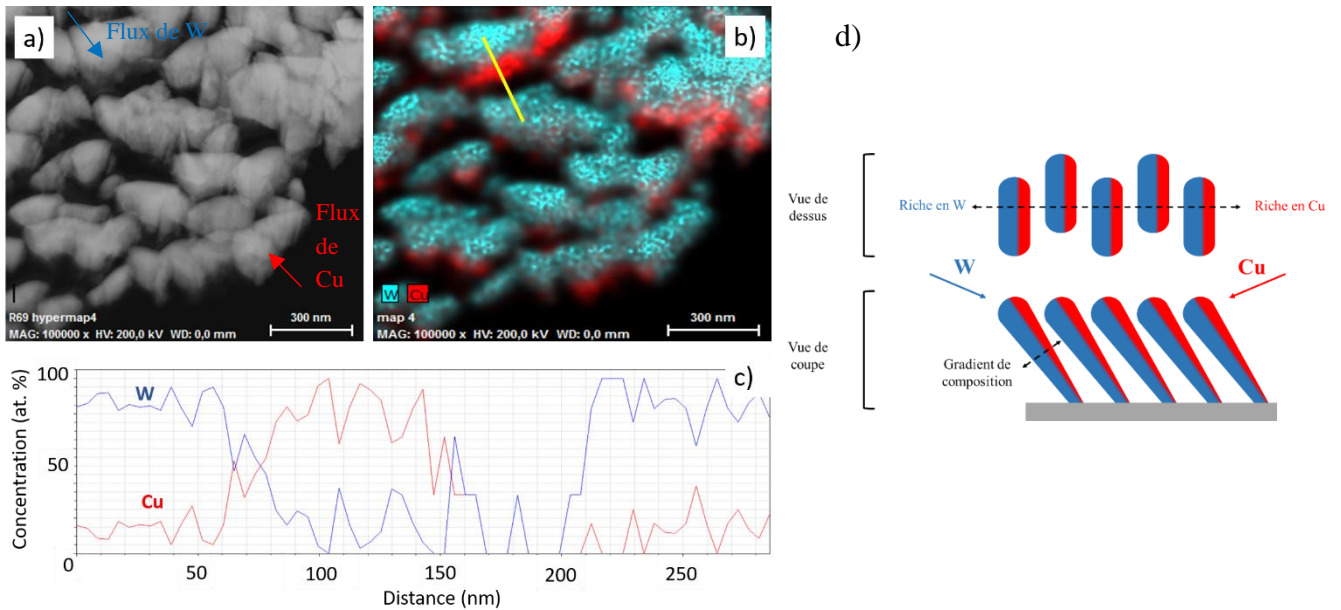


Figure 4.6. a) Observation en vue plane obtenue en champ sombre STEM pour le film W-Cu déposé avec $I_W = 90$ mA et $I_{Cu} = 80$ mA et pour $p = 4,2 \times 10^{-3}$ mbar. b) Cartographie EDX bidimensionnelle montrant la quantification atomique de W (bleu) et Cu (rouge) à partir de l'image a). c) Concentrations atomiques du W (bleu) et du Cu (rouge) mesurées le long de la ligne jaune tracée en b). Cette ligne jaune correspond également à la direction du flux des particules W et Cu. d) Représentation schématique de la composition des colonnes des films W-Cu bi-composants co-pulvérisés par GLAD.

La cartographie bidimensionnelle EDX présentée à la figure 4.6 b), illustre la quantification atomique des atomes de W (bleu) et de Cu (rouge) mesurée à partir de l'image a). Comme prévu, les atomes de W prédominent dans les films avec une composition atomique moyenne de 75 % at. pour le tungstène (25 % at. pour le cuivre). Les résultats de fluorescence X ont précédemment montré (pour ces conditions de dépôt) un rapport de concentrations atomiques $[W]/[Cu]$ supérieur à un. Ce rapport est donc dans la même tendance que la cartographie EDX. Un gradient de composition est clairement mesuré avec une évolution inverse des concentrations de W et de Cu. Il est important de noter que des variations substantielles des compositions sont mesurées en fonction des orientations des colonnes (> 85 % at. en W pour les zones riches en W et jusqu'à 95 % at. pour les zones riches en Cu).

La concentration atomique élevée de W observée dans la Fig. 4.6 b) est principalement due à la composition anisotrope dans la colonne. Il est intéressant de noter que le W et le Cu sont alternativement présents dans une colonne, avec un alignement perpendiculaire aux flux de W et Cu. Ces résultats prouvent qu'une colonne est formée de deux composants (W et Cu). Des structures de type Janus sont ainsi produites par le procédé de co-pulvérisation GLAD. Ce résultat est en accord avec l'étude de Zhou *et al.* [11], qui ont obtenu des films minces de Ta-Si à partir de deux cibles Ta et Si opposées.

En outre, le profil des concentrations de W et Cu mesuré sur une colonne n'est pas homogène (Fig. 4.6 c). Une évolution inverse et symétrique des concentrations atomiques W et Cu est clairement représentée dans la direction des flux de particules de W et de Cu (c'est-à-dire

normale à la croissance latérale de la colonne). Ces résultats prouvent une composition anisotrope à l'intérieur des colonnes avec un côté riche en W et un côté opposé riche en Cu pour une colonne donnée, comme représenté sur la [figure 4.6 d](#)).

Les caractérisations de la morphologie ont montré une structure colonnaire inclinée avec une forme allongée qui disparaît pour $I_{Cu} = 140$ mA. En augmentant I_W , ces structures sont formées majoritairement de W. Les analyses de DRX ont donné des pics de diffraction pour le W (110), Cu (111) et des mélanges d'oxydes de cuivre et de tungstène. Enfin, la caractérisation avec le STEM et EDX a vérifié l'existence d'une structure anisotrope en composition. Dans la suite de l'étude, l'intensité du courant de la cible de W a été fixée à 140 mA et celle du cuivre I_{Cu} à 40 mA. Ces paramètres ont été choisis pour obtenir une structure colonnaire bien définie en augmentant I_W .

2.2. Epaisseur des films

L'étude de la variation de l'épaisseur des films est motivée par la mise en évidence de l'influence de ce paramètre sur la forme des colonnes et sur la compréhension du mode de croissance qui s'effectue en pulvérisant deux matériaux W et Cu. Des caractérisations par MEB, STEM, METHR et DRX ont ainsi été effectuées.

2.2.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

a) Série d'échantillons élaborés avec $p = 4 \times 10^{-3}$ mbar.

La série déposée à une pression égale à 4×10^{-3} mbar a été observée sur la surface et sur la tranche pour sept épaisseurs différentes. La [figure 4.7](#) présente ces observations MEB de la surface des films de W-Cu déposés par co-pulvérisation GLAD avec une intensité de courant de 140 mA pour la cible de W et une intensité de courant de 40 mA pour la cible de Cu.

L'image [a](#)) montre la surface d'un film de W-Cu ayant une épaisseur de 50 nm. On peut remarquer les premiers îlots de croissance sont repartis aléatoirement sur la surface. L'orientation de ces îlots est difficile à distinguer et la croissance de la microstructure est mal définie. L'état de la surface est homogène et assez semblable aux films de W ayant une épaisseur de 50 nm. (cf. [Fig. 3.3 a](#)).

Dans l'image [b](#)), l'épaisseur des films est égale à 100 nm. Les îlots sont mieux discernables et les sommets de quelques colonnes semblent être plus larges que d'autres. Ces nouvelles colonnes larges suivent une orientation perpendiculaire au flux de particules. La vue de dessus de ces colonnes montre une forme triangulaire de 70-150 nm de largeur.

L'image [c](#)) représente le film de W-Cu ayant une épaisseur de 200 nm. La surface de ce film n'est pas homogène. Elle est composée de colonnes larges et d'autres de forme arrondie, collées les unes aux autres. Les plus grandes colonnes tendent à dépasser les plus petites et récupèrent donc le plus de flux de particules incidentes. C'est le mécanisme d'extinction [12,13] de croissance qui commence à être bien observé avec notamment le début de l'élargissement de

quelques colonnes. Cet élargissement est perpendiculaire aux flux de particules de W et Cu et varie entre 50 nm et 500 nm. Ce phénomène a été observé dans les travaux de Smith *et al.* [14]. Les auteurs ont étudié la croissance de la structure colonnaire des films et on conclut que cet élargissement de la largeur perpendiculaire des colonnes donne un effet de « fanning » (forme en éventail). De même, les colonnes de ce film sont orientées dans la direction du flux de particules de la cible de W puisque cette dernière est plus proche du porte-substrat. On peut remarquer que la croissance latérale des colonnes de W devance celle du cuivre.

Le film ayant une épaisseur égale à 400 nm est présenté dans la [figure 4.7 d](#)). Il montre une surface hétérogène composée de colonnes de différentes tailles de largeur. Des colonnes de plus en plus larges et plus nombreuses sont observables. Cette surface est différente de celle d'un dépôt de W préparé avec la même intensité de courant de W ($I_W = 140$ mA [Fig. 3.3d](#)) et de même épaisseur. On peut remarquer qu'il y a plus de vides entre les colonnes, et que le nombre des petites colonnes diminue au profit d'un élargissement des grosses colonnes. Les colonnes plus petites « tombent » dans la région d'ombrage des colonnes voisines plus grandes et ne sont plus en mesure de croître. Elles tendent à se coller les unes aux autres et forment de larges colonnes alignées suivant l'axe y (i.e. perpendiculairement aux flux).

Du côté de la cible de Cu, (sur la surface des colonnes), le dépôt de Cu est bien observé. Ce dernier est déposé sous forme de « monticules granuleux ». Les colonnes de W devancent celles de Cu d'environ 100 nm, ce qui est visible sur les colonnes larges. Cela peut être relié aux résultats de la [figure 4.1](#) et à la position de la cible de W, comme déjà expliqué pour les épaisseurs plus faibles.

Les films ayant une épaisseur de 600 nm, 800 nm et 1000 nm ([e](#)), [f](#)) et [g](#)), respectivement) montrent des colonnes de plus en plus aplaties et larges. La longueur de la largeur perpendiculaire dans le cas de l'épaisseur de 1000 nm peut atteindre 500 nm. Du côté du flux de W, les colonnes possèdent une arrête abrupte, tandis que du côté du flux de Cu, des petits grains fibreux et granuleux sont observés aux sommets des colonnes.

Le vide entre les colonnes est plus significatif pour les fortes épaisseurs, ainsi que pour le film de W seul ayant la même épaisseur. La co-pulvérisation avec deux matériaux W et Cu donne ainsi lieu à un mécanisme de croissance différent où le flux d'atomes de Cu perturbe la croissance des colonnes de W.

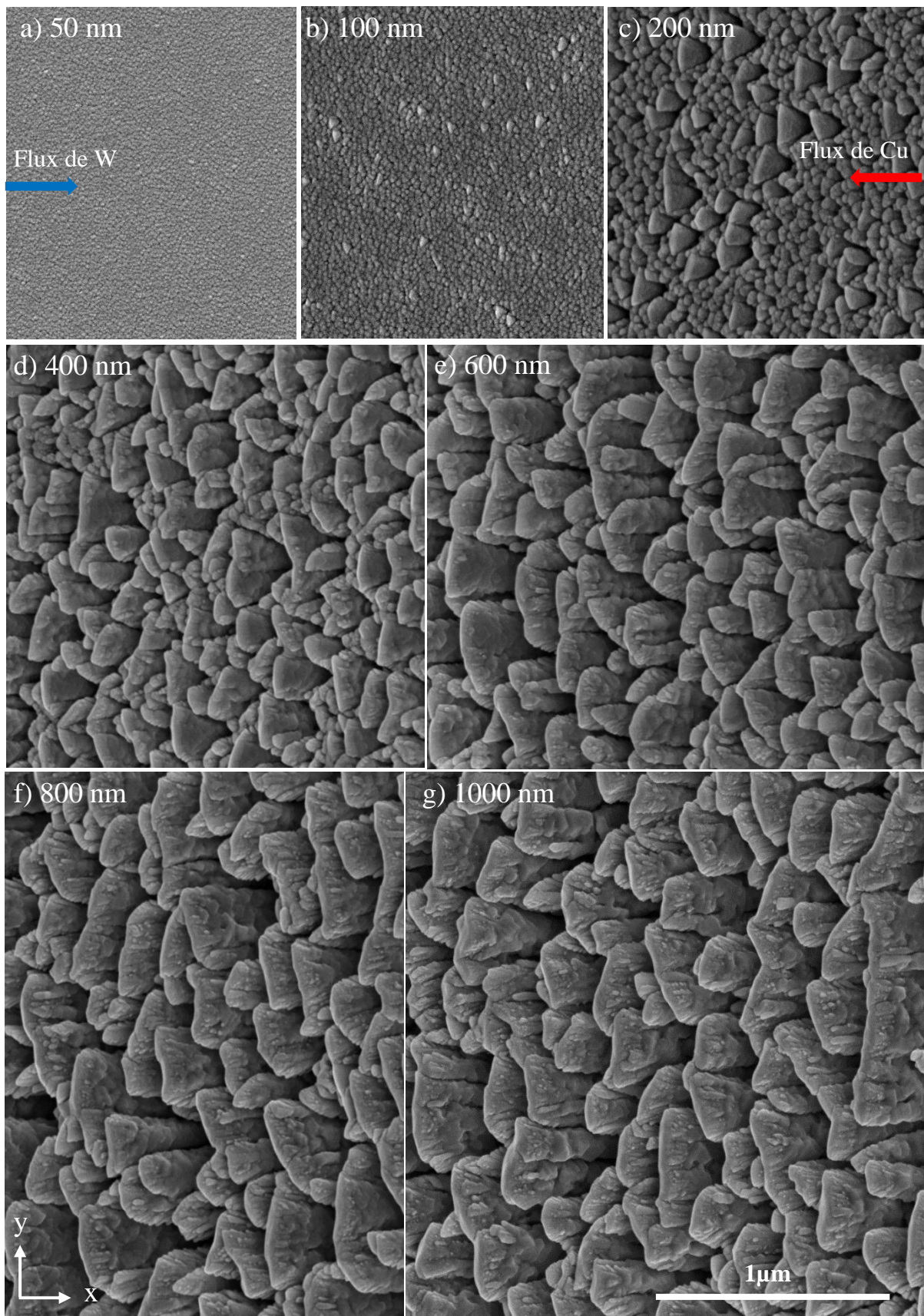


Figure 4.7. Observations MEB en électrons secondaires de la surface des films de W-Cu déposés à $p = 4 \times 10^{-3}$ mbar avec $I_W = 140$ mA et $I_{Cu} = 40$ mA. Ces films ont différentes épaisseurs : a) 50 nm, b) 100 nm, c) 200 nm, d) 400 nm, e) 600 nm, f) 800 nm et g) 1000 nm.

En comparant le cas de l'épaisseur de 400 nm (Fig. 4.7 d), les grains de Cu sont déposés de façon moins « granulaire » et plus profonde. Les colonnes plus grandes ou plus larges produisent un plus fort effet d'ombrage et ont une tendance à recevoir une plus grande quantité de flux de particules. Ces colonnes ont donc une plus grande probabilité de croître par rapport aux colonnes plus petites, qui sont susceptibles d'être masquées par une voisine et donc de disparaître. L'effet d'ombrage qui se développe en cours de croissance, augmente avec l'épaisseur et favorise l'espacement entre les colonnes.

Cet espacement devient régulier puisque les colonnes larges tendent à se relier et à former des colonnes encore plus larges avec de grandes longueurs de largeur perpendiculaire (≥ 700 nm parfois). La taille des colonnes dont la largeur est parallèle au flux de particules (petite largeur) est plus régulière que dans le cas des films de W seul (Fig. 3.7). De plus, les colonnes s'élargissent avec l'augmentation de l'épaisseur d'une façon non uniforme. Le taux d'élargissement diffère d'une colonne à l'autre. Alors que la morphologie colonnaire globale change continuellement pendant la croissance, les sommets des colonnes présentent également un front de croissance en évolution et sont aussi soumis aux effets de la diffusion. Les atomes incidents se condensent sur l'apex de la colonne exposée, et contribuent à rendre la surface de la colonne rugueuse. La rugosité de l'apex de la colonne peut devenir suffisamment importante pour créer une instabilité de la croissance induite par l'ombrage qui divise la colonne en plusieurs petites sous-colonnes (croissance secondaire). Cette rugosité est également un facteur important dans le taux d'élargissement de la colonne. Certains chercheurs ont étudié expérimentalement la rugosité de la surface des films GLAD. Ils ont systématiquement noté que la rugosité quadratique moyenne des sommets des colonnes augmente avec l'épaisseur [15].

La croissance latérale permet aux colonnes voisines d'être en contact et de se « chaîner », tandis que l'ombrage empêche la fusion des colonnes dans la direction parallèle aux flux. Cela produit un regroupement préférentiel de la structure colonnaire dans la direction perpendiculaire aux flux. Par conséquent, les mécanismes d'élargissement et de chaînage produisent une morphologie en colonne allongée et en forme d'éventail (phénomène de « fanning »). Cette anisotropie structurale prononcée se reflète dans les caractéristiques du film et augmente l'anisotropie électrique (cf. chap. 5).

Ces échantillons ont été aussi observés sur la tranche comme présenté à la figure 4.8. L'image 4.8 a) montre l'observation de la tranche du film ayant une épaisseur de 50 nm. Un début de croissance colonnaire inclinée est relevé. La figure 4.8 b) représente le film ayant une épaisseur égale à 100 nm. Une structure colonnaire inclinée devient visible avec un angle de colonne de 48° . Il est intéressant de noter que l'angle d'inclinaison des colonnes de ce film est égal à celui du film de W. Le film représentant l'épaisseur égale à 200 nm (Fig. 4.8 c)) montre des colonnes de plus en plus grosses avec un angle d'inclinaison de 48° . L'effet d'ombrage commence à être significatif à la suite de la disparition de petites colonnes au profit de plus grosses (comme dans le cas de la pulvérisation GLAD avec une seule source d'atomes) [10]. Les petites colonnes qui s'arrêtent de croître forment une structure dense à l'interface film/substrat.

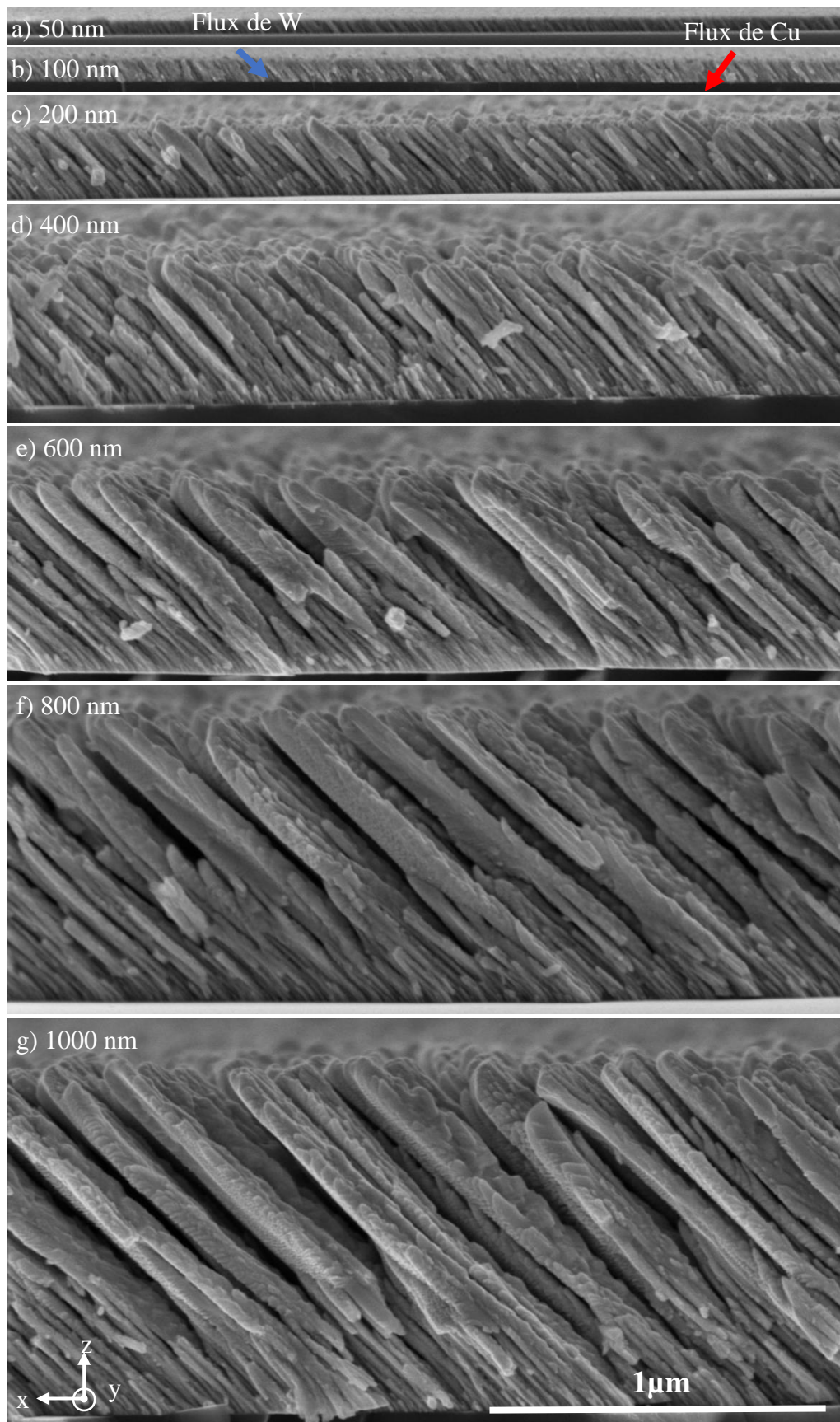


Figure 4.8. Observations MEB en électrons secondaires de la tranche des films de W-Cu déposés à 4×10^{-3} mbar avec $I_W = 140$ mA et $I_{Cu} = 40$ mA. Ces films ont des épaisseurs de : a) 50 nm, b) 100 nm, c) 200 nm, d) 400 nm, e) 600 nm, f) 800 nm et g) 1000 nm.

La [figure 4.8 e](#)) représente le film W-Cu ayant une épaisseur égale à 400 nm. Ce film ressemble à celui ayant une épaisseur de 200 nm. L'angle des colonnes est supérieur à 45°. Cet angle prononcé réduit la mobilité des atomes de Cu et conduit à des colonnes plus larges et plates. Ceci est aussi en accord avec les précédentes observations MEB de la surface. Les colonnes plus larges produisent un effet d'ombrage plus grand et perpendiculairement à la direction du flux de particules de W. Ces larges colonnes ont tendance à recevoir une plus grande quantité de particules de Cu.

Les images [4.8 e\) f\) g\)](#) représentent les films ayant des épaisseurs de 600 nm, 800 nm et 1000 nm respectivement. L'angle des colonnes devient constant et compris entre 45° et 50°. Comme remarqué pour les épaisseurs élevées dans la [figure 4.7](#), l'effet d'ombrage augmente et développe ainsi de plus en plus d'espaces entre les colonnes. La couche dense à l'interface substrat/film est formée de colonnes fines. Cette couche est de l'ordre de 100 nm et commence à être visible dans les films ayant une épaisseur supérieure ou égale à 400 nm. De plus, pour ces épaisseurs élevées, la croissance des colonnes commence à se développer normalement à l'interface film/substrat dès les premiers nanomètres (15 nm). Au-delà de cette épaisseur, les colonnes commencent à s'incliner. On peut alors suggérer que l'effet d'ombrage se manifeste pour une épaisseur plus élevée que 15 nm. Par conséquent, des colonnes avec arrêt de croissance peuvent être observées pour des épaisseurs supérieures ou égales à 200 nm. Ceci indique qu'une compétition entre colonnes est présente en permanence pendant la croissance du film.

On peut aussi noter que du côté du flux de W, les colonnes montrent un profil abrupt et lisse. Pour le côté du flux de Cu, les colonnes ont un profil granuleux et rugueux avec des « monticules » de Cu. Ceci est en accord avec les observations MEB précédentes.

b) Série d'échantillons élaborés avec $p = 15 \times 10^{-3}$ mbar

Afin de comparer l'influence de l'épaisseur des films déposés à pression élevée (15×10^{-3} mbar) avec ceux déposés à basse pression (4×10^{-3} mbar), la série préparée à 15×10^{-3} mbar a été observée sur la surface et sur la tranche pour sept épaisseurs différentes. De même, l'intérêt de cette étude est de mettre en évidence l'influence de l'épaisseur sur la structure colonnaire et de comprendre les étapes de croissance qui s'effectuent en utilisant deux cibles (W et Cu) à pression élevée.

La [figure 4.9](#) montre des observations MEB de la surface des films de W-Cu déposés à une pression de pulvérisation de 15×10^{-3} mbar. L'intensité du courant de la cible de W est 140 mA et de 40 mA pour la cible de Cu.

L'image [4.9 a\)](#) présente la surface d'un film de W-Cu ayant une épaisseur de 50 nm. Les premiers îlots de croissance sont répartis aléatoirement sur la surface avec une taille de l'ordre de 50 nm. L'orientation de ces îlots est difficile à distinguer. L'état de la surface est homogène et assez semblable aux films de W d'une même épaisseur de 50 nm. ([Fig. 3.5 a](#)). Dans l'image [4.9 b\)](#) l'épaisseur des films est 100 nm. Les îlots sont plus gros (≈ 15 nm) répartis également de façon aléatoire.

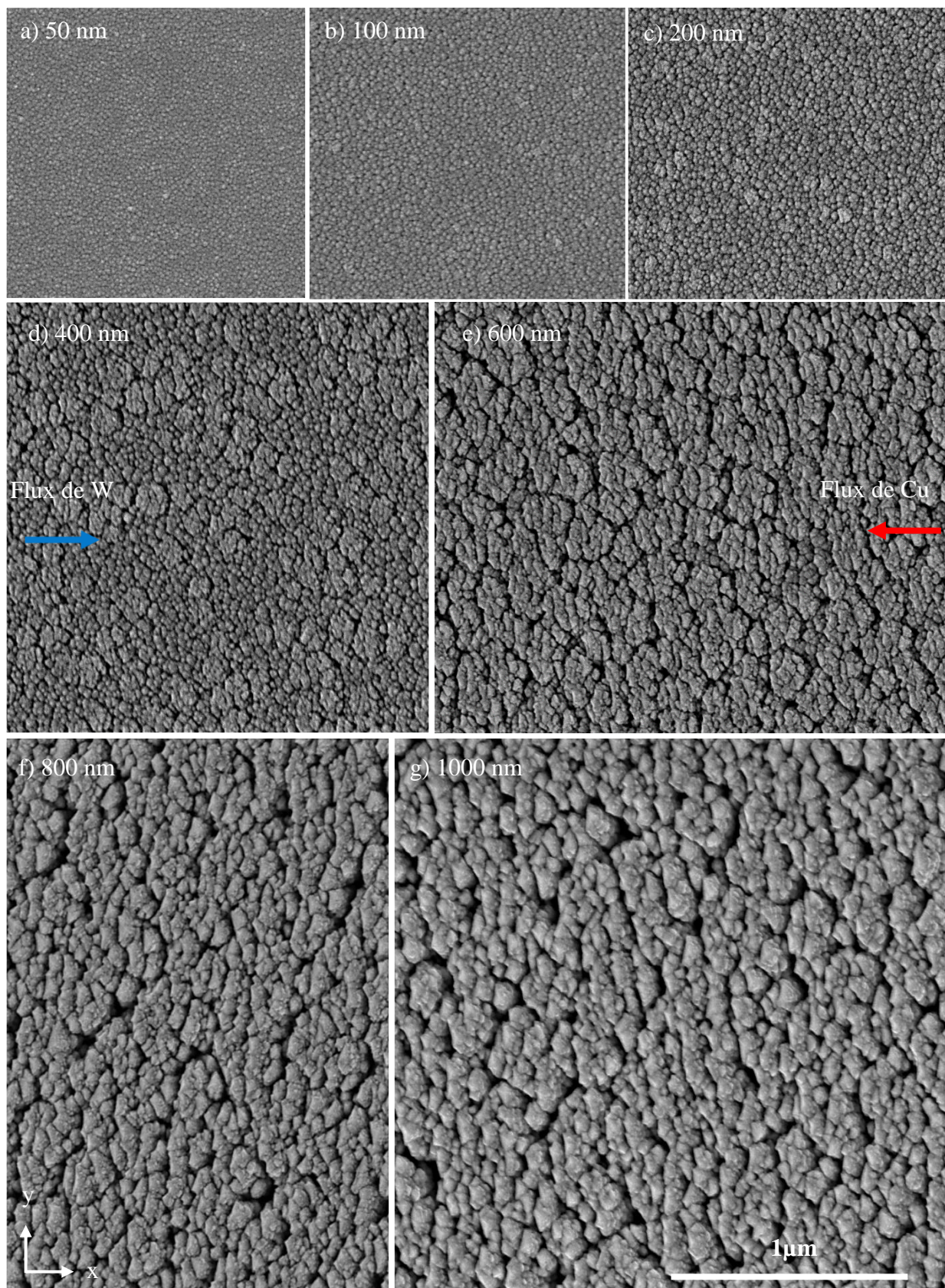


Figure 4.9. Observations MEB en électrons secondaires de la surface des films de W-Cu déposés à $p = 15 \times 10^{-3}$ mbar avec $I_W = 140$ mA et $I_{Cu} = 40$ mA. Ces films ont des épaisseurs de : a) 50 nm, b) 100 nm, c) 200 nm, d) 400 nm, e) 600 nm, f) 800 nm et g) 1000 nm.

La [figure 4.9 c](#)) présente le film de W-Cu ayant une épaisseur égale à 200 nm. La surface de ce film ressemble à celle du W déposé à la même pression. Les colonnes ont une forme arrondie. Les sommets de quelques colonnes semblent être collés à d'autres. C'est l'effet « bundling » (forme de bouquet) [10] qui commence à se manifester.

Pour 400 nm d'épaisseur, ([Fig. 4.9 d](#))), le film présente une surface homogène composée de colonnes avec des tailles de largeur sensiblement égales. De plus en plus de colonnes se regroupent sous forme circulaire comme un bouquet de colonnes. Ce groupement de colonnes est constitué de colonnes de petites largeurs. Cette surface est semblable au dépôt de W déposé avec les mêmes conditions ([Fig. 3.5 d](#))) et la même épaisseur. Notons que l'effet d'ombrage n'est pas significatif dans ce cas et que l'orientation des colonnes est difficile à discerner. On peut remarquer qu'il y a des vides entre les colonnes, mais de plus petites tailles, comparés aux dépôts à 4×10^{-3} mbar.

La [figure 4.9 e](#)) montre la surface du film ayant une épaisseur de 600 nm. La surface est aussi constituée de bouquets de colonnes. Ces derniers ont des largeurs sensiblement allongées perpendiculairement aux flux de W et de Cu. Les vides entre ces bouquets subsistent pour cette épaisseur mais ils sont moins importants que ceux produits dans des dépôts à 4×10^{-3} mbar.

Les films d'épaisseur 800 nm et 1000 nm ([Fig. 4.9 f](#)) et [g](#)), respectivement) montrent toujours des bouquets de colonnes répartis sur toute la surface. Pour ces épaisseurs, ils commencent à se coller les uns aux autres et forment des chaînes sensiblement alignées suivant l'axe perpendiculaire aux flux de W et de Cu. Ces deux images montrent aussi des colonnes de petites largeurs allongées perpendiculairement aux flux. Du côté du flux de W, les colonnes présentent un arrêt abrupt, tandis que du côté du Cu, des petits grains sont observés aux sommets des colonnes. Les colonnes de cette surface sont plus régulières et sensiblement allongées que pour les films de W seul ([Fig. 3.5 f](#)) et [g](#))). Notons que la rugosité de la surface tend à augmenter avec l'épaisseur mais elle semble moins prononcée que celle des dépôts à 4×10^{-3} mbar.

La série préparée à une pression élevée de 15×10^{-3} mbar a aussi été observée sur la tranche pour les sept différentes épaisseurs ([Fig. 4.10](#)). L'image [4.10 a](#)) montre la tranche du film ayant une épaisseur de 50 nm. Une structure colonnaire avec un angle de colonne proche de la normale est observée. Ces colonnes sont légèrement distinguables. La [figure 4.10 b](#)) présente le film ayant une épaisseur de 100 nm. Une structure colonnaire est clairement observée et semblable à celle obtenue pour les films de W seul ([Fig. 3.5](#)). Il est également intéressant de noter que l'angle d'inclinaison des colonnes de ce film est égal à celui du film de W, soit 16° . Les [figures 4.10 c](#)) et [d](#)) montrent des films de 200 nm et 400 nm d'épaisseur. En suivant l'axe z, les colonnes s'élargissent avec l'épaisseur.

On remarque qu'avec l'augmentation des épaisseurs à 600 nm, 800 nm et 1000 nm, l'angle des colonnes reste constant et le vide entre les colonnes augmente ([Fig. 4.10 e](#)) [f](#)) et [g](#))). Une couche dense à l'interface substrat/film est observée tout comme pour les films déposés à 4×10^{-3} mbar. Cette couche dense (sur une épaisseur de 50 nm) est formée de colonnes moins inclinées que celles des films observés dans la [figure 4.9](#).

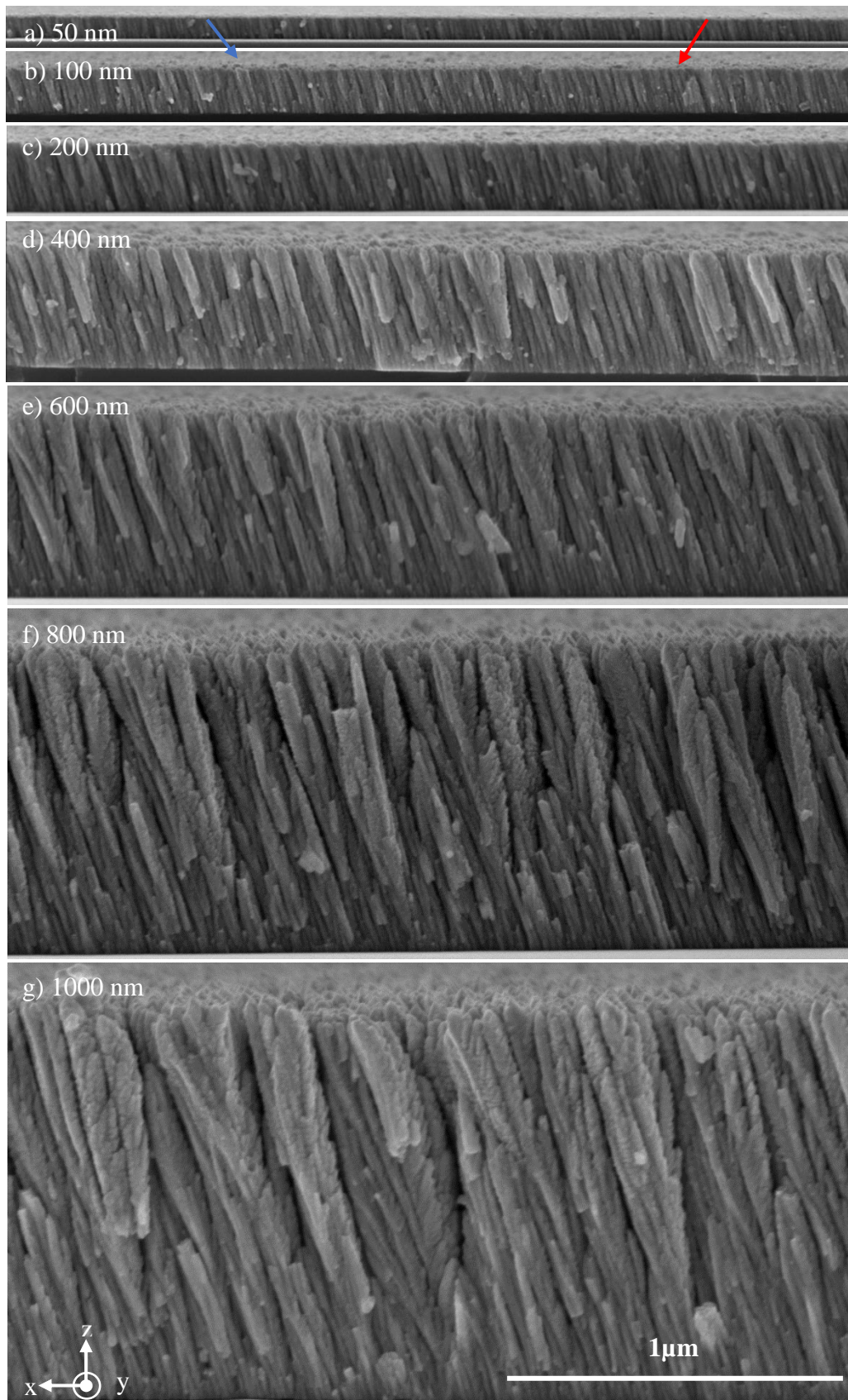


Figure 4.10. Observations MEB en électrons secondaires selon la tranche des films de W-Cu déposés à $p=15 \times 10^{-3}$ mbar avec $I_W = 140$ mA et $I_{Cu} = 40$ mA. Ces films ont différentes épaisseurs : a) 50 nm, b) 100 nm, c) 200 nm, d) 400 nm, e) 600 nm, f) 800 nm et g) 1000 nm.

Notons que l'angle des colonnes calculé par la relation des tangentes (71°) et par la formule de Tait (56°) est complètement différent de celui observé (16°). En outre, l'augmentation de la pression de pulvérisation conduit à la formation de colonnes plus larges (dans l'axe des z) avec des pointes triangulaires au sommet. Cette structure colonnaire suit la direction du flux des particules de W, ce qui est similaire aux films de W présentés dans la [figure 3.6](#).

L'élargissement de ces colonnes dans la direction de l'axe des z varie de 15 nm jusqu'à 100 nm. Avec cet élargissement, une croissance secondaire tout autour des colonnes est observée surtout pour le film ayant une épaisseur de 1000 nm.

On ne distingue pas un profil abrupt du côté du W et rugueux du côté du Cu mais de multiples ramifications qui sont dues à une croissance secondaire.

On peut conclure que l'élargissement des colonnes peut être relié à leur regroupement tout en donnant une forme de bouquet à la surface des films. Les colonnes sont alors composées de nano-colonnes plus petites. Ainsi, avec l'augmentation de l'épaisseur du film, ces nano-colonnes se regroupent et forment une plus grande structure de micro-colonnes. Ce phénomène est représenté dans l'image MEB de la [figure 4.11](#) suivante.

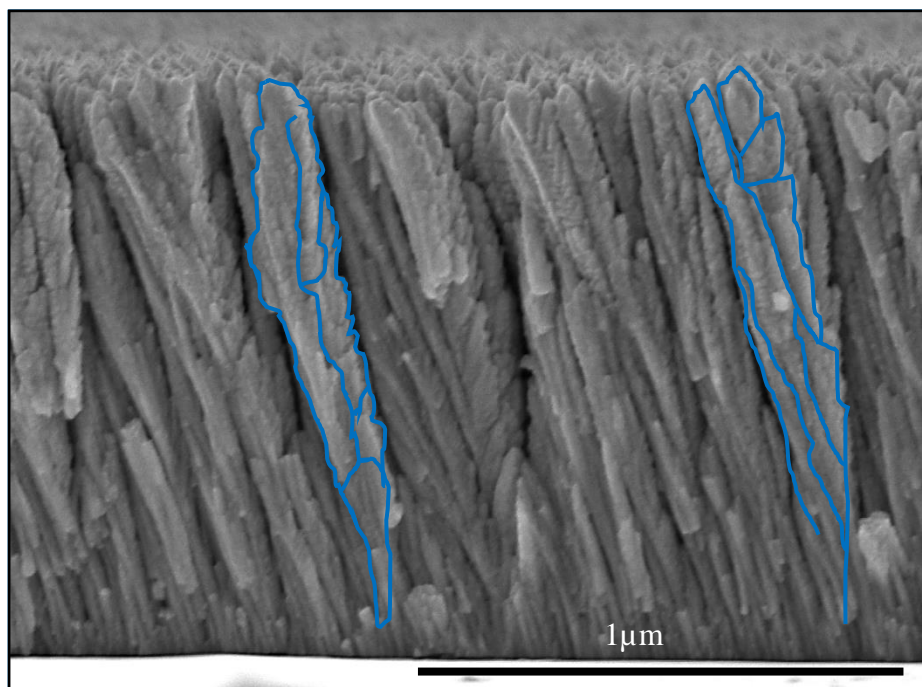


Figure 4.11. Observation MEB en électrons secondaires d'un film W-Cu formé de colonnes constituées de nano-colonnes. Les contours bleus montrent quelques regroupements de nano-colonnes.

2.2.2. Caractérisation des largeurs

L'élargissement de la largeur des colonnes est clairement visible comme discuté précédemment dans la [figure 4.7](#). Afin d'étudier la variation de cet élargissement en fonction de l'épaisseur, des échantillons des séries déposées à basse pression ($2,5$ et 4×10^{-3} mbar) ont été observés en basculant chaque échantillon de -90° puis en les inclinant de 45° (comme pour les films de W

déposés à basse pression dans la [figure 3.7](#)). La largeur perpendiculaire (d_{\perp}) et la largeur parallèle ($d_{//}$) ont été mesurées sur 150 colonnes de chaque échantillon. Chaque barre d'erreur représente l'écart-type des valeurs mesurées pour chaque échantillon. Une relation linéaire est utilisée pour expliquer la croissance morphologique des colonnes. La [figure 4.12 a\) b\)](#) présente la surface inclinée des films W-Cu déposés à 4×10^{-3} mbar.

Ces images exposent la façon dont le Cu se dépose sur les colonnes de W et vérifient l'hypothèse supposée auparavant concernant les sommets des colonnes. Ainsi, du côté du flux de W, les colonnes montrent un profil abrupt et lisse. Du côté du flux de Cu, les colonnes ont un profil granuleux et rugueux avec des monticules de Cu. Ces résultats sont à corrélérer avec la discussion sur l'élargissement des colonnes au cours de la croissance ([figures 4.7 et 4.8](#)). Tout comme les films de W seul, les colonnes s'élargissent avec l'épaisseur.

Toutefois, le taux d'élargissement diffère d'une colonne à l'autre. La colonne A s'élargit plus lentement que la colonne B. Le taux d'élargissement de la colonne B semble être intermédiaire entre les colonnes A et C. Il est donc nécessaire de moyenniser les mesures d'élargissement sur de nombreuses colonnes pour garantir la fiabilité des caractérisations qualitatives et quantitatives.

L'élargissement de nos échantillons varie de 50 nm jusqu'à 500 nm, pour les séries déposées à basse pression. Pour la série déposée à pression élevée, l'élargissement varie de 13 nm à 67 nm. Il existe alors une compétition entre l'effet d'ombrage et l'effet de la diffusion. L'effet d'ombrage a tendance à élargir les colonnes tandis que l'effet de diffusion force les colonnes à se développer dans l'axe des colonnes.

Ainsi, d'après la relation linéaire « $d_n = \varepsilon L + \text{cte}$ » (4.1), on a trouvé que l'exposant de la croissance des directions perpendiculaires pour les pressions basses ($2,5 - 4 \times 10^{-3}$ mbar) est plus grand ($\varepsilon_{\perp} = 0,200 \pm 0,012 - \varepsilon_{\perp} = 0,242 \pm 0,013$) que celui des directions perpendiculaires de la pression élevée ($\varepsilon_{\perp} = 0,041 \pm 0,004$). En outre, pour les basses pressions, les exposants de la largeur perpendiculaire sont plus grands ($\varepsilon_{\perp} = 0,200 \pm 0,012 - \varepsilon_{\perp} = 0,242 \pm 0,013 - \varepsilon_{\perp} = 0,041 \pm 0,004$) que ceux de la largeur parallèle ($\varepsilon_{//} = 0,088 \pm 0,008 - \varepsilon_{//} = 0,087 \pm 0,009 - \varepsilon_{//} = 0,020 \pm 0,002$). Ces résultats mettent en évidence la croissance anisotrope des sommets à basse pression et plutôt isotrope à pression élevée.

Comme pour les films de W, une loi en puissance « $d = L^{\varepsilon}$ » (4.2) rend compte de la différence de croissance des colonnes pour les pressions basses et élevées. Pour les pressions basses, les coefficients de croissances parallèles et perpendiculaires des films de W-Cu, sont semblables $\varepsilon_{//} \approx \varepsilon_{\perp} = 0,72 \pm 0,09$. Les coefficients de croissances parallèles et perpendiculaires pour les pressions élevées $\varepsilon_{//} \approx \varepsilon_{\perp} = 0,35 \pm 0,05$ sont inférieurs à ceux pour basses pressions. Ces résultats mettent en évidence la croissance anisotrope des colonnes

Meakin et Krug [16] ont étudié l'évolution des sommets des colonnes et l'ont décrite par le modèle de Kardar-Parisi-Zhang (KPZ) [17]. Ils ont montré que les largeurs $d_{//}$ et d_{\perp} ainsi que les longueurs L des colonnes dans les directions x et y , respectivement, évoluent en formant des

colonnes avec des sections transversales allongées lorsque l'effet d'ombrage prévaut pendant la croissance. Leurs résultats corroborent ceux obtenus lors de la croissance des films de W-Cu et W (Fig. 3.7) déposés à basse pression.

La microstructure colonnaire inclinée présente deux anisotropies structurales distinctes. La première est relative à l'inclinaison de la colonne par rapport à la normale au substrat et la seconde correspond au développement d'une largeur perpendiculaire allongée de la colonne. Cette asymétrie supplémentaire résulte de la forme de l'ombrage projetée sur la colonne par sa voisine à des angles très obliques ($\geq 80^\circ$).

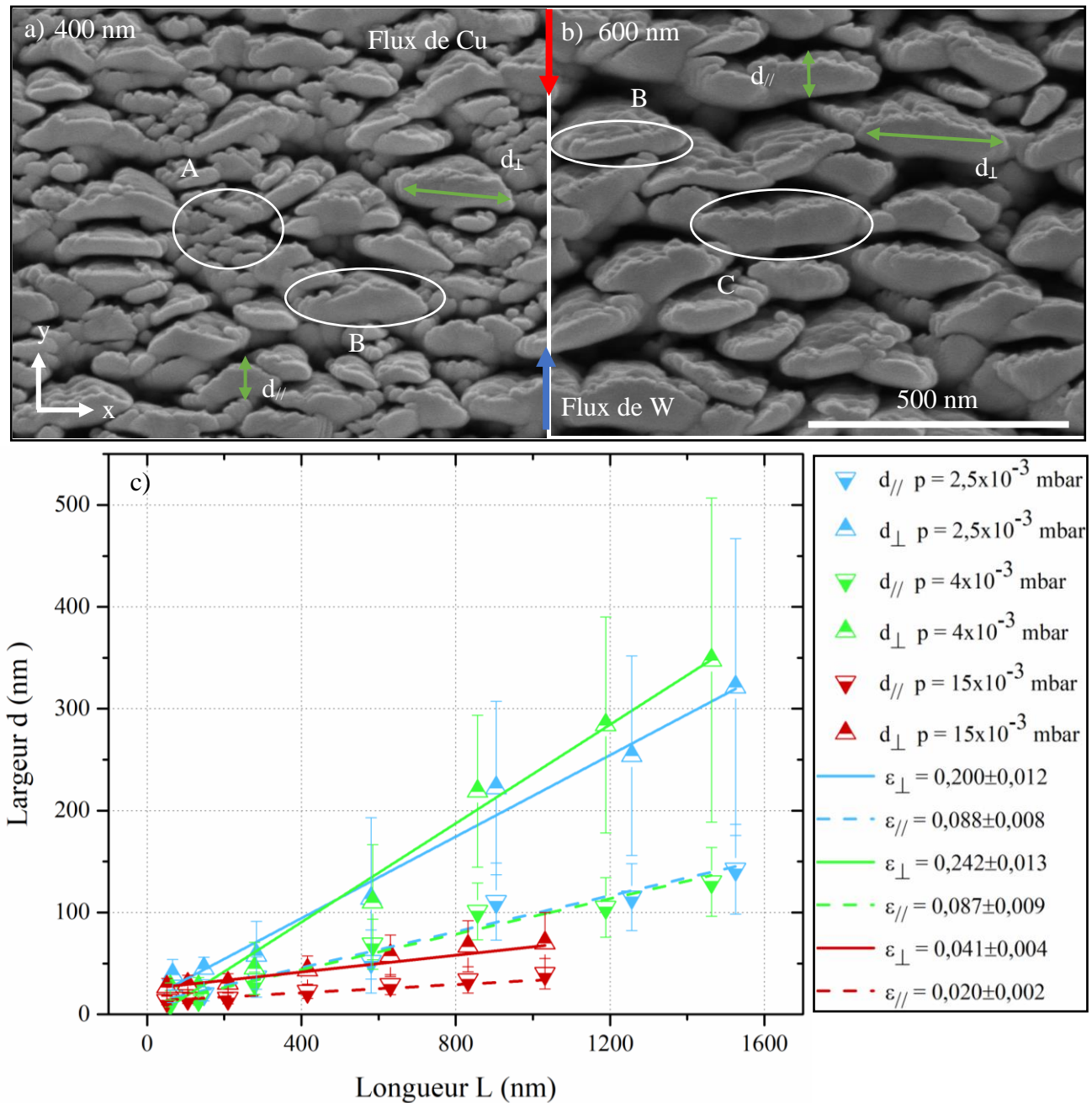


Figure 4.12. a) Observation MEB en électrons secondaires du film W-Cu ayant une épaisseur de 400 nm et incliné de 45° , b) et une épaisseur de 600 nm et incliné de 45° . c) Variation de la largeur perpendiculaire d_{\perp} et parallèle d_{\parallel} en fonction de la longueur des colonnes des films W-Cu.

Comme cela a été expliqué précédemment pour les films de W, l'effet d'ombrage est dominant à basse pression. Ainsi, il conduit à une croissance réduite sur la face inférieure de l'apex de la colonne, favorisant la formation d'une largeur en forme de croissant concave vers la source de dépôt. C'est le mécanisme de « fanning » (forme en éventail). En outre, la croissance latérale permet aux colonnes voisines d'entrer en contact et de se « chaîner », tandis que l'ombrage empêche la fusion des colonnes dans la direction parallèle au flux de particules. Cela produit un regroupement préférentiel de la microstructure colonnaire dans la direction perpendiculaire aux flux des particules. Ensemble, les mécanismes de « fanning » et de « chaînage » produisent une morphologie colonnaire allongée.

2.2.3. Angle des colonnes

L'angle des colonnes β est mesuré à partir des images MEB des films de W-Cu observés sur la tranche. La figure 4.13 représente les angles des colonnes β des trois séries réalisées aux pressions de travail $2,5 - 4$ et 15×10^{-3} mbar, en fonction de l'épaisseur pour des films de W et W-Cu.

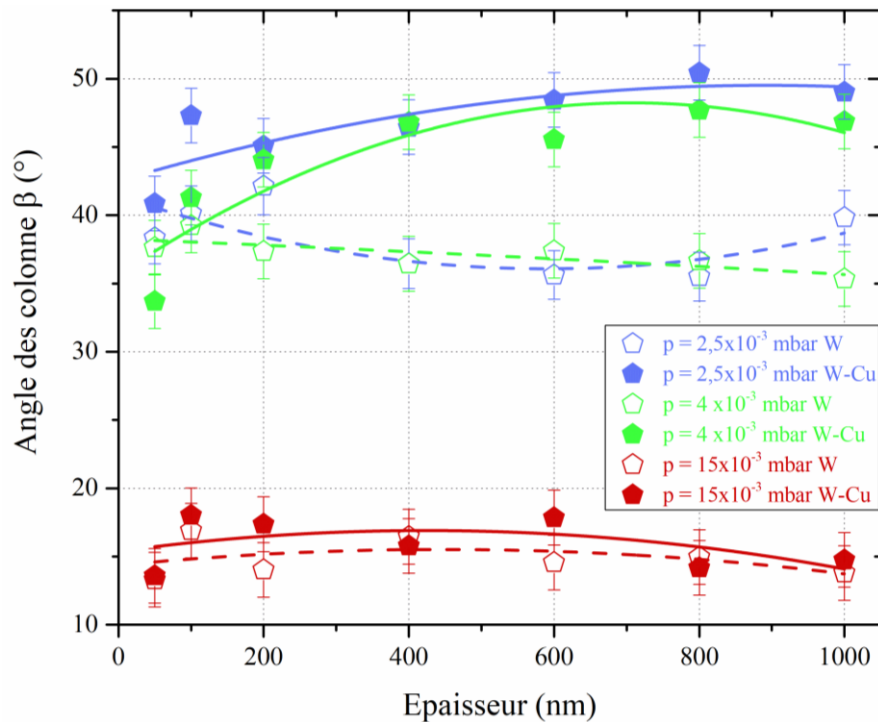


Figure 4.13. Angle des colonnes des films de W-Cu et de W en fonction de l'épaisseur et pour trois pressions différentes. Les films de W-Cu sont déposés à une intensité de courant de 140 mA pour le W et de 40 mA pour le Cu. Pour les films de W, $I_W = 140$ mA.

Cette figure montre qu'à une pression élevée (15×10^{-3} mbar), $\beta_W \approx \beta_{W-Cu} \approx 14 \pm 2^\circ$ quels que soient les films et les épaisseurs. A faible pression, l'angle des colonnes β_{W-Cu} est plus grand que celui des films déposés à pression élevée. Ajoutons qu'il est plus élevé que celui des films de W ayant des épaisseurs supérieures à 100 nm ($\beta_{W-Cu} > \beta_W$). L'angle des colonnes β_{W-Cu} des films de W-Cu déposés à basse pression se stabilise vers $50 \pm 2^\circ$ pour les épaisseurs élevées tandis que l'angle des colonnes des films de W déposés aux mêmes pressions ($2,5 - 4 \times 10^{-3}$

mbar) se stabilise à $35 \pm 2^\circ$. Cela confirme l'hypothèse que les atomes de Cu limitent la diffusion des atomes de W dans la direction du flux de W. En revanche, l'angle des colonnes β_{W-Cu} des films W-Cu déposés à basse pression est plus petit que l'angle β_W des films de W pour la plus faible épaisseur de 50 nm. Cela est dû à la compétition de croissance entre les colonnes de W et de Cu dès les premiers stades de dépôt.

2.2.4. Caractérisation par diffraction des rayons X

La figure 4.14 présente les diffractogrammes de rayons X obtenus à partir des trois séries d'échantillons de W-Cu déposés à trois pressions différentes. Ces films ont des épaisseurs différentes qui varient de 50 nm à 1000 nm. Les signaux enregistrés à partir de ces films correspondent aux plans (110) de la phase cubique centrée du α -W (ICDD-pdf # 04-0806) et / ou du $Cu_{0.4}W_{0.6}$ (ICDD-pdf #50-1451). Ces deux composés possèdent une distance inter-réticulaire très proche, ce qui rend difficile la détermination exacte de la phase cristalline présente dans les films.

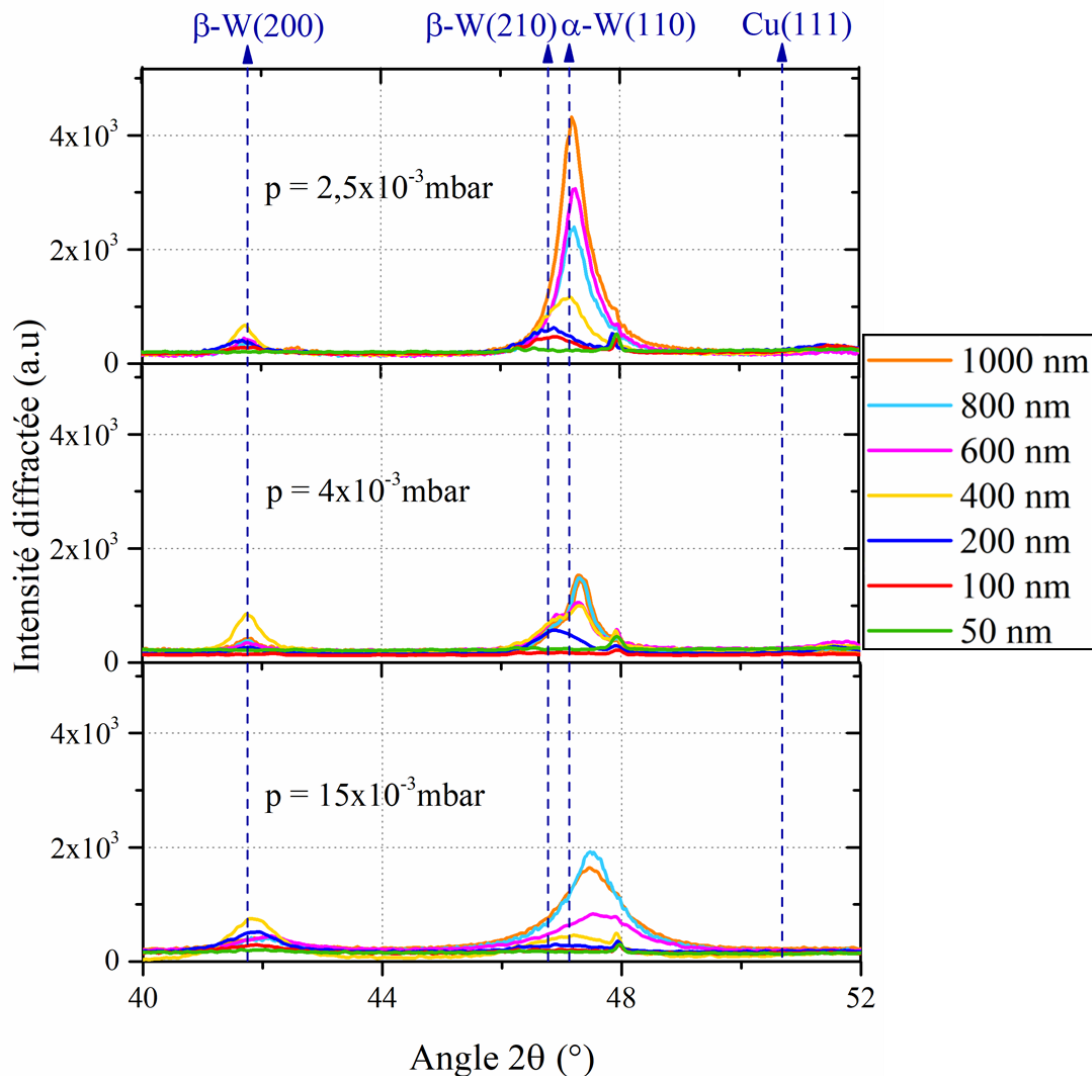


Figure 4.14. Diffractogrammes de rayons X pour trois séries de films W-Cu de différentes épaisseurs et pour trois pressions différentes ($2,5 - 4$ et 15×10^{-3} mbar).

De plus, ces résultats montrent que les films de W-Cu déposés à la pression la plus basse ($2,5 \times 10^{-3}$ mbar) sont mieux cristallisés (particules pulvérisées plus énergétiques). On note aussi qu'à partir d'une épaisseur supérieure à 200 nm, une déviation des pics vers les angles de diffraction plus élevés est produite. Cette déviation est plus remarquable pour les films déposés à la pression 4 et 15×10^{-3} mbar. Elle peut être attribuée à une forte concentration de défauts de croissance tels que des défauts d'empilement.

Les plans (210) et (200) de la phase cubique centré du β -W (ICDD-pdf #65-6453) sont enregistrés à partir des films ayant des épaisseurs inférieures ou égales à 400 nm. Ces films de faibles épaisseurs sont plus sensibles à l'oxydation. En effet, la présence de la phase β -W est favorisée du fait de cette sensibilité des films à l'oxydation. Notons que contrairement aux diffractogrammes des films de W seul (Fig. 3.9), les pics correspondant aux plans (200) du β -W sont faibles. Cette différence peut être liée au mécanisme de co-pulvérisation où les atomes de Cu perturbent la croissance des colonnes de W.

2.2.5. Caractérisation par microscopie électronique en transmission en mode balayage (STEM)

L'échantillon le plus épais de la série déposée à basse pression a été aminci au FIB de façon à obtenir une coupe transverse observable au MET. Ensuite des observations, au STEM ainsi qu'au MET ont été effectuées (Fig. 4.15).

L'image de l'observation de la tranche au STEM (Fig. 4.15 B a) nous permet de confirmer la présence de la couche dense à l'interface film/substrat. L'obtention d'une structure colonnaire anisotrope suivant l'axe des z et l'axe des y est bien observée sur cette image.

Ainsi, l'observation au STEM en mode champ sombre (Fig. 4.15 B b)) nous montre clairement une alternance de zones plus claires (correspondant au tungstène) et de zones plus sombres (correspondant au cuivre). Les zones très noires correspondent quant à elles aux vides présents entre les colonnes. Cette alternance W/Cu montre des différences de contraste très marquées. Elle est reliée à la différence de numéro atomique Z entre W et Cu. En mode conventionnel, le contraste est inversé (Fig. 4.15 B c)). En outre, ce qui est bien remarquable sur ces images est le profil de fibres très minces situées du côté de la position de la cible de W.

a) Etude cristallographique

Afin de mettre en évidence la différence de cristallinité entre la couche de W et celle de Cu, une zone agrandie de la colonne a été observée au METHR (figure 4.15 B c). La cristallisation ne semble pas être homogène à travers la colonne. Ensuite, trois zones de la colonne ont été agrandies afin d'étudier la cristallinité de cette colonne et d'en avoir une vue plus détaillée.

La figure 4.15 B (d) présente la zone agrandie du côté de la position de la cible de W. La figure 4.15 B (e) présente la zone agrandie de la couche de W et l'interface W/Cu. La figure 4.15 B (f) présente la zone agrandie du côté de la position de la cible de Cu et l'interface W/Cu. Les seuls plans observés se trouvent dans la couche qui apparaît plus clair que les autres, et de nombreux défauts proches de la partie cristalline sont présents.

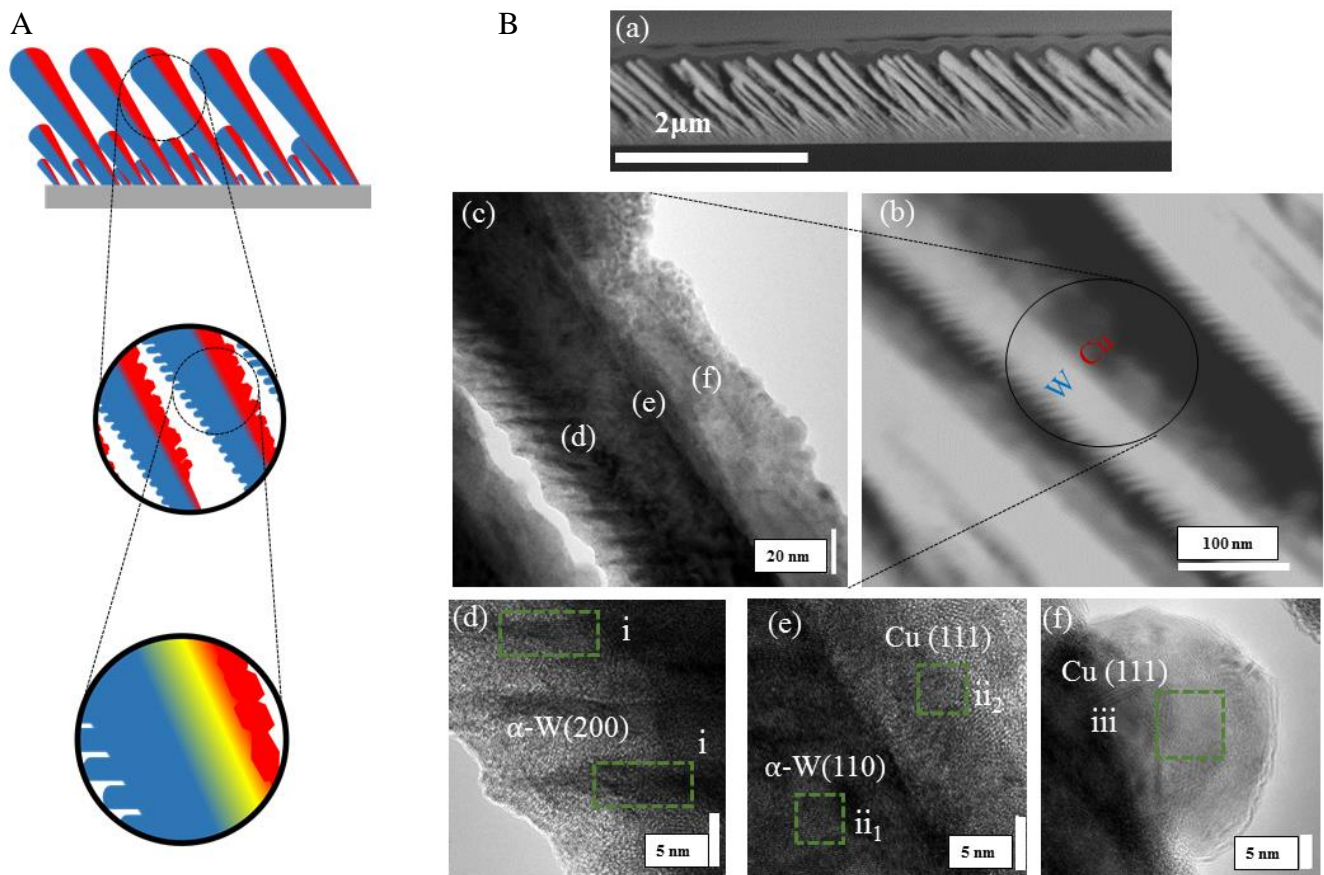


Figure 4.15. A) Représentation schématique de la structure colonnaire d'un film W-Cu. B) (a) Observation au MEB et (b) au STEM de la structure colonnaire de film W-Cu. (c-f) Clichés METHR d'une zone de la colonne.

L'analyse des images METHR et des transformées de Fourier correspondantes (Fig. 4.16) permet l'observation de certaines phases cristallines éventuelles. En comparant les clichés expérimentaux et simulés (logiciel JEMS), la détermination et l'identification de la structure des cristaux peuvent être effectuées. Ainsi, l'étude avec le METHR pour la première zone agrandie 'i' révèle la présence de plans cristallographiques perpendiculaires à la direction de croissance de la colonne. Ces plans alignés soulignent l'existence d'une direction préférentielle de la croissance des fibres observées du côté de la position de la cible de W par MEB (Fig. 4.19 iiiii). Après indexation, ils correspondent aux distances $d_{200} = 0,156$ nm de la phase cubique centrée du α -W. Pour la zone du milieu 'ii₁', une distance inter-réticulaire $d_{110} = 0,226$ nm est tout d'abord mesurée, suivie d'une autre 'ii₂' à $d_{111} = 0,215$ nm, qui sont respectivement proches de la phase cc de α -W ($d_{110} = 0,223$ nm) et de la phase cfc de Cu ($d_{111} = 0,210$ nm). Les défauts présents dans cette zone empêchent de localiser avec précision l'interface W/Cu. De plus, en METHR, quelques axes de zone ont été observés (Fig. 4.16) ce qui a permis de confirmer la présence de ces phases

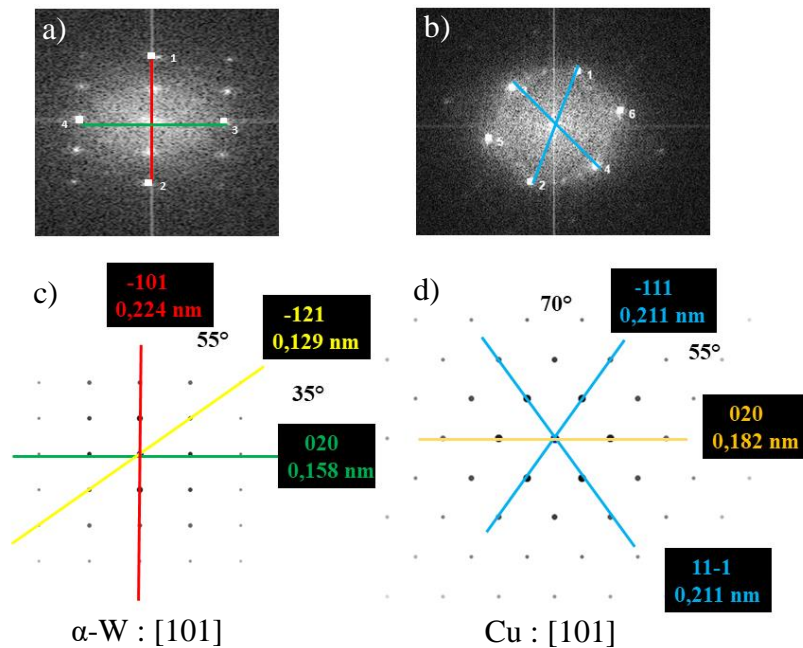


Figure 4.16. Transformées de Fourier d'un cliché METHR sur une cristallite a) de la phase cubique centrée de α -W, b) cubique à faces centrées de Cu ainsi que c) et d) leurs simulations respectives.

Les axes de zone [101] de la phase cubique centrée du α -W et [101] de la phase cubique à faces centrées du Cu sont respectivement observés dans les domaines 'ii₁' et 'ii₂' (Fig. 4.15 B (e)). L'identification de ces phases a été confirmée par la simulation des transformées de Fourier rapide (FFT) dans ces zones (Fig 4.15 B ii₁ et iii₂). En effet, les angles mesurés sur les FFT entre chaque spot sont caractéristiques des systèmes cristallins mentionnés précédemment (cubique à faces centrées et cubique centré respectivement observés dans les phases de Cu et W).

L'étude METHR met aussi en évidence la présence des plans (111) du Cu dans la zone qui a une forme circulaire présentée figure 4.15 B f). Cette troisième zone 'iii' de la colonne révèle la cristallisation de la phase cubique à faces centrées du Cu, avec une polycristallisation partielle contenant des petites cristallites de l'ordre de 2 nm.

b) Etude de la composition élémentaire par STEM-EDX

L'étude de la composition élémentaire a été réalisée avec le module de balayage du faisceau électronique STEM. Ce dernier permet l'acquisition des spectres EDX dans une zone prédéterminée ou le long d'une ligne. Le rectangle vert et la ligne de couleur orange représentés sur la figure 4.17 a) indiquent la zone balayée pour l'acquisition des spectres X suivie de leur quantification.

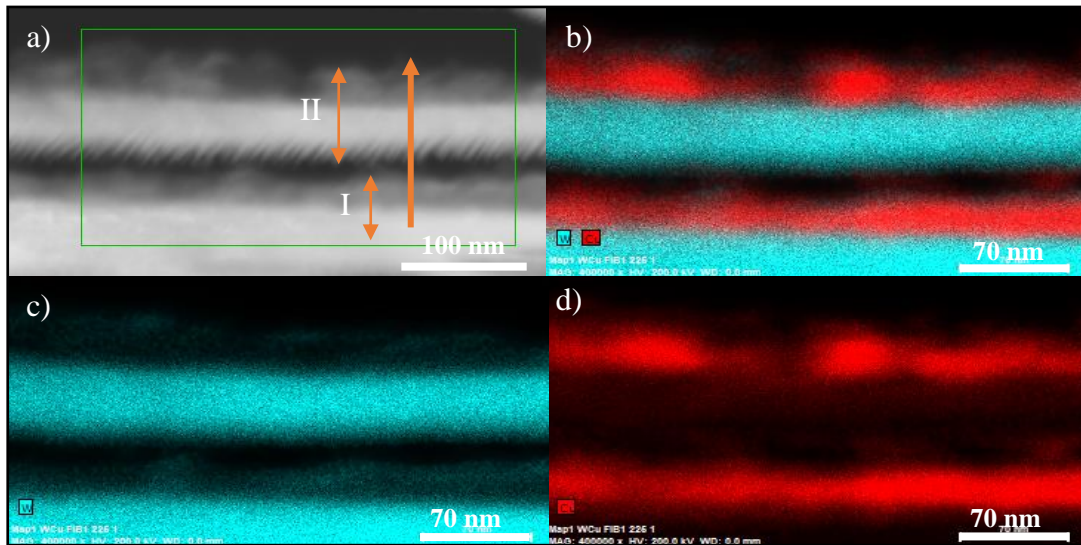


Figure 4.17. a) Observation en STEM champ sombre de la colonne étudiée au METHR. b) Cartographie élémentaire en deux couleurs obtenue par superposition. Cartographie élémentaire c) du tungstène et d) du cuivre réalisée sur la même zone de la colonne étudiée.

Les mesures EDX mettent respectivement en lumière, la présence de tungstène pur du côté de la position de la cible de tungstène puis un composé intermédiaire de W-Cu et enfin la présence de cuivre pur. Les profils obtenus le long de cette ligne sont représentés figure 4.18. Ainsi, les quantifications EDX indiquent l'existence de fortes variations dans la localisation du W et du Cu. Au début du linescan 'I', le W domine puis diminue jusqu'à 50% at. ; le Cu atteint alors 50 % at. Ceci peut se référer à l'existence de l'alliage $\text{Cu}_{0.4}\text{W}_{0.6}$ [18]. Tandis que sur une autre zone d'une autre colonne 'II', une évolution inverse et symétrique des concentrations atomiques W et Cu est clairement représentée dans la direction des flux de particules de W et de Cu. Cette évolution confirme une composition anisotrope (> 85 % at. en W pour les zones riches en W et jusqu'à 95 % at. pour les zones riches en Cu).

En outre le profil de la variation de l'intensité tout au long de la ligne de balayage est présenté figure 4.18 a). Cette dernière met en évidence la composition anisotrope dans la colonne et elle suit la même évolution que la composition atomique dans la colonne.

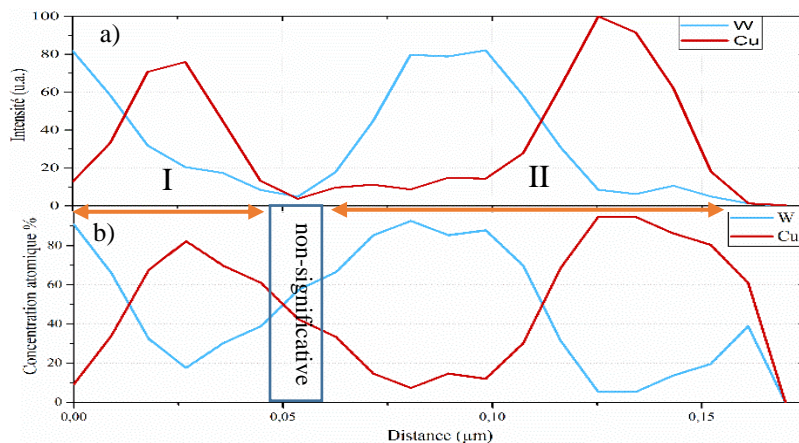


Figure 4.18. a) Profils montrant la variation de l'intensité et b) de la concentration atomique du W et du Cu mesurés le long de la zone définie par la ligne orange présentée sur la figure 4.17.

Ces résultats sont confirmés par la cartographie EDX présentée par la [figure 4.17](#). La cartographie bidimensionnelle EDX de la [figure 4.17 a\) b\) c\)](#) illustre la quantification atomique des atomes de W (bleu) ([c](#)) et de Cu (rouge) ([d](#)). Comme attendu, les atomes de W prédominent dans les films avec une composition moyenne de 79 % at. de W et 21% at. de Cu. Il est intéressant de noter que le W et le Cu sont alternativement présents dans une colonne, avec un alignement perpendiculaire aux flux de particules de W et de Cu. Comme précédemment observé sur la cartographie de la [figure 4.6](#), ces résultats prouvent encore une fois qu'une colonne est formée de deux composants : W et Cu. En effet, des structures de type Janus sont donc produites par le procédé de co-pulvérisation GLAD.

En guise de conclusion, les analyses de la morphologie nous ont donné des informations sur les étapes de croissance des films W-Cu déposés à 4 et 15×10^{-3} mbar. Les analyses DRX ont montré que les films ayant l'épaisseur la plus élevée et déposés à $2,5 \times 10^{-3}$ mbar sont les mieux cristallisés. La caractérisation au STEM/EDX nous a permis de vérifier que la structure obtenue est de type Janus. Enfin, les analyses au METHR nous ont permis de connaître la cristallographie dans une colonne. Dans la suite, on se focalisera sur une série de films minces de W-Cu déposés à différentes pressions variant de 2,5 à 15×10^{-3} mbar afin d'étudier le changement de la morphologie avec la pression.

2.3. Pression de pulvérisation

La pression de pulvérisation est un des paramètres les plus important dans la technique GLAD. Ce paramètre expérimental a été étudié dans cette partie sur une série d'échantillon de films de W-Cu déposés à pression changeant de 2,5 à 15×10^{-3} mbar. De même, des caractérisations de la morphologie et de la cristallographie ont été effectuées.

2.3.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

Afin d'étudier l'influence de la pression sur les structures des films, des observations MEB sur la tranche de différents côtés ont été réalisées. La représentation schématique de la [figure 4.19](#) montre les différents endroits observés. La [figure 4.20](#) présente les observations aux trois pressions 2,5, 4 et 15×10^{-3} mbar. L'épaisseur des films est de 400 nm. L'intensité du courant de la cible de W et celle de Cu ont été fixées à 140 mA et 40 mA respectivement.

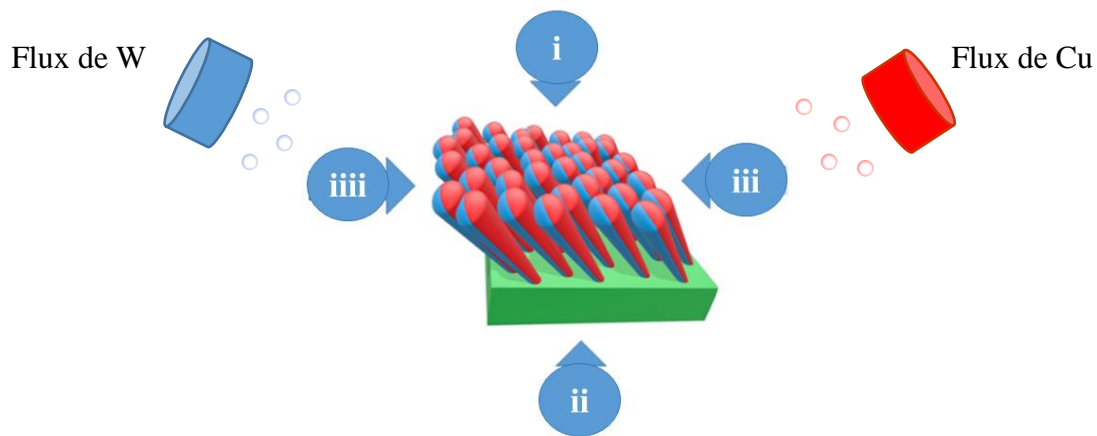


Figure 4.19. Représentation schématique des positions d'observations au MEB.

La figure 4.20 i₁) ii₁) présente la surface et la tranche du film de W-Cu déposé à $2,5 \times 10^{-3}$ mbar. Ces images montrent des largeurs allongées et perpendiculaires aux flux. Comme expliqué précédemment dans les figures 4.7 d) et 4.8 d), les colonnes ont un profil abrupt du côté du flux de W tandis que du côté du flux de Cu, le profil des colonnes est rugueux. On peut remarquer une structure fibreuse ainsi que des grains de Cu déposés comme des « monticules ». Les images montrent que la vue côté cible de W est différente de celle du côté cible de Cu. Cette différence est liée à la position des cibles et confirme la description des colonnes discutée précédemment sur les figures 4.7 et 4.8.

Ainsi, la vue du côté de la cible de W est présentée dans la figure 4.20 iii₁). Cette dernière montre des colonnes avec différentes morphologies. On peut alors voir des arrêts de croissance, des colonnes très larges avec des fibres très minces qui suivent la direction de l'axe des y, ainsi que des colonnes moins larges et collées les unes aux autres. L'observation de la vue du côté de la cible de W pour la basse pression, nous permet de visualiser une morphologie lisse et sans croissance secondaire sur les colonnes. Pour les basses pressions, le flux incident est plus directif et par conséquent l'effet d'ombrage durant la croissance est plus important. Nous pouvons voir à partir de ces images, des colonnes « dominantes » qui se développent en fonction du temps alors que certaines (colonnes secondaires) cessent de croître.

La vue du côté de la cible de Cu est présentée dans la figure 4.20 iii₁). Des grains sur toute la largeur des colonnes sont visibles. Ils sont constitués de cuivre déposé sous forme de « monticules » avec une rugosité élevée. Le film déposé à 4×10^{-3} mbar est semblable à celui produit à $2,5 \times 10^{-3}$ mbar notamment pour la vue du côté de la cible de W. Cette dernière montre une couche dense à l'interface film/substrat qui est aussi observée sur l'autre vue du côté de la cible de Cu. Sur cette dernière vue, le dépôt de cuivre est granuleux et on peut remarquer des nodules. Cette observation est à corrélérer avec les résultats obtenus en STEM et METHR où il a été montré que du cuivre pur est déposé sur les larges colonnes sous forme de grains nanométriques.

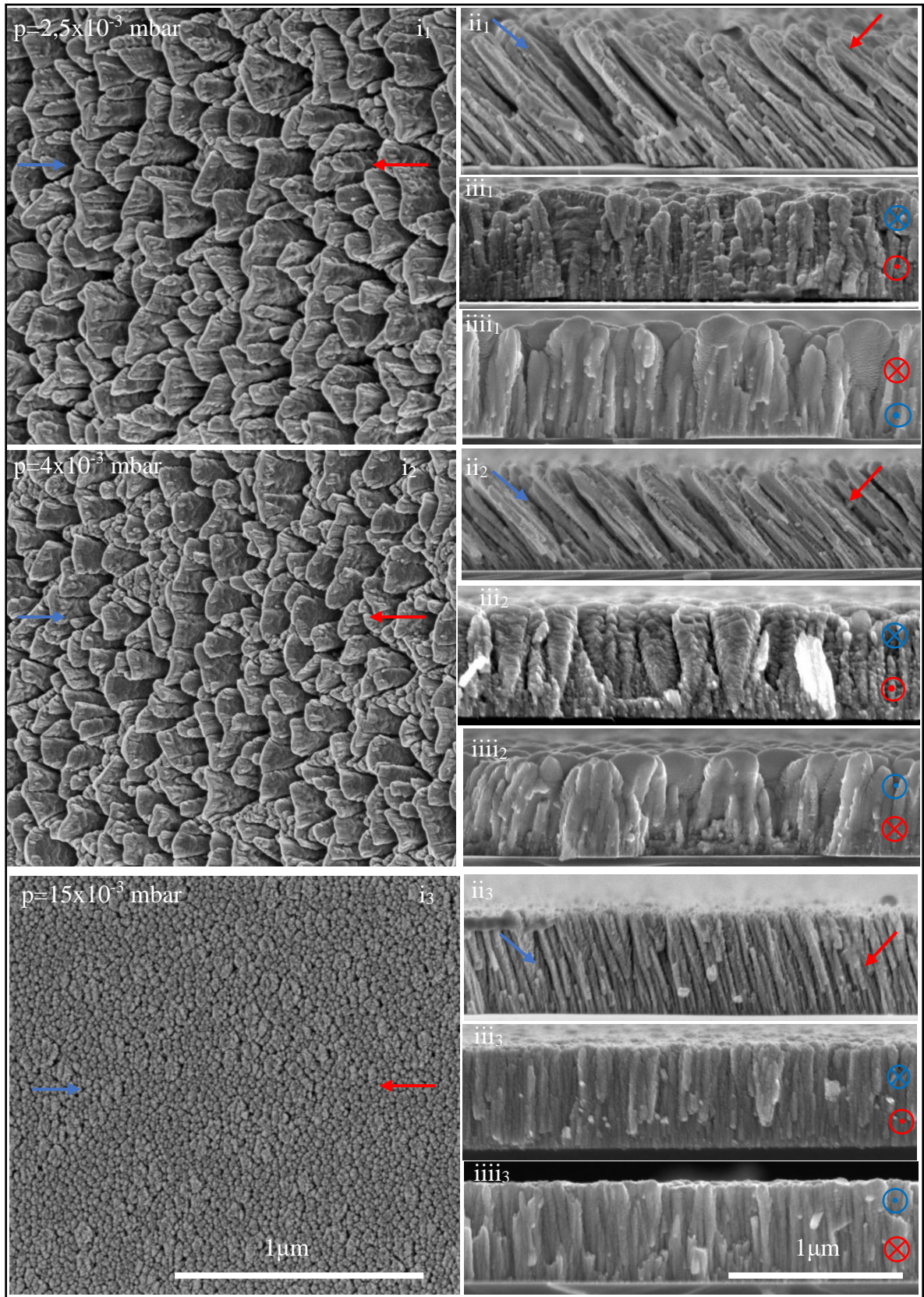


Figure 4.20. Images MEB de la surface, de la tranche, du côté de la cible de Cu (iii) et du côté de la cible de W (iiii) pour des films de W-Cu déposés à $2,5$, 4 et 15×10^{-3} mbar.

La figure 4.20 i₃) ii₃) présente la surface et la tranche du film de W-Cu déposé à 15×10^{-3} mbar. Ces images montrent des colonnes fines avec peu d'anisotropie structurale. Les colonnes sont moins inclinées avec $\beta = 16^\circ$. La figure 4.20 iii₃) présente la vue de coté de la cible de W. Cette image montre des colonnes perpendiculaires à la surface du substrat. Ces colonnes sont moins fibreuses et difficiles à focaliser. En revanche, la figure 4.20 iii₃) montre des colonnes plus rugueuses. Les flux de W et Cu sont moins directionnels et provoquent ainsi un mélange des atomes de W et Cu. Ceci conduit à avoir une structure moins cristallisée comme le montrent les résultats de DRX. Sur la figure 4.20 iii₃), on peut aussi noter l'élargissement des colonnes qui sont constituées de plusieurs petites colonnes. Cette observation a été discutée précédemment à la figure 4.12.

Une structure de type « Janus » observée au MEB et au MET à 4×10^{-3} mbar (Fig. 4.15 et 4.6) devrait donc être moins prononcée à forte pression (15×10^{-3} mbar). Des observations au MEB des films préparés à basse et à haute pression ont été effectuées en utilisant le détecteur des électrons rétrodiffusés. Ces observations ont bien montré la différence entre le Cu et le W présents dans les films déposés à basse pression, tandis que pour ceux déposés à haute pression, le Cu et le W étaient difficiles à distinguer.

La figure 4.21 montre la vue du côté de la cible de cuivre (selon la configuration iii de la figure 4.19) du film de W-Cu déposé à $3,5 \times 10^{-3}$ mbar.

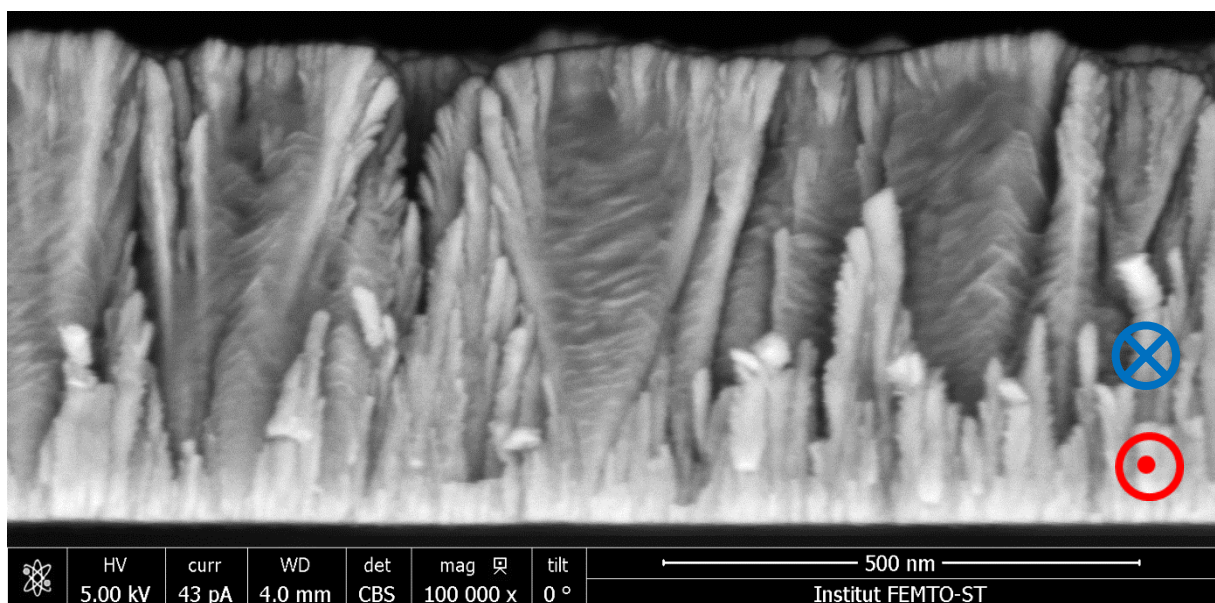


Figure 4.21. Observation MEB avec des électrons rétrodiffusés de la vue du côté de la cible de Cu du film de W-Cu déposé à $3,5 \times 10^{-3}$ mbar.

Les zones les plus sombres représentent le Cu alors que celles plus claires représentent le W. En outre, ces observations montrent bien l'élargissement des colonnes en forme d'éventail en fonction de l'épaisseur suivant la relation linéaire représentée dans la figure 4.12. Les films présentent une forme originale, une morphologie particulière et sont composés de grains de taille nanométrique.

La mesure des largeurs parallèles et perpendiculaires a été effectuée sur les colonnes des échantillons déposés pour différentes pressions. La [figure 4.22](#) présente la variation des largeurs en fonction de la pression de travail. Les barres d'erreurs correspondent à l'écart-type calculé pour 150 mesures effectuées sur chaque échantillon. Les écart-types des largeurs perpendiculaires des films déposés à des pressions basses ($\leq 4 \times 10^{-3}$ mbar) sont plus grands et diminuent pour les pressions élevées. Ces résultats sont liés à la grande variation des tailles de largeurs perpendiculaires et parallèles. De plus, ce graphe montre qu'à partir d'une valeur de pression supérieure à 6×10^{-3} mbar, la largeur perpendiculaire commence à se réduire (contre 4×10^{-3} mbar pour les films de W seul).

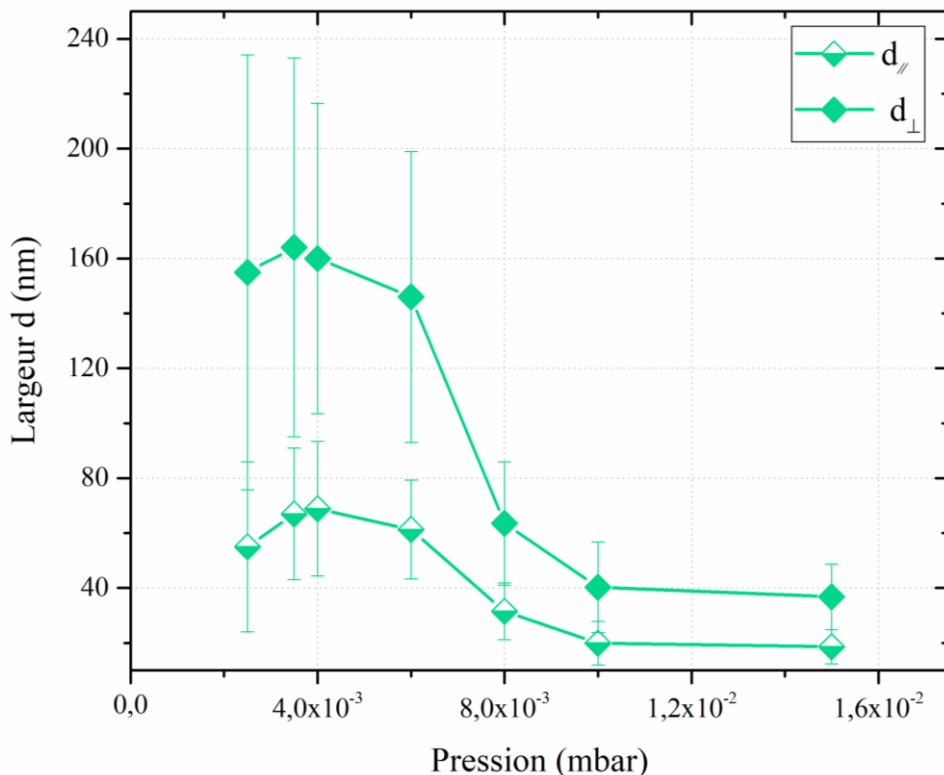


Figure 4.22. Variation des largeurs perpendiculaires et parallèles en fonction de la pression de travail des films W-Cu.

En revanche, les largeurs des films W-Cu sont plus grandes que celles des films de W. Ce résultat vérifie ainsi que le flux de Cu influence le phénomène d'élargissement des colonnes. En outre, le degré de thermalisation du cuivre calculé d'après la relation $\Xi = 22.6.d.p$ (4.2) [19], augmente de $0,5 \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ à $3,21 \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ avec la pression. Le degré de thermalisation du W aussi calculé d'après la relation $\Xi = 22.5.d.p$ ((3.6) chap.3), augmente de 0,36 jusqu'à 2,19. Ces résultats montrent ainsi que le degré de thermalisation du cuivre est plus grand que celui du W. De même, pour les pressions élevées, le pourcentage des particules de Cu thermalisées est aussi plus important que celui des particules thermalisées de W. En outre, l'élargissement des colonnes à basse pression est influencé par l'inclinaison du porte-substrat à 80° et par le régime

ballistique des particules pulvérisées. Cet élargissement a été décrit précédemment en utilisant la loi linéaire qui relie les largeurs perpendiculaires ou parallèles avec la longueur des colonnes.

2.3.2. Angle des colonnes

Les angles des colonnes des films de W et W-Cu déposés à différentes pressions mais avec une épaisseur et des intensités de courant fixes sont présentés à la figure 4.23. Cette dernière montre que pour des pressions inférieures à 6×10^{-3} mbar, les angles des colonnes des films de W sont plus faibles que ceux des films de W-Cu. Cette variation est à corrélérer avec le calcul du libre parcours moyen présenté à la figure 3.14.

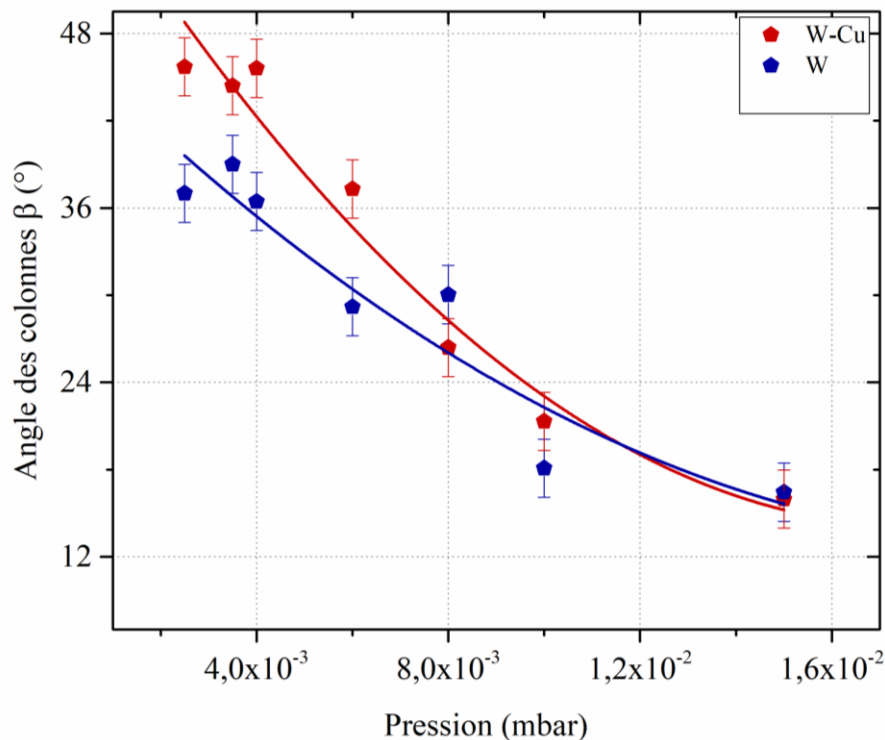


Figure 4.23. Angle des colonnes en fonction de la pression de travail utilisée pour préparer des films de W et de W-Cu. Les films de W-Cu sont déposés à $I_W = 140$ mA et à $I_{Cu} = 40$ mA. Les films de W sont déposés à I_W de 140 mA.

Ce calcul a montré qu'avec l'augmentation de la pression, le libre parcours moyen diminuait. Cela permet d'avoir peu de collision à ces pressions où les flux de W et Cu sont ainsi très directionnels. La diffusion des atomes de W est donc limitée par l'arrivée des atomes de Cu. En revanche, pour des pressions supérieures à 6×10^{-3} mbar, les angles des colonnes β des films de W-Cu et de W deviennent équivalents et diminuent avec la pression. Le libre parcours moyen est plus faible d'où des flux d'atomes de W et de Cu plus dispersés. On peut ajouter qu'à ces pressions, l'effet d'ombrage est moins significatif mais que l'effet de thermalisation devient plus important.

2.3.3. Caractérisation par diffraction des rayons X

La figure 4.24 présente les diffractogrammes de rayons X obtenus à partir d'une série d'échantillons de W-Cu déposés à des pressions différentes et ayant tous une épaisseur de 400 ± 50 nm. Les principaux pics diffractés sont attribués aux plans (200), (110) et / ou (110) de la structure cc de la phase β du W (ICDD-pdf #65-6453), de la phase α du W (ICDD-pdf # 04-0806), et de la phase $\text{Cu}_{0.4}\text{W}_{0.6}$ (ICDD-pdf #50-1451), respectivement. Les diffractogrammes des films W-Cu déposés à des pressions inférieures à 6×10^{-3} mbar montrent de larges pics reliés à la phase α -W (110) et/ou à la phase $\text{Cu}_{0.4}\text{W}_{0.6}$ (110), ainsi qu'à la phase β -W (210). Ces pics montrent aussi un épaulement. Ce résultat peut être lié à la présence du Cu cristallisé pour les basses pressions (cf. Fig. 4.15), qui diminue le taux d'oxydation du W.

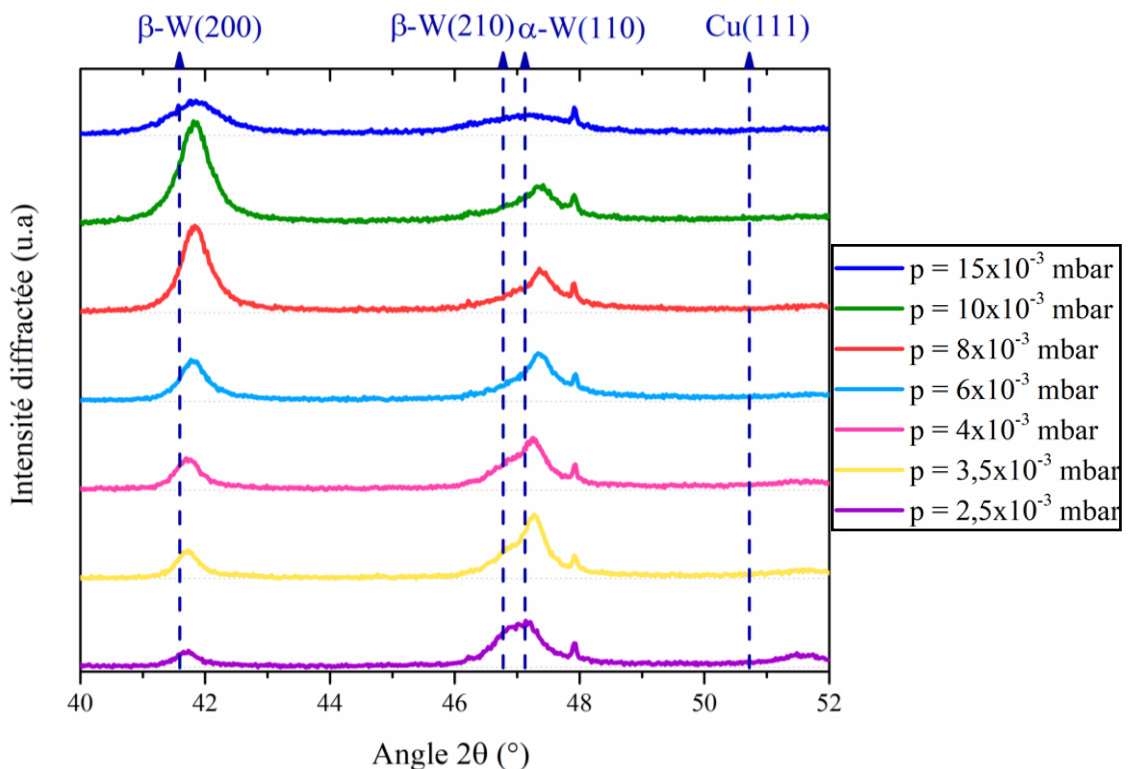


Figure 4.24. Caractérisation par diffraction des rayons X de films de W-Cu déposés à différentes pressions.

L'augmentation de la pression jusqu'à 10×10^{-3} mbar conduit à favoriser les pics présents à $2\theta = 41,58^\circ$. Ces derniers sont attribués aux plans (200) de la phase β du W. Ce changement peut être lié à la différence de structure colonnaire obtenue pour ces différentes pressions. Comme observé sur les images MEB des figures 4.9 et 4.10 avec l'augmentation de la pression, la porosité inter- et intra-colonnaire augmente. Ces deux genres de porosité favorisent l'oxydation et expliquent l'occurrence de l'oxyde de tungstène W_3O (A15) qui est difficilement discernable de la phase β du W [20,21]. Le diffractogramme du film de W-Cu déposé à la pression la plus élevée (15×10^{-3} mbar) montre qu'il est mal cristallisé. Des figures de pôles sont en cours afin de compléter cette étude cristallographique.

Finalement, la caractérisation de la morphologie à différents endroits de la structure nous a montré la forme des grains de cuivre déposés du côté de la cible de cuivre, ainsi que la forme

des colonnes de W produites du côté de la cible de W. L'angle d'inclinaison des colonnes diminue de 47° jusqu'à 15° avec l'augmentation de la pression. Enfin l'analyse de la cristallographie montre que la phase β -W est favorisée pour les pressions élevées.

3. Ajout d'un écran entre les deux cibles

Un écran a été ajouté entre les deux cibles afin d'éviter leur contamination mutuelle. Après l'ajout de cet écran, il est nécessaire d'étudier les paramètres pouvant influencer l'architecture des films. Par conséquent, on a étudié dans cette partie, le rôle de la pression de pulvérisation et de l'intensité du courant sur la morphologie, la composition et la cristallographie des structures obtenues avec et sans écran.

3.1. Influence de différents paramètres sur la structure des colonnes

3.1.1. Caractérisation par MEB

La figure 4.25 montre les observations MEB des films minces de W-Cu produits avec des intensités $I_W = 50$ mA et $I_{Cu} = 140$ mA, et des pressions de pulvérisation de $4,2 \times 10^{-3}$ mbar et 10×10^{-3} mbar. Ces images sont obtenues au centre de l'échantillon pour les deux séries (avec et sans écran).

Les films préparés avec une intensité du courant de la cible de Cu la plus élevée ($I_{Cu} = 140$ mA) et la pression la plus faible ($4,2 \times 10^{-3}$ mbar) sont riches en Cu, denses et présentent une microstructure mal définie. Comme on peut le voir sur la figure 4.25 a), c) et e), g), ce comportement est indépendant de l'écran. Bien que I_{Cu} soit supérieur à I_W et que la cible de W soit la plus proche du substrat, le flux de particules de W (plus lourd que les atomes de Cu) perturbe la croissance des colonnes de Cu. Le flux de particules de W reste alors dominant car la cible de W est plus proche de l'échantillon (65 mm) que celle de Cu (95 mm Fig. 2.1). De plus, comme les atomes de W sont plus lourds que les atomes de Cu et que le point de fusion du Cu (1358 K) est inférieur à celui du W (3695 K), on peut s'attendre à une mobilité élevée induite thermiquement des atomes de Cu frappant le film en croissance alors que les atomes de W sont moins mobiles [19,22]. En conséquence, le mécanisme d'ombrage est majoritairement dû au flux de particules de W. Il est généralement responsable de la microstructure en colonnes inclinées et est compensé par la mobilité induite thermiquement des atomes de Cu.

Les films riches en Cu sont plus compacts et aucune structure colonnaire ne peut être clairement observée dans les films pulvérisés à $4,2 \times 10^{-3}$ mbar (Fig. 4.25 a), c), e), g)). Quant aux films de W-Cu préparés à 10×10^{-3} mbar avec $I_{Cu} = 140$ mA et $I_W = 50$ mA, ils présentent une structure colonnaire mieux définie avec une orientation quasi perpendiculaire à la surface du substrat (Fig. 4.25 b), d) et f), h)). L'angle des colonnes β , généralement défini comme l'angle entre la normale au substrat et l'axe central de la colonne, est $\beta = 6^\circ$ pour les films préparés sans écran.

L'introduction d'un écran entraîne une légère augmentation de l'angle des colonnes avec $\beta = 15^\circ$.

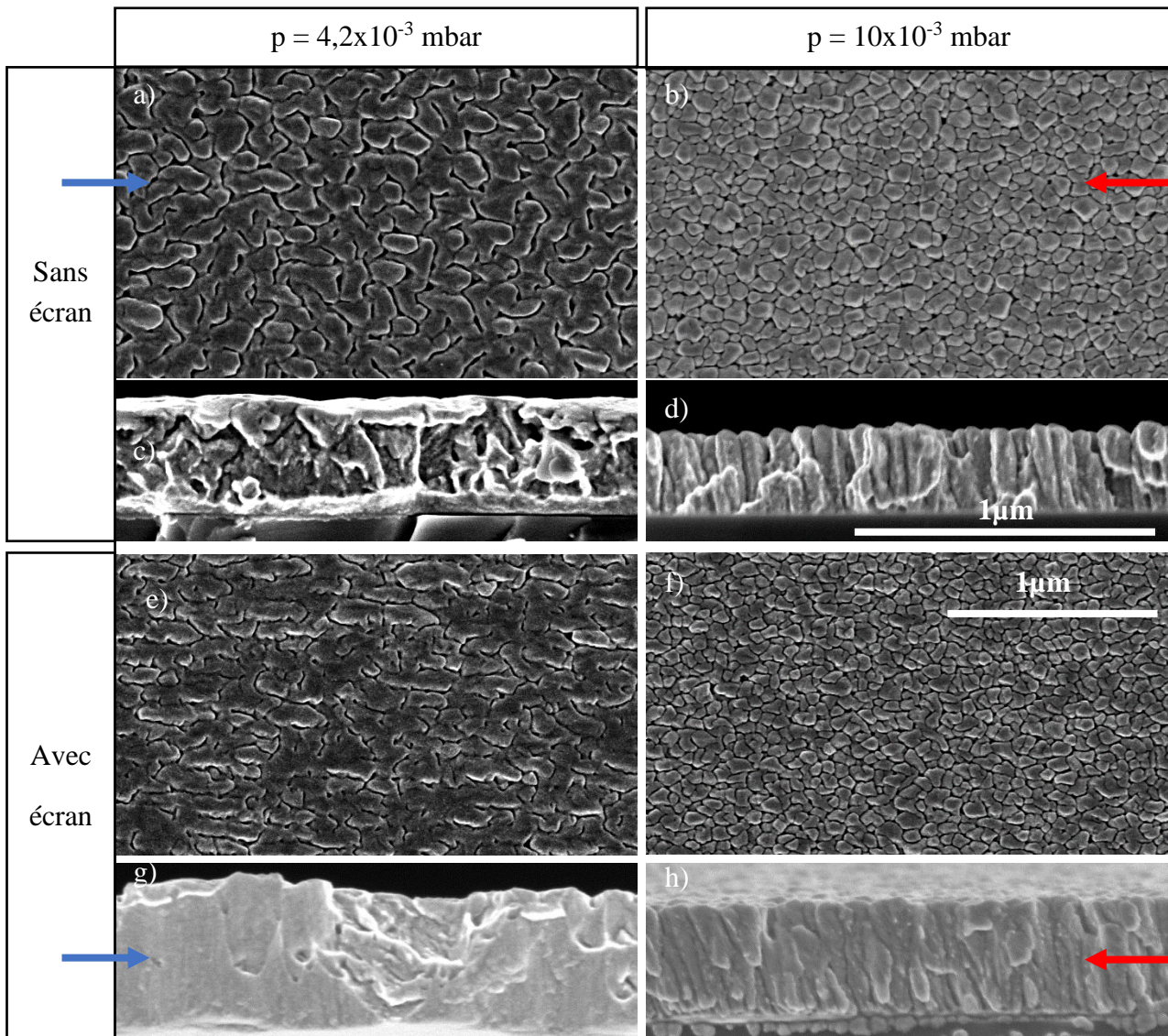


Figure 4.25. Observations MEB en électrons secondaires de la surface et de la tranche des films de W-Cu déposés avec $I_W = 50$ mA et $I_{Cu} = 140$ mA à une pression de $4,2 \times 10^{-3}$ mbar (a, c) sans écran et (e, g) avec écran, et à 10×10^{-3} mbar (b, d) sans écran et (f, h) avec écran.

A des pressions élevées, le flux de particules diffusées provient de n'importe quelle direction suite à de multiples collisions entre la distance cible-substrat. Un effet de collimation du flux de particules plus prépondérant est alors perceptible lorsque des pressions plus élevées sont utilisées (10×10^{-3} mbar). Ainsi, les colonnes obtenues sont plus inclinées et mieux définies. L'observation de la surface montre une surface homogène et rugueuse, avec des colonnes individuelles mieux définies (Fig. 4.25 b), f)), contrairement aux morphologies compactes observées pour les basses pressions (Fig. 4.25 a), e)).

La figure 4.26 (a-d et e-h) montre la vue de la surface et de la tranche des films de W-Cu préparés avec $I_W = 140$ mA et $I_{Cu} = 50$ mA avec une pression de $4,2$ et 10×10^{-3} mbar. Ces conditions conduisant à la formation d'une structure en forme de colonnes inclinées et poreuses avec une orientation suivant la direction principale de la cible de W (Fig. 4.26 c), d) et g), h)).

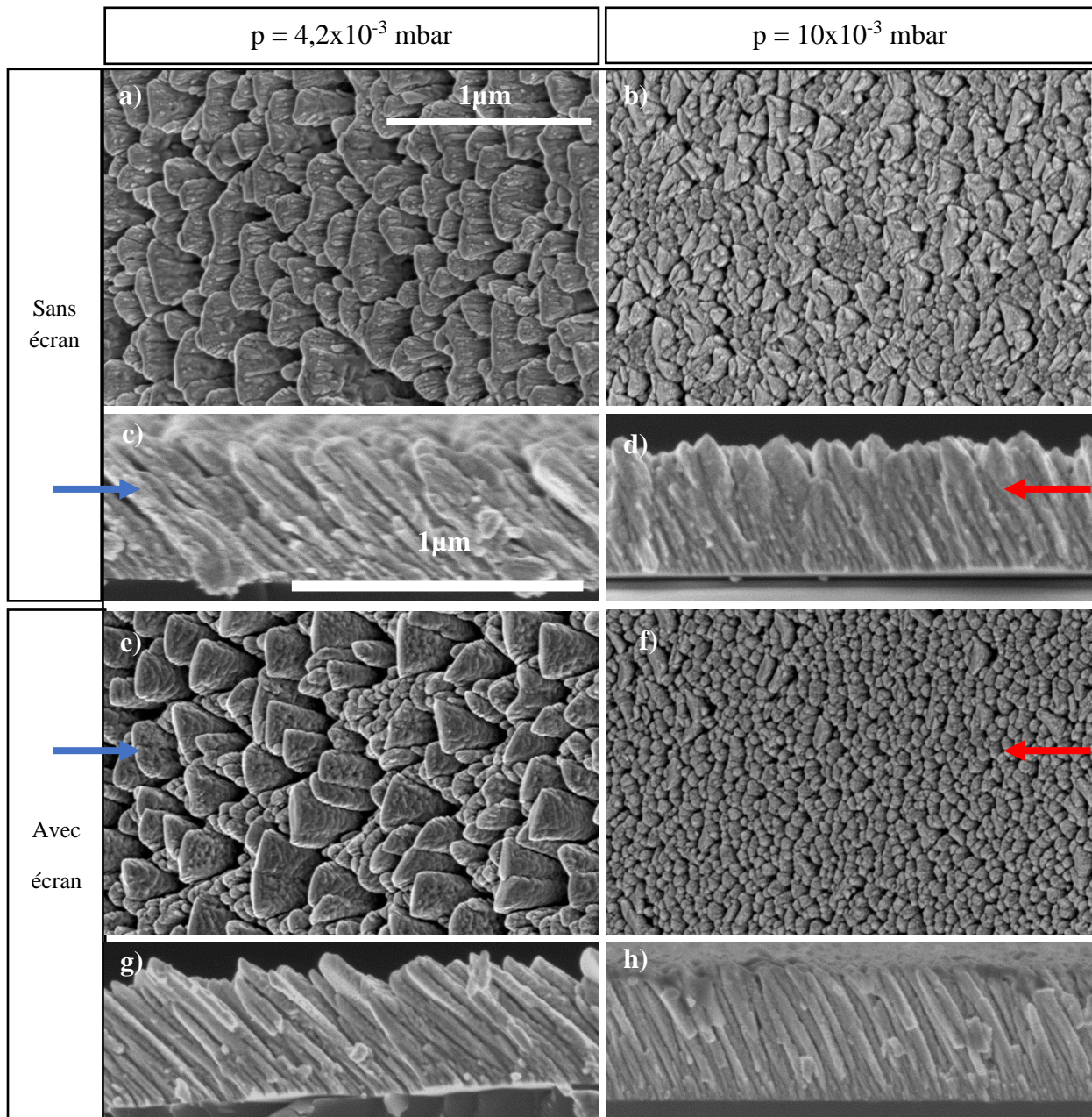


Figure 4.26. Observations MEB en électrons secondaires de la surface et de la tranche des films de W-Cu déposés avec $I_W = 140$ mA et $I_{Cu} = 50$ mA à une pression de $4,2 \times 10^{-3}$ mbar (a, c) sans et (e, g) avec écran, et à 10×10^{-3} mbar (b, d) sans et (f, h) avec écran.

La prédominance du flux de particules de W (particules plus lourdes) devient plus remarquable lorsque les intensités de courant de la cible de W sont élevées. Dans la série pulvérisée sans écran, il est intéressant de noter une forte influence de la pression de pulvérisation sur les morphologies résultantes. Avec une pression appliquée de $4,2 \times 10^{-3}$ mbar, une structure colonnaire poreuse et inclinée est formée avec un angle $\beta = 45^\circ$ (Fig. 4.26 a, c). L'utilisation d'une pression plus élevée (10×10^{-3} mbar) induit un angle des colonnes plus petit ($\beta = 26^\circ$) ainsi qu'une morphologie plus compacte (Fig. 4.26 b, d).

Cette diminution de l'angle des colonnes peut s'expliquer par les effets de thermalisation des particules pulvérisées qui se produit avec l'augmentation de la pression. Ces effets entraînent une perte d'énergie et de directivité du flux de particules [23,24]. Lorsque l'écran est ajouté, pour la pression de pulvérisation la plus faible ($4,2 \times 10^{-3}$ mbar), les colonnes sont mieux définies. De ce fait, une plus grande rugosité de surface et une plus grande largeur de colonnes sont obtenues (Fig. 4.26 e). Cette morphologie de surface résulte de la compétition entre les flux de particules W et Cu. Les observations de la tranche présentées sur la figure 4.26 g) démontrent que lorsque l'angle de la colonne β atteint 41° , une architecture de plus en plus inclinée et poreuse est produite. Les films W-Cu déposés par pulvérisation avec $I_W = 140$ mA et $I_{Cu} = 50$ mA sont certainement riches en W et donnent lieu à une structure colonnaire. Le flux de particules W prédomine, comme indiqué ci-dessus. Ceci se corrèle avec les résultats rapportés précédemment dans la figure 4.1 [25], qui montrent l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction des intensités de courant des cibles. Pour la pression la plus élevée (10×10^{-3} mbar), une structure colonnaire inclinée avec un angle des colonnes $\beta = 25^\circ$ est obtenue. Les colonnes sont plus fines, avec moins de vides et mieux connectées entre elles que celles déposées avec une pression de $4,2 \times 10^{-3}$ mbar. Une fois de plus, les effets de thermalisation sont présents dans la série pulvérisée avec un écran. De manière similaire à la série déposée sans écran, une amélioration de la définition des colonnes est observée sans effets significatifs sur l'angle des colonnes.

3.1.2. Concentrations atomiques

La composition élémentaire des films W-Cu dépend aussi des intensités de courant des cibles W et Cu. La figure 4.27 montre l'évolution du rapport des concentrations atomiques $[W]/[Cu]$ des films W-Cu en fonction des intensités I_W et I_{Cu} .

En augmentant I_W et en réduisant inversement I_{Cu} , une évolution graduelle du rapport des concentrations atomiques $[W]/[Cu]$ est mesurée pour les deux pressions de pulvérisation, avec et sans écran. Pour le courant de la cible de W le plus faible ($I_W = 50$ mA), le rapport varie de 0,2 à 0,5, beaucoup moins que pour le courant de la cible de W le plus élevé ($I_W = 140$ mA), où le rapport commence à 3,2 et atteint 5,5.

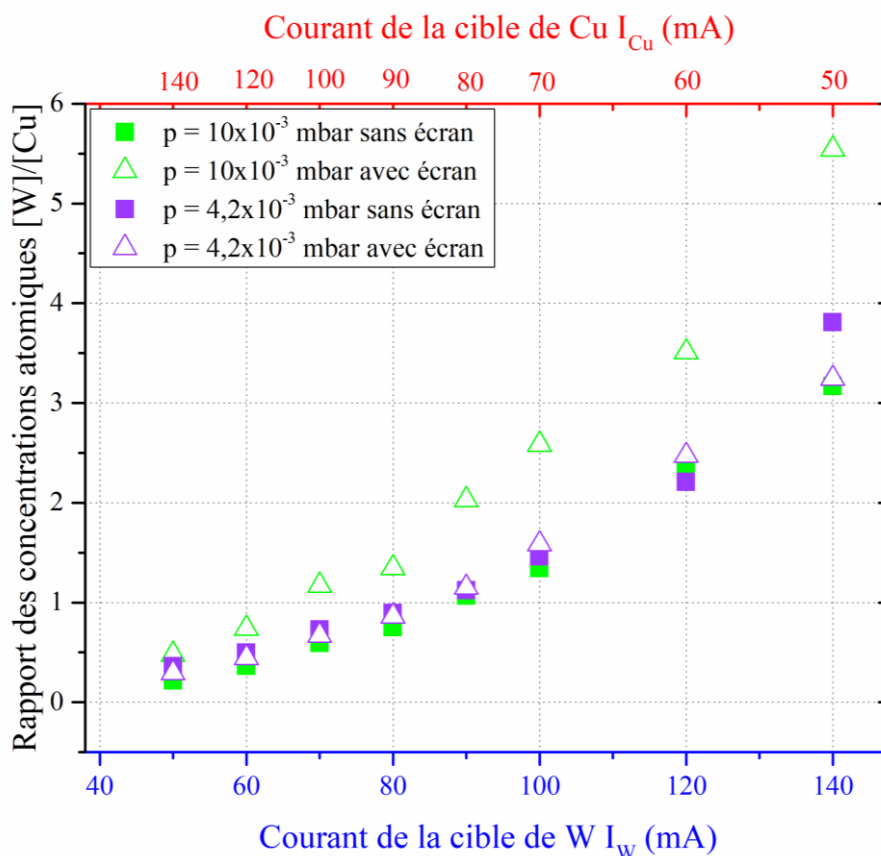


Figure 4.27. Variation des rapports des concentrations atomiques $[W]/[Cu]$ en fonction des intensités de courant des cibles W et Cu. Ces rapports sont mesurés pour les deux séries déposées à basse pression avec et sans écran ainsi que pour les deux séries déposées à pression élevée avec et sans écran.

L'utilisation de l'écran est alors plus efficace pour des courants de cible de W élevés ($I_W = 140$ mA) et des pressions élevées (10×10^{-3} mbar), car une gamme plus large de compositions peut être obtenue. À haute pression (10×10^{-3} mbar), l'écran permet une augmentation plus prononcée de la teneur en W, avec un rapport $[W]/[Cu]$ supérieur à 5, comparé aux basses pressions. Il peut être connecté au faible libre parcours moyen (environ 0,7 cm à 10×10^{-3} mbar) des particules pulvérisées, ces dernières étant donc moins directionnelles.

La combinaison de courants élevés de la cible de W ($I_W > 90$ mA) avec une distance petite $d_{w-s} = 65$ mm donne lieu à des films riches en W à $4,2 \times 10^{-3}$ mbar (avec et sans écran) et 10×10^{-3} mbar (sans écran). Cependant, des films riches en W sont obtenus avec des intensités de courant de cible de W plus faibles (par exemple, $I_W = 70$ mA) et à des pressions élevées (10×10^{-3} mbar) en utilisant l'écran.

3.1.3. Diffraction des rayons X

Les mesures de diffraction des rayons X représentées sur la figure 4.28 a) correspondent aux films de W-Cu produits avec $I_W = 50$ mA et $I_{Cu} = 140$ mA. Un pic large et non symétrique est mesuré à un angle de diffraction 2θ autour de $49-50^\circ$. Cette position est sensiblement inférieure au pic (111) correspondant à la phase du cfc Cu (ICDD-pdf # 04-0836).

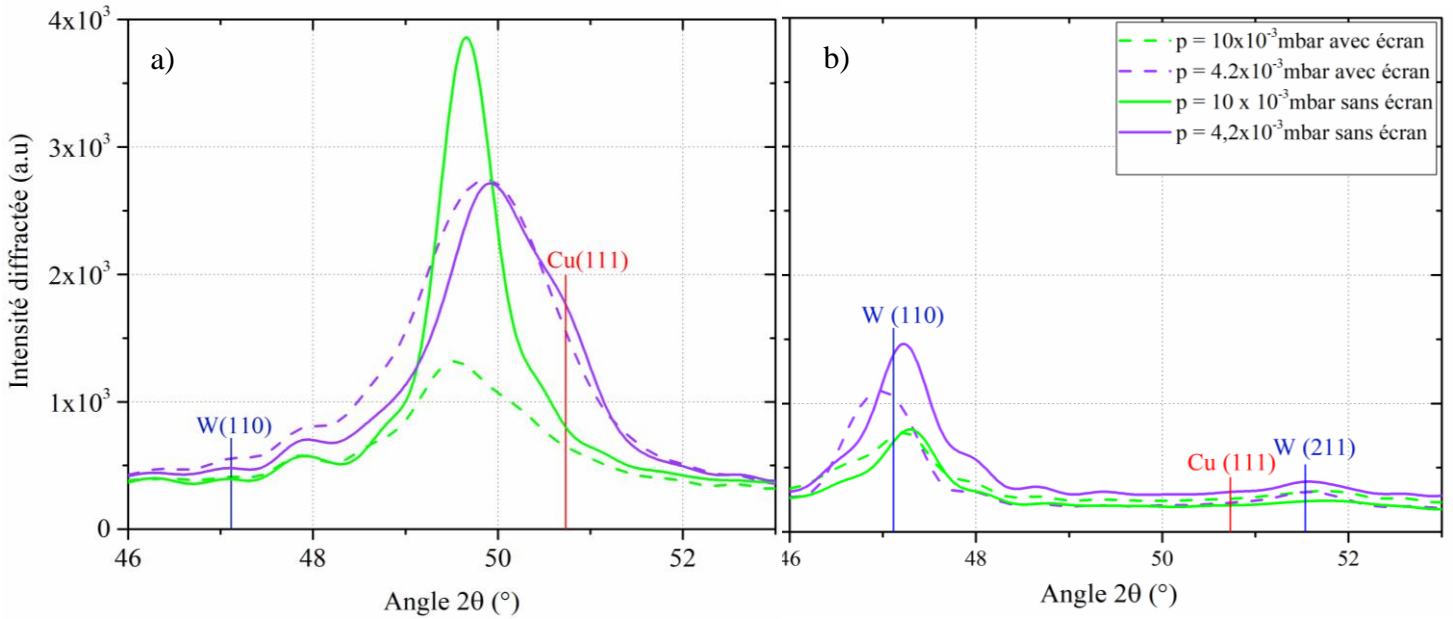


Figure 4.28. Diffractogrammes de rayons X de films W-Cu pour deux différentes pressions de pulvérisation, avec et sans écran. a) $I_W = 50 \text{ mA}$ et $I_{Cu} = 140 \text{ mA}$. b) $I_W = 140 \text{ mA}$ et $I_{Cu} = 50 \text{ mA}$.

Ainsi, les films déposés pour ces conditions d'intensités de courant des cibles sont certainement formés par un mélange de phases. Dans ce mélange, les métaux Cu et W sont faiblement cristallisés avec des défauts structuraux importants dans la phase cuivre. Cela est dû aux perturbations de croissance induites par le flux de particules de W. Puisque W et Cu ne sont pas mutuellement solubles, nous pouvons suggérer qu'une solution solide métastable de W dans le réseau de Cu se produit dans ces films riches en cuivre [26].

Pour la pression la plus élevée (10×10^{-3} mbar) et sans écran, le signal de diffraction est plus intense dû à l'amélioration de la mobilité induite thermiquement des atomes de Cu puisque la croissance du film est plus exposée au flux de particules. Ce pic est encore une fois attribué à un mélange de phases de Cu et de W et à des défauts structuraux dans la phase de Cu. Avec écran, l'intensité maximale est légèrement diminuée. Cependant, en raison de la faible cristallinité des films, l'effet de l'écran sur la structure cristallographique des films W-Cu GLAD reste une question ouverte.

L'analyse par diffraction des rayons X a été réalisée sur des films de W-Cu obtenus avec $I_W = 140 \text{ mA}$ et $I_{Cu} = 50 \text{ mA}$, comme le montre la figure 4.28 b. Les films présentent des signaux diffractés principalement liés à la phase cc du α -W (ICDD-pdf # 04-0806) orientée selon les plans (110) ($2\theta \approx 47^\circ$). Ces films riches en W sont faiblement cristallisés et aucun signal de diffraction correspondant à la phase cfc du Cu n'a été enregistré. De plus, les films produits avec la pression la plus élevée (10×10^{-3} mbar) présentent des pics de diffraction larges et faibles. Comme expliqué précédemment pour les films riches en Cu (Fig. 4.28 a)), on peut suggérer que pour les films riches en W, les atomes de Cu perturbent la croissance du réseau du W, conduisant à un alliage en solution solide métastable mal cristallisé [27]. Ainsi, pour ces films

de W-Cu déposés par co-pulvérisation GLAD, l'écran ne produit pas un effet clair sur leur cristallinité.

4. Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'étudier la structure des films minces de W-Cu déposés par co-pulvérisation GLAD. Deux matériaux immiscibles ont été utilisés : le W et le Cu. Plusieurs séries ont été réalisées en variant un paramètre expérimental et en fixant les autres. En augmentant le courant de la cible de W ou de Cu, le flux de particules de la cible la plus intense l'emporte sur l'autre flux provenant de la seconde cible. Les concentrations en W et en Cu dépendent de la position du substrat et sont facilement ajustées en fonction des courants des cibles. Les films riches en W ont été principalement obtenus à cause de la position de la cible de W. Des structures colonnaires inclinées et poreuses ont été produites pour la plupart des films de W-Cu, à l'exception des courants de Cu les plus élevés, où les colonnes inclinées n'étaient pas clairement définies. L'analyse par diffraction des rayons X et l'étude en METHR ont montré la coexistence de phases métalliques de Cu, de α -W et de β -W ainsi que d'un possible alliage en solution métastable $\text{Cu}_{0.4}\text{W}_{0.6}$.

En augmentant la pression jusqu'à 15×10^{-3} mbar, la croissance des colonnes change et devient normale à la surface du substrat : $6^\circ \leq \beta \leq 15^\circ$. Un écran a été ajouté pour éviter la contamination mutuelle entre les cibles W et Cu et pour améliorer la collimation des deux flux de particules concurrents. L'écran n'a pas eu d'effet probant sur la microstructure.

L'augmentation de l'épaisseur nous a permis de comprendre certains mécanismes de croissance de ces films GLAD comportant un matériau comme le W, ou deux matériaux pulvérisés : W et Cu. La caractérisation réalisée sur les dimensions des colonnes permet de mettre en évidence une anisotropie structurale de croissance avec des architectures colonnaires présentant des largeurs parallèles et perpendiculaires différentes, mais dépendante de la pression de pulvérisation

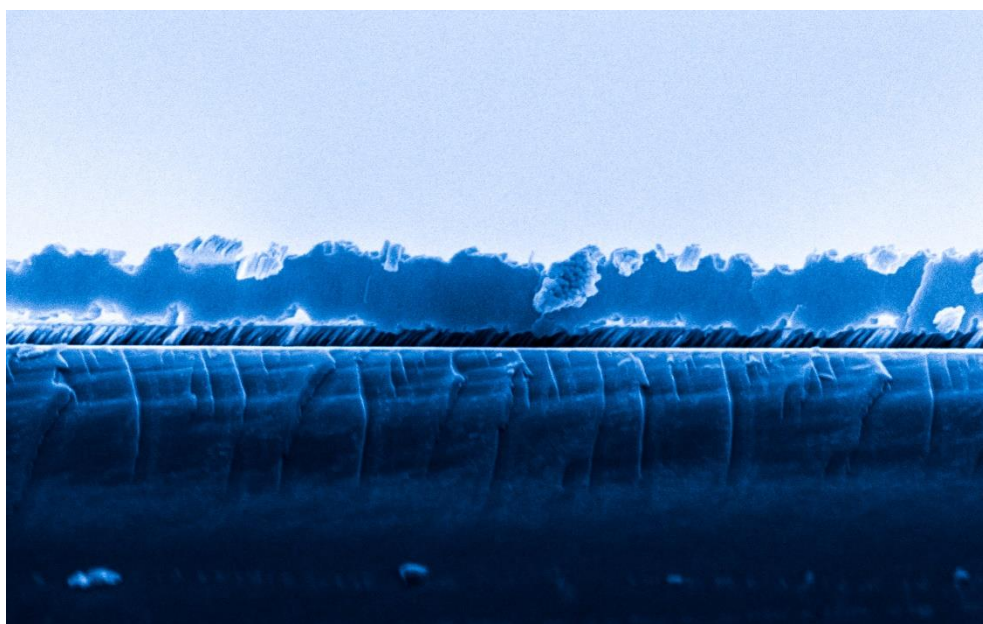
Références

- [1] N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu, H. Tawara, Energy dependence of the ion-induced sputtering yields of monatomic solids, *At. Data Nucl. Data Tables.*, 31 (1984) 1.
- [2] D. Vick, L.J. Friedrich, S.K. Dew, M.J. Brett, K. Robbie, M. Seto, T. Smy, Self-shadowing and surface diffusion effects in obliquely deposited thin films, *Thin Solid Films*, 339 (1999) 88.
- [3] A. Besnard, N. Martin, C. Millot, J. Gavaille, R. Salut, Effect of sputtering pressure on some properties of chromium thin films obliquely deposited, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 12 (2010) 012015.
- [4] T. Karabacak, C.R. Picu, J.J. Senkevich, G.-C. Wang, T.-M. Lu, Stress reduction in tungsten films using nanostructured compliant layers, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 5740.
- [5] T. Aboud, B.-Z. Weiss, R. Chaim, Mechanical alloying of the immiscible system W-Cu, *Nanostructured Mater.*, 6 (1995) 405.
- [6] U. Holzwarth, N. Gibson, The Scherrer equation versus the "Debye-Scherrer equation," *Nat. Nanotechnol.*, 6 (2011) 534.

- [7] H. Vankranenburg, C. Lodder, Tailoring growth and local composition by oblique-incidence deposition: a review and new experimental data, *Mater. Sci. Eng. Rep.*, 11 (1994) 295.
- [8] V. Figueiredo, E. Elangovan, G. Gonçalves, P. Barquinha, L. Pereira, N. Franco, E. Alves, R. Martins, E. Fortunato, Effect of post-annealing on the properties of copper oxide thin films obtained from the oxidation of evaporated metallic copper, *Appl. Surf. Sci.*, 254 (2008) 3949.
- [9] L. De Los Santos Valladares, D.H. Salinas, A.B. Dominguez, D.A. Najarro, S.I. Khondaker, T. Mitrelias, C.H.W. Barnes, J.A. Aguiar, Y. Majima, Crystallization and electrical resistivity of Cu₂O and CuO obtained by thermal oxidation of Cu thin films on SiO₂/Si substrates, *Thin Solid Films*. 520 (2012) 6368.
- [10] M.M. Hawkeye, M.T. Taschuk, M.J. Brett, *Glancing angle deposition of thin films: Engineering the nanoscale*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2014.
- [11] C.M. Zhou, H.F. Li, D. Gall, Multi-component nanostructure design by atomic shadowing, *Thin Solid Films*, 517 (2008) 1214.
- [12] S. Mukherjee, D. Gall, Anomalous scaling during glancing angle deposition, *Appl. Phys. Lett.*, 95 (2009) 173106.
- [13] S. Mukherjee, D. Gall, Power law scaling during physical vapor deposition under extreme shadowing conditions, *J. Appl. Phys.*, 107 (2010) 084301.
- [14] D.O. Smith, M.S. Cohen, G.P. Weiss, Oblique-incidence anisotropy in evaporated permalloy films, *J. Appl. Phys.*, 31 (1960) 1755.
- [15] J. Dervaux, P.-A. Cormier, P. Moskovkin, O. Douheret, S. Konstantinidis, R. Lazzaroni, S. Lucas, R. Snyders, Synthesis of nanostructured Ti thin films by combining glancing angle deposition and magnetron sputtering: A joint experimental and modeling study, *Thin Solid Films*, 636 (2017) 644.
- [16] P. Meakin, J. Krug, Columnar microstructure in three-dimensional ballistic deposition, *Europhys. Lett.*, 11 (1990) 7.
- [17] M. Kardar, G. Parisi, Y.-C. Zhang, Dynamic scaling of growing interfaces, *Phys. Rev. Lett.*, 56 (1986) 889.
- [18] L. Zhou, M. Wang, R. Wang, Z. Li, J. Zhu, K. Peng, D. Li, S. Li, Enhanced adhesion of Cu-W thin films by ion beam assisting bombardment implanting, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.*, 18 (2008) 372.
- [19] A. Palmero, H. Rudolph, F.H.P.M. Habraken, One-dimensional analysis of the rate of plasma-assisted sputter deposition, *J. Appl. Phys.*, 101 (2007) 083307.
- [20] M.S. Aouadi, R.R. Parsons, P.C. Wong, K.A.R. Mitchell, Characterization of sputter deposited tungsten films for x-ray multilayers, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films.*, 10 (1992) 273.
- [21] K. Salamon, O. Milat, N. Radić, P. Dubček, M. Jerčinović, S. Bernstorff, Structure and morphology of magnetron sputtered W films studied by x-ray methods, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 46 (2013) 095304.
- [22] A. Palmero, H. Rudolph, F.H.P.M. Habraken, Study of the gas rarefaction phenomenon in a magnetron sputtering system, *Thin Solid Films*, 515 (2006) 631.
- [23] R. Alvarez, J.M. Garcia-Martin, A. Garcia-Valenzuela, M. Macias-Montero, F.J. Ferrer, J. Santiso, V. Rico, J. Cotrino, A.R. Gonzalez-Elipse, A. Palmero, Nanostructured Ti thin films by magnetron sputtering at oblique angles, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 49 (2016) 045303.
- [24] P. Pedrosa, A. Ferreira, J.-M. Cote, N. Martin, M.A.P. Yazdi, A. Billard, S. Lanceros-Mendez, F. Vaz, Influence of the sputtering pressure on the morphological features and electrical resistivity anisotropy of nanostructured titanium films, *Appl. Surf. Sci.*, 420 (2017) 681.
- [25] R. El Beainou, N. Martin, V. Potin, P. Pedrosa, M.A.P. Yazdi, A. Billard, Correlation between structure and electrical resistivity of W-Cu thin films prepared by GLAD co-sputtering, *Surf. Coat. Technol.*, 313 (2017) 1.
- [26] T. Raghu, R. Sundaresan, P. Ramakrishnan, T.R. Rama Mohan, Synthesis of nanocrystalline copper-tungsten alloys by mechanical alloying, *Mater. Sci. Eng. A.*, 304–306 (2001) 438.
- [27] C.-S. Xiong, Y.-H. Xiong, H. Zhu, T.-F. Sun, E. Dong, G.-X. Liu, Synthesis and structural studies of the Cu-W alloys prepared by mechanical alloying, *Nanostructured Mater.*, 5 (1995) 425.

Chapitre 5

Propriétés de transport électronique



« Orage à l'horizon »

Propriétés de transport électronique.....	135
1. Propriétés de conduction.....	135
1.1. Résistivité électrique à température ambiante	135
1.2. Résistivité électrique en fonction de la température	137
1.3. Résistivité et concentrations atomiques	139
1.4. Résistivité et anisotropie électrique en fonction de l'épaisseur	141
2. Architectures modifiées par attaque chimique	142
2.1. Conditions d'élaboration.....	142
2.2. Conduction électrique avant et après attaque chimique.....	146
2.3. Résistivité et anisotropie en fonction de l'épaisseur	147
2.4. Résistivité et anisotropie en fonction de la pression	148
3. Modèle théorique utilisé	150
3.1. Le modèle théorique appliqué aux films.....	152
4. Conclusion	156

Propriétés de transport électronique

Dans ce chapitre, on étudie l'influence des paramètres expérimentaux utilisés pendant le procédé GLAD sur le comportement électrique des structures W et W-Cu produites. Des mesures de résistivité électrique des films en fonction de ces différents paramètres expérimentaux ont été effectuées.

D'autre part, un des matériaux (Cu) a été gravé afin d'obtenir une structure plus poreuse. La structure restante des films W-Cu après la gravure du Cu a été décrite. La résistivité électrique ainsi que l'anisotropie électrique des différentes séries réalisées avant et après gravure du cuivre ont été mesurées afin d'étudier les propriétés de conduction dans ce genre de structures colonnaires. En outre, la résistivité électrique des films de W et de W-Cu avant et après gravure du cuivre a été mesurée en fonction de l'angle azimutal. Un modèle théorique a été utilisé afin de vérifier l'influence de la géométrie des colonnes sur la résistivité électrique des films.

1. Propriétés de conduction

1.1. Résistivité électrique à température ambiante

Les mesures de résistivité électrique effectuées indiquent que les propriétés électriques des films W-Cu dépendent des intensités de courant des cibles. La [figure 5.1](#) montre l'évolution de la résistivité électrique ρ_{300} et du coefficient de température de la résistance TCR_{300} , en fonction des courants des cibles W et Cu. Ces mesures ont été effectuées à température ambiante pour des films de W-Cu déposés sur des substrats de verre.

Tous les échantillons présentent des valeurs de résistivité comprises entre 3×10^{-7} et $10^{-5} \Omega.m$. Ces valeurs sont supérieures d'un à trois ordres de grandeur aux valeurs de résistivité de W et Cu massif ($\rho_W = 5,6 \times 10^{-8} \Omega.m$ et $\rho_{Cu} = 1,7 \times 10^{-8} \Omega.m$ à 300 K, respectivement) [1]. Cette résistivité électrique élevée est attendue pour les films métalliques GLAD produits avec des angles rasants ($\alpha > 70^\circ$) et est en accord avec d'autres études [2]. Cela est principalement dû à la porosité, particulièrement favorisée par l'architecture inclinée des colonnes. En effet, la dispersion des électrons aux interfaces des colonnes est fortement améliorée (plus qu'aux joints de grains) du fait de la structure poreuse [2].

Il convient de noter que les films riches en Cu présentent les valeurs de résistivité les plus faibles. Ceci est attribué à la bonne conductivité du cuivre mais aussi à la structure colonnaire moins présente pour les intensités de courant de cible de Cu les plus élevées, comme le montrent les observations au MEB des [figure 4.2 et 4.3](#). L'occurrence de la phase Cu_2O [3] peut également augmenter la résistivité du film. Une quantification précise de la proportion des phases serait nécessaire pour établir une corrélation de l'évolution de la résistivité électrique en fonction des courants des cibles de W et Cu.

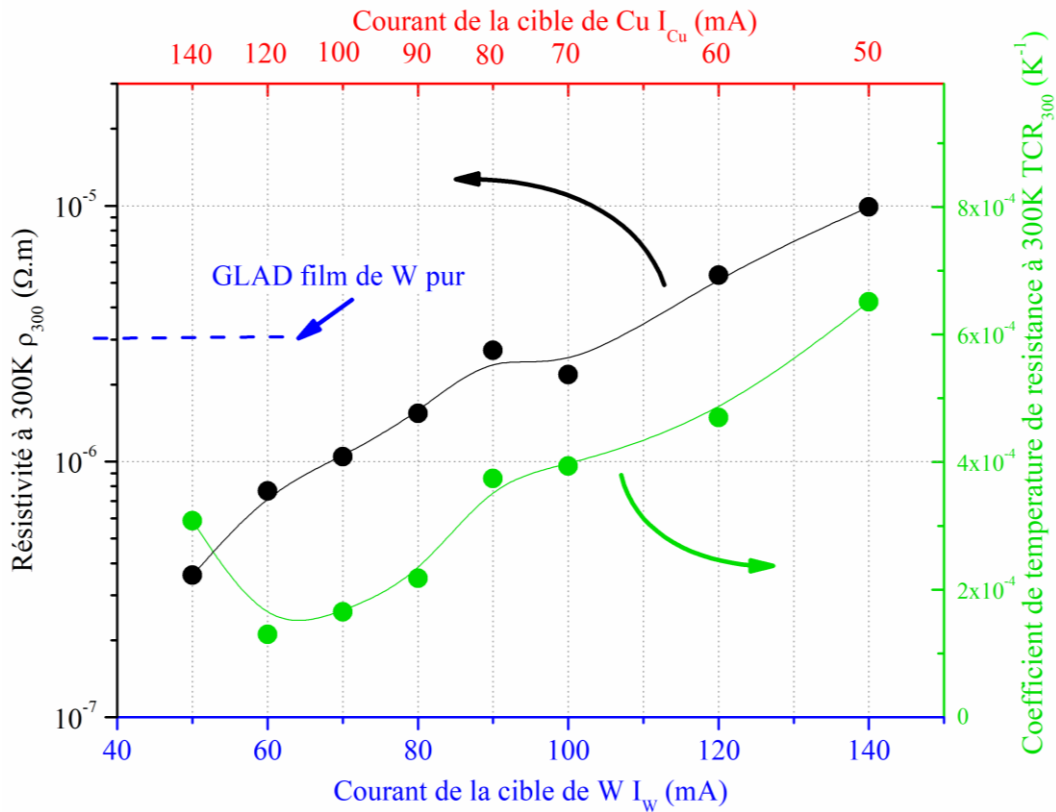


Figure 5.1. Résistivité électrique mesurée à 300 K ρ_{300} et coefficient de température de résistance à 300 K TCR_{300} de couches minces W-Cu en fonction des courants sur les cibles W et Cu.

Cependant, les analyses DRX ne permettent pas une détermination précise de la concentration de chaque phase. Ainsi, en augmentant I_W et en réduisant I_{Cu} , une élévation progressive et régulière de la résistivité est mesurée. De prime abord, la réduction de la taille des grains (d'après les résultats de la DRX sur la figure 4.5 et du tableau 4.1) contribue certainement à l'augmentation de la résistivité [4]. Avec une augmentation supplémentaire de I_W , la structure colonnaire inclinée devient de mieux en mieux définie. Les colonnes sont plus séparées par des vides et la diffusion des électrons à la frontière des colonnes est favorisée. Cela crée des barrières de potentiel et diminue la mobilité des porteurs conduisant à une résistivité plus élevée.

La valeur de la résistivité la plus élevée ($\rho_{300} = 9,9 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$) est produite pour un courant I_W de 140 mA. Elle est étonnamment supérieure à celle des films de W seul préparés par la technique GLAD ($\rho_{300} = 3,0 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$), comme indiqué sur la figure 5.1. Cela signifie que la co-pulvérisation GLAD permet d'étendre la gamme des propriétés électriques. Cette amélioration est principalement attribuée à l'effet d'ombrage, qui est encore plus significatif à cause de la compétition de croissance entre les grains de W et de Cu. Le flux de particules de W prévaut évidemment pour ces conditions de pulvérisation ($I_W = 140$ mA et $I_{Cu} = 50$ mA) tandis que le flux de particules de Cu favorise les espaces entre les colonnes inclinées.

Le coefficient de température de résistance défini par $TCR = \frac{1}{\rho_0} \left[\frac{d\rho}{dT} \right]_{T=T_0}$ (5.1), est mesuré à température ambiante $T_0 = 300K$ avec ρ_0 la résistivité à la température T_0 . Le TCR augmente aussi en fonction du courant de la cible de W. Comme prévu pour les films minces, il est systématiquement

inférieur aux TCR de W et Cu massif ($TCR_{300} = 4,3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ et $4,0 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ pour W et Cu, respectivement). De plus, il se situe bien en deçà des valeurs des films minces métalliques déposés couramment par pulvérisation, c'est-à-dire inférieur à quelques 10^{-3} K^{-1} . Ceci est principalement attribué à la structure colonnaire (incliné ou non) qui augmente le nombre de barrières de potentiel (joints de grains et espaces entre les colonnes) par libre parcours moyen des électrons [5]. Ainsi, le TCR a tendance à être nul et peut aussi devenir négatif si le nombre de joints de grains par libre parcours moyen des électrons est de plus en plus élevé. Le TCR atteint une valeur minimale inférieure à $1,5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ pour $I_{Cu} = 60 \text{ mA}$. Il correspond à la taille des cristallites minimale calculée à partir des mesures de DRX (Tableau 4.1). Une augmentation supplémentaire de I_W donne lieu à une taille de cristallites plus grande. Le nombre de joints de grains par libre parcours moyen des électrons diminue et le TCR augmente progressivement. Cependant, le TCR maximum atteint $6,5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ et est toujours inférieur à celui des métaux massifs. Les barrières de potentiel créées par les espaces entre les colonnes inclinées restent significatives, du fait de la structure colonnaire mieux définie et de la présence de vides inter- et intra-colonnaires.

1.2. Résistivité électrique en fonction de la température

La figure 5.2 illustre la dépendance en température de la résistivité électrique des films W-Cu pour des températures comprises entre 298 et 473 K, ainsi que pour différents courants des cibles W et Cu. Pour tous les films, la résistivité électrique augmente avec la température. Ce comportement est typique d'un métal.

Le caractère métallique est conservé lorsque la température diminue, mais la résistivité à température ambiante est systématiquement supérieure à celle mesurée avant la montée en température. Les films GLAD sont très sensibles à l'oxydation thermique du fait de leur structure poreuse. En effet, celle-ci augmente fortement la résistivité électrique. Cet effet a déjà été rapporté pour d'autres films métalliques GLAD à base de Ti, Cr ou V [6].

Des composés d'oxydes sont facilement produits lorsque la température de chauffage atteint quelques centaines de K. Pour les courants de cible de Cu les plus élevés ($I_{Cu} \geq 100 \text{ mA}$), la résistivité électrique devient plus sensible avec la température. Cet effet est en accord avec les observations MEB montrant une structure mal définie lorsque le courant de la cible de Cu augmente (Fig. 4.2 et 4.3). Ces films contiennent encore à la température maximale de 473 K une grande partie de phases métalliques (Cu et W), et qui ne sont pas complètement oxydées.

En raison de l'immiscibilité des atomes de W et de Cu [7, 8], on suppose une structure colonnaire de type Janus composée de W d'un côté et de Cu de l'autre côté [9]. Le cycle de chauffage appliqué pendant les mesures de résistivité peut favoriser une ségrégation renforcée thermiquement [10] dans laquelle les atomes de W et de Cu diffusent et les phases de W et de Cu se séparent à l'intérieur des colonnes. Cependant, cette séparation améliorée thermiquement n'a pas été mise en évidence par les analyses XRD, sans doute du fait que le cycle de chauffage a été effectué à l'air.

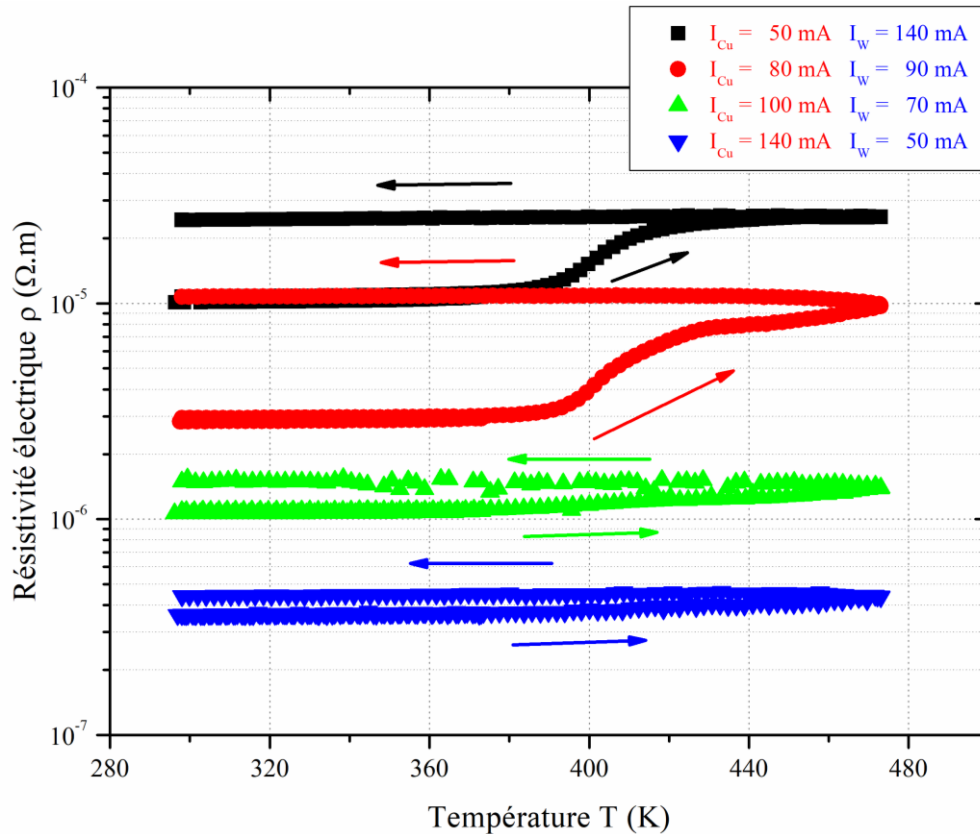


Figure 5.2. Evolution de la résistivité électrique ρ en fonction de la température T . Les mesures ont été effectuées après 2 cycles de température. Le premier cycle a démarré de 298 à 373 K suivi d'un retour à 298 K avec une rampe de température de $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Le deuxième cycle a démarré de 298 à 473 K, suivi d'un retour à 298 K avec la même rampe de température.

En conséquence, aucune augmentation des pics de Cu (111) ou W (110) n'a été observée après le chauffage jusqu'à 473 K mais un effet inverse (Fig. 4.5 b). L'oxydation des phases Cu et W a plutôt eu lieu comme indiqué par les signaux diffractés (Fig. 4.5 b). Les pics enregistrés correspondent à certains oxydes de cuivre et de tungstène, Cu_2O (ICDD-pdf # 65-3288), $\text{WO}_{2.9}$ (ICDD-pdf # 18-1417) et WO_3 (ICDD-pdf # 05-0388), respectivement. La présence de ces oxydes est en corrélation avec la résistivité en fonction de l'évolution de la température, en particulier pour les courants élevés de cible de W.

Pour I_W supérieur à 90 mA et d'après les analyses de composition, la concentration de W est supérieure à celle du Cu (2 à 10 fois supérieure). En supposant la forte réactivité de O vis-à-vis des atomes de Cu et W, les phases métalliques Cu et W sont partiellement oxydées dans les films W-Cu préparés avec les courants de cible de W les plus élevés. Cependant, étant donné que la teneur en W est significativement supérieure à celle de Cu, le rapport oxyde / métal (i.e. CuO_x / Cu et WO_y / W) est plus élevé pour le Cu que pour le W, après le cycle de température.

A partir de $I_W = 90 \text{ mA}$, la résistivité en fonction de la température montre de manière surprenante un saut lorsque la température atteint 400-420 K. Il est intéressant de noter qu'un tel saut de résistivité n'est pas réversible car la température décroissante conduit à une résistivité presque invariable. Ce phénomène est systématiquement mesuré pour I_W compris entre 90 et 140 mA et pour la même gamme de températures (400-420 K). Il est principalement attribué à une grande partie des atomes de

W et de Cu qui s'oxydent et à une diminution de la partie métallique dans les films de W-Cu. Pour I_w inférieur à 90mA, les analyses DRX ont montré des signaux diffractés correspondant aux phases Cu_2O , $\text{WO}_{2.9}$, WO_3 et W (Fig. 4.5). En augmentant I_w , la partie minoritaire du cuivre est davantage oxydée pour former la phase Cu_2O . Ainsi, les films de W-Cu préparés avec I_w inférieur à 90 mA, et chauffés pour mesurer la résistivité électrique jusqu'à 473 K, sont principalement composés de colonnes de W avec des grains de phase cc de W qui sont entourés des phases WO_3 et Cu_2O . La taille des cristallites de phase W a ainsi été réduite dû au chauffage, comme observé à la figure.4.4.

Le Cu_2O est facilement produit par oxydation du Cu à des températures supérieures à 420 K et possède une résistivité plus élevée que le Cu [3, 11]. Ainsi, les colonnes de W oxydées sont entourées d'oxydes de cuivre, ce qui conduit à une augmentation irréversible de la résistivité.

1.3. Résistivité et concentrations atomiques

La figure 5.3 montre l'évolution de la résistivité électrique ρ_{300} mesurée à température ambiante des films de W-Cu déposés pour deux pressions de pulvérisation cathodique, avec et sans écran, en fonction du rapport des concentrations atomiques $[\text{W}]/[\text{Cu}]$. Une augmentation graduelle de la résistivité est mesurée pour toutes les conditions de pulvérisation. Cette augmentation est due à la variation inverse des concentrations en W (qui augmente) et en Cu (qui diminue). La résistivité varie de 10^{-7} à $10^{-5} \Omega\cdot\text{m}$, et est plus de 2 ordres de grandeur supérieure à la résistivité de W et de Cu massif ($\rho_{\text{W}} = 5,44 \times 10^{-8} \Omega\cdot\text{m}$ et $\rho_{\text{Cu}} = 1,27 \times 10^{-8} \Omega\cdot\text{m}$ à 300 K [1]). Cette résistivité élevée est liée à la microstructure poreuse produite par la technique GLAD [12].

En outre, deux cibles opposées de W et Cu sont simultanément pulvérisées. Cette configuration inhabituelle favorise une concurrence de croissance entre les colonnes W et Cu inclinées. Ainsi, ce procédé de co-pulvérisation GLAD augmente les défauts de croissance, et donne lieu à des cristaux de petites tailles (en accord avec les résultats de DRX). Il réduit aussi le libre parcours moyen des électrons dans les films. Cependant, il convient de noter que les films préparés à pression élevée (10×10^{-3} mbar) sont plus résistifs que ceux déposés avec basse pression ($4,2 \times 10^{-3}$ mbar). Cette résistivité électrique élevée est principalement due à une porosité encore plus marquée à haute pression (Fig. 4.26) et à la concentration élevée de W dans les films de W-Cu obtenus à 10×10^{-3} mbar (W est moins conducteur que Cu) [13].

L'écran n'a pas d'effet marqué sur la résistivité des films alors que l'influence de la pression de pulvérisation est évidente. Cela semble indiquer que l'écran joue principalement sur l'inclinaison colonnaire à basse pression, et à la présence d'une plus large gamme de rapports $[\text{W}]/[\text{Cu}]$ à haute pression.

Les films préparés avec la pression de pulvérisation la plus élevée sont systématiquement plus résistifs pour tous les rapports de concentrations atomiques $[\text{W}]/[\text{Cu}]$. Cet effet de pression de pulvérisation est fréquemment rapporté dans les films conventionnels [14]. Des caractéristiques telles que la cristallinité ou encore, l'indice de réfraction sont largement améliorés à basse pression du fait d'une densification des films [15].

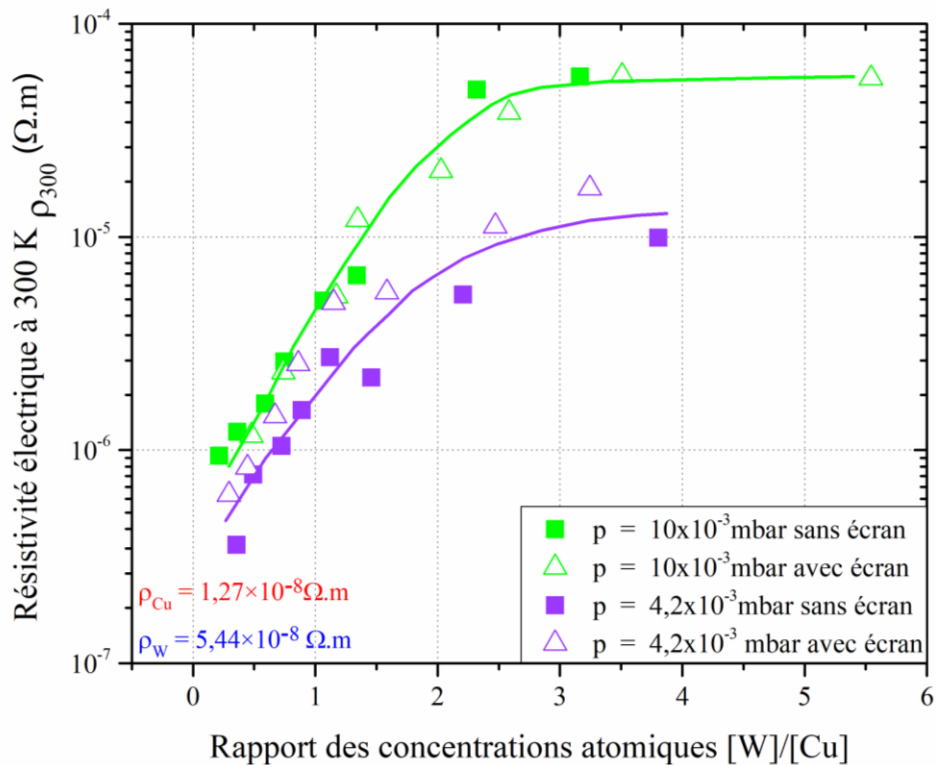


Figure 5.3. Résistivité électrique ρ_{300} mesurée à 300 K des films minces de W-Cu pour des pressions de pulvérisation de $4,2$ et 10×10^{-3} mbar en fonction du rapport des concentrations atomiques $[W]/[Cu]$ avec et sans écran. Les résistivités électriques à la température ambiante pour des métaux purs en W et en Cu sont également indiquées.

Dans les films GLAD, plusieurs études ont déjà rapporté l'augmentation de la résistivité en fonction de la pression de pulvérisation [2]. Les flux d'atomes de W et de Cu pulvérisés frappant les films en cours de croissance deviennent moins directionnels du fait de l'augmentation des collisions entre les particules pulvérisées et les ions d'argon. Pour un angle d'incidence donné du flux de particules, les films produits à pression élevée présentent une morphologie relativement poreuse [16] avec une augmentation des défauts structuraux. De tels défauts sont principalement situés à l'intérieur des colonnes inclinées conduisant à une porosité multi-échelle. Ainsi, une méso-porosité due à l'effet d'ombrage est produite par le procédé GLAD (vides entre les colonnes) et une nano-porosité favorisée par la pression de pulvérisation élevée (vides et défauts de croissance à l'intérieur des colonnes) [16].

On peut aussi noter que pour les deux pressions de pulvérisation, la résistivité sature et tend à être constante pour des rapports de concentrations atomiques $[W]/[Cu]$ supérieurs à environ 3. Une telle saturation est en corrélation avec une croissance colonnaire qui est proche de la normale à 10×10^{-3} mbar ($\beta \leq 26^\circ$), et inclinée à $4,2 \times 10^{-3}$ mbar ($\beta = 41-45^\circ$). Dans cette croissance colonnaire, le flux d'atomes de W prédomine. Ainsi, les colonnes sont principalement formées par le W.

La résistivité élevée est ainsi attribuée à la structure poreuse des films induits par le procédé de co-pulvérisation cathodique GLAD à basse pression. La résistivité augmente à haute pression du fait d'un nombre croissant de défauts structuraux. En revanche, les rapports de concentrations atomiques $[W]/[Cu]$ qui sont inférieurs à 1 correspondent à un appauvrissement de la structure en colonnes. Une morphologie non colonnaire est préférentiellement produite et le flux d'atomes de Cu prédomine entraînant une chute de la résistivité des films.

1.4. Résistivité et anisotropie électrique en fonction de l'épaisseur

La résistivité ainsi que l'anisotropie électrique ont été mesurées pour les séries d'échantillons déposées à trois pressions différentes et en fixant le courant de la cible de W à 140 mA et celui de la cible de Cu à 40 mA. Ces mesures ont été réalisées à température ambiante.

La figure 5.4 a) montre que les films déposés à pression élevée (15×10^{-3} mbar) sont plus résistifs que ceux préparés à basse pression ($2,5$ et 4×10^{-3} mbar). De plus, ces dernières séries possèdent des valeurs de résistivité électrique assez équivalente. Cela peut être corrélé d'une part, avec la structure cristallographique mesurée par diffraction des rayons X (DRX). Les films déposés à basse pression possèdent une structure cristallographique semblable. D'autre part, cela est aussi lié au même type de microstructure observée au MEB. En outre, la résistivité électrique des films de W-Cu est plus élevée que celle des films de W pour toutes les épaisseurs et aussi pour les trois pressions.

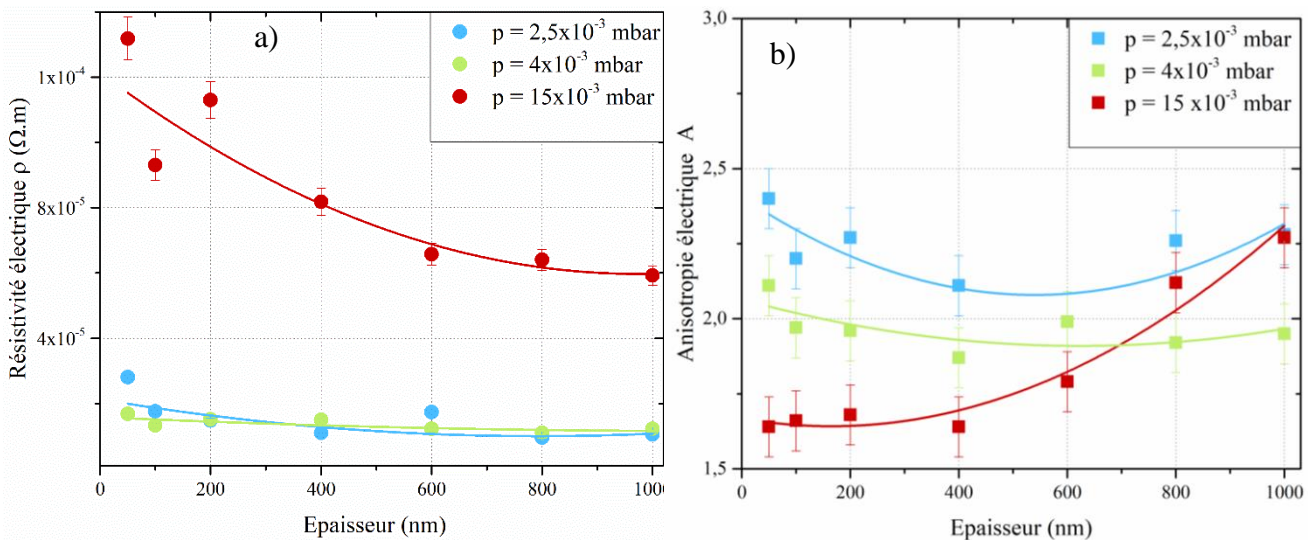


Figure 5.4.a) Résistivité électrique et b) anisotropie électrique en fonction de l'épaisseur des films W-Cu déposés à $2,5$, 4 et 15×10^{-3} mbar.

D'après les images MEB, les films de W-Cu semblent être plus poreux que les films de W. Les séries déposées à basse pression montrent une résistivité quasiment stable, tandis que la série déposée à pression élevée présente une résistivité qui tend à se stabiliser pour les épaisseurs élevées. Ce comportement des films W-Cu est semblable à celui des films de W (Fig. 3.20 a).

Les mesures d'anisotropie électrique (Fig. 5.4 b) montrent que pour les épaisseurs ≥ 600 nm, l'anisotropie $A = 2,5 \pm 0,1$ des films déposés à plus basse pression est la plus élevée. Pour les films préparés à la pression la plus élevée, $A = 1,7 \pm 0,1$ pour une épaisseur de 50 nm puis augmente jusqu'à $2,6 \pm 0,1$ à 1000 nm. Du fait de morphologies et structures sensiblement équivalentes, on pourrait s'attendre à ce que les deux séries déposées à basse pression produisent les mêmes valeurs d'anisotropie électrique, ce qui n'a pas été le cas. On peut donc émettre comme hypothèse que le Cu est mieux déposé à 4×10^{-3} mbar. Ainsi, à cette pression, la structure des films est moins poreuse que

ceux déposés à $2,5 \times 10^{-3}$ mbar à cause de la concentration du Cu dans les films (qui doit être plus élevée, en accord avec les images MEB montrant plus de Cu pour les films ≥ 400 nm).

En outre, les valeurs d'anisotropie des films de W-Cu sont semblables à celles des films de W (notamment pour les faibles épaisseurs). Cela signifie que la forme allongée de la microstructure joue aussi un rôle important sur l'anisotropie électrique. Ceci a été expliqué précédemment par Sanzaro *et al.* lorsqu'ils ont étudié la variation de la micro-structure de films de TiO_2 en fonction de la pression [16].

Les mesures de résistivité électriques effectuées indiquent que les propriétés électriques des films W-Cu dépendent des intensités de courant utilisées, de la température, des concentrations, de la pression de pulvérisation ainsi que de la morphologie de la microstructure. En augmentant I_w et en réduisant I_{Cu} , une élévation progressive et régulière de la résistivité est mesurée. Elle augmente aussi avec une hausse de la température (jusqu'à 473 K). Un saut surprenant est obtenu lorsque la température atteint 400-420 K, et surtout pour les films peu concentrés en Cu. Une augmentation graduelle de la résistivité est mesurée en fonction de la variation inverse des concentrations en W (qui augmente) et en Cu (qui diminue).

Les films déposés à pression élevée (15×10^{-3} mbar) sont plus résistifs et leur résistivité tend à se stabiliser pour les épaisseurs élevées. Les films préparés à basse pression ($2,5$ et 4×10^{-3} mbar) présentent une résistivité quasiment stable. Les mesures de l'anisotropie électrique montrent que les films déposés à la plus basse pression possèdent l'anisotropie la plus élevée. Pour ces trois séries l'anisotropie varie différemment en fonction de l'épaisseur.

2. Architectures modifiées par attaque chimique

Les résultats de la résistivité électrique ont montré que la microstructure ainsi que la concentration du cuivre dans les films W-Cu influencent les propriétés électriques. Etant donné que les propriétés électriques des films minces augmentent avec l'amélioration de la porosité structurale des films, une gravure chimique humide a donc été effectuée afin de retirer le cuivre des films.

La gravure chimique humide a été réalisée sur différentes série de films de W-Cu. La morphologie et la composition de ces films ont été caractérisées avant et après gravure du cuivre. De plus, des mesures de la résistivité et de l'anisotropie électrique ont été effectuées en utilisant la méthode de van der Pauw et la méthode de Bierwagen, respectivement.

2.1. Conditions d'élaboration

La gravure chimique humide consiste à faire immerger l'échantillon dans une solution de perchlorure de fer pour une durée d'une minute et trente secondes. Des observations MEB ont été effectuées avant et après gravure du cuivre. Les détails de l'étude du temps de gravure ont été décrits dans le chapitre 2, partie gravure chimique humide.

La surface d'un échantillon est présentée à la [figure 5.5](#) avant et après gravure du cuivre. Les observations de la surface ont été réalisées sans inclinaison puis après avec inclinaison de 35° au

même endroit. La vue de la surface sans inclinaison (Fig. 5.5 a)) et avant de graver le Cu, montre les fibres sur le dessus des colonnes, ainsi qu'un profil abrupt du côté du flux de W. Des grains qui apparaissent plus sombres, sont observés du côté du flux de Cu. Après la gravure du Cu, on distingue relativement mieux la structure fibreuse.

Il est intéressant de remarquer qu'il ne reste plus de Cu sur la plupart des colonnes et qu'elles sont bien espacées entre elles. En outre, la figure 5.5 montre la vue de la surface après inclinaison de l'échantillon de 35°, avant gravure du Cu (figure 5.5 c) et après (figure 5.5 d). Cette observation nous permet de vérifier que la forme des colonnes reste la même, mais avec une largeur parallèle plus petite. Sur ces images, les colonnes montrent une forme triangulaire des fibres et un profil abrupt. Ce dernier est différent d'un film de W seul.

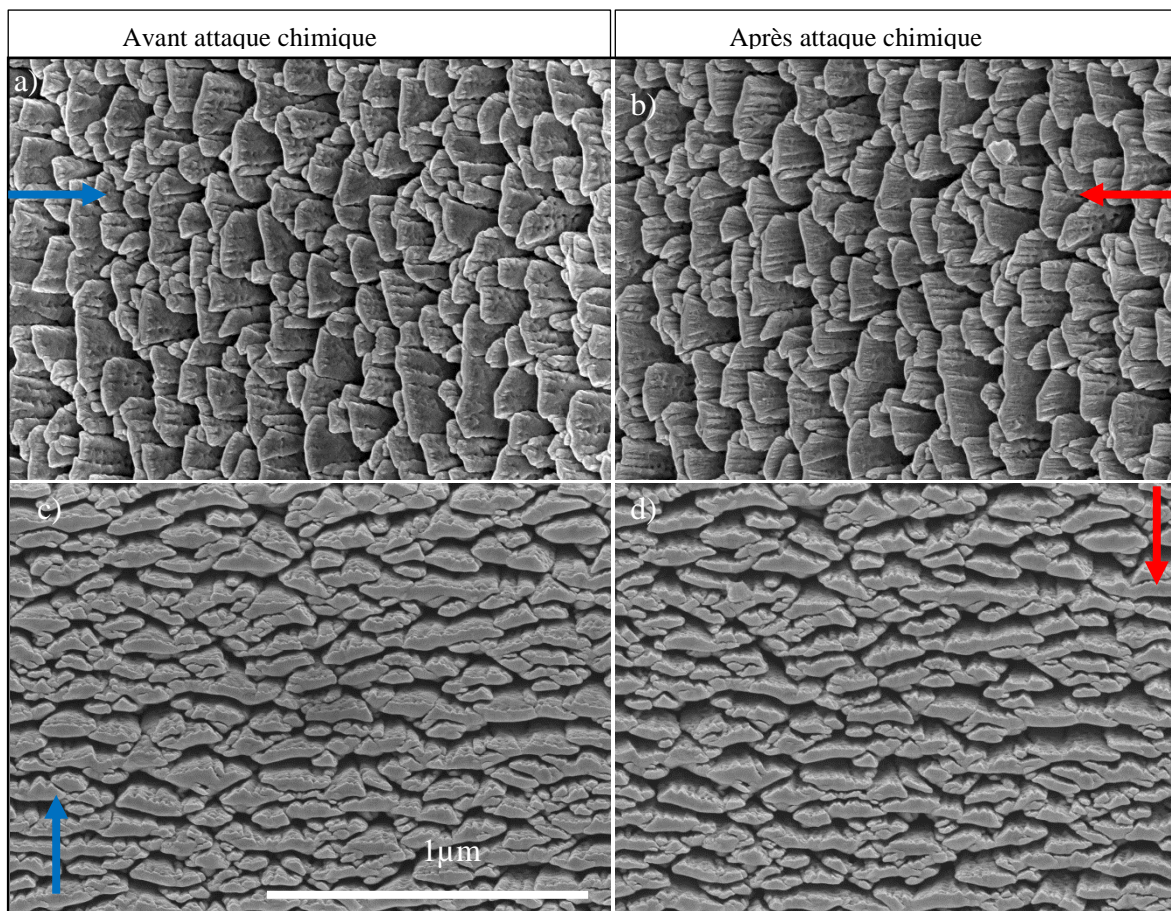


Figure 5.5. Images MEB en électrons secondaires de la surface d'un film de W-Cu a) avant et b) après gravure du Cu, sans rotation et sans inclinaison, c) avant d) après gravure du Cu avec rotation de -90° et inclinaison de 35°.

La largeur parallèle avant gravure est plus grande que celle après, tandis que pour la largeur perpendiculaire, elle demeure équivalente. Cela vérifie qu'une certaine quantité de cuivre a été gravée et confirme que le dépôt s'effectue toujours dans la direction perpendiculaire au flux des particules.

Toutefois, on ne peut pas négliger le fait que le cuivre n'est pas complètement gravé. La structure observée peut correspondre aux grains du composé $\text{Cu}_{0.4}\text{W}_{0.6}$ qui possède des distances interréticulaires très proches de la phase W (détectée dans les analyses de diffraction des rayons X).

D'autres observations MEB ont été effectuées avant et après gravure pour un autre échantillon ayant une épaisseur inférieure à 1,700 μm . La figure 5.6 montre les observations MEB (en électrons secondaires) de la surface et de la tranche d'un film de W-Cu avant (a et b), et après (c et d) gravure chimique du cuivre. Une structure colonnaire avec un angle d'inclinaison $\beta = 48^\circ$ suivant la direction du flux de particules de W est observée.

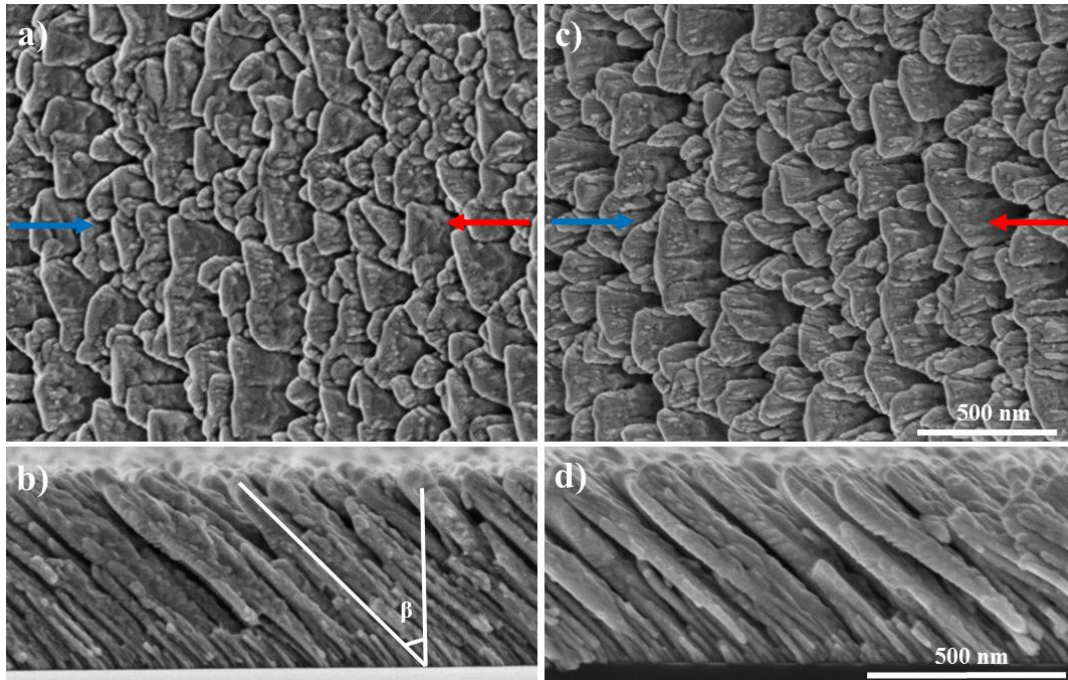


Figure 5.6. Images MEB en électrons secondaires de : a) la surface et b) de la tranche d'un film mince de W-Cu préparé avec $I_W = 140$ mA et $I_{Cu} = 50$ mA. c) Observations de la surface et d) de la tranche du même film mince de W-Cu après attaque chimique par voie humide. Les flèches indiquent la direction des flux de W et Cu.

Les conditions expérimentales de co-pulvérisation utilisées conduisent à la formation d'une structure en forme de colonnes allongées, ayant un caractère électrique anisotrope ($A = 1,8 \pm 0,1$). Les films préparés avec $I_W = 140$ mA et $I_{Cu} = 50$ mA sont riches en tungstène avec une concentration atomique $[W] = 77 \pm 5$ % at. Après gravure chimique du cuivre, l'anisotropie électrique augmente jusqu'à $A = 2,8 \pm 0,1$. Cette amélioration d'anisotropie est due à l'augmentation du vide dans le film de W-Cu. Cela est observable sur la figure 5.6 (c et d), et en particulier dans la direction perpendiculaire aux flux W et Cu.

Le même film mince de W-Cu déposé à $I_W = 140$ mA et $I_{Cu} = 50$ mA a subi une préparation FIB pour obtenir une vue de la tranche en haute résolution en électrons rétrodiffusés. Une fine couche du film est enlevée avec des polissages au FIB afin d'obtenir une nouvelle section transversale de la structure. Les détails de la préparation ont été décrits dans le chapitre 2. La zone préparée était une zone du centre de l'échantillon.

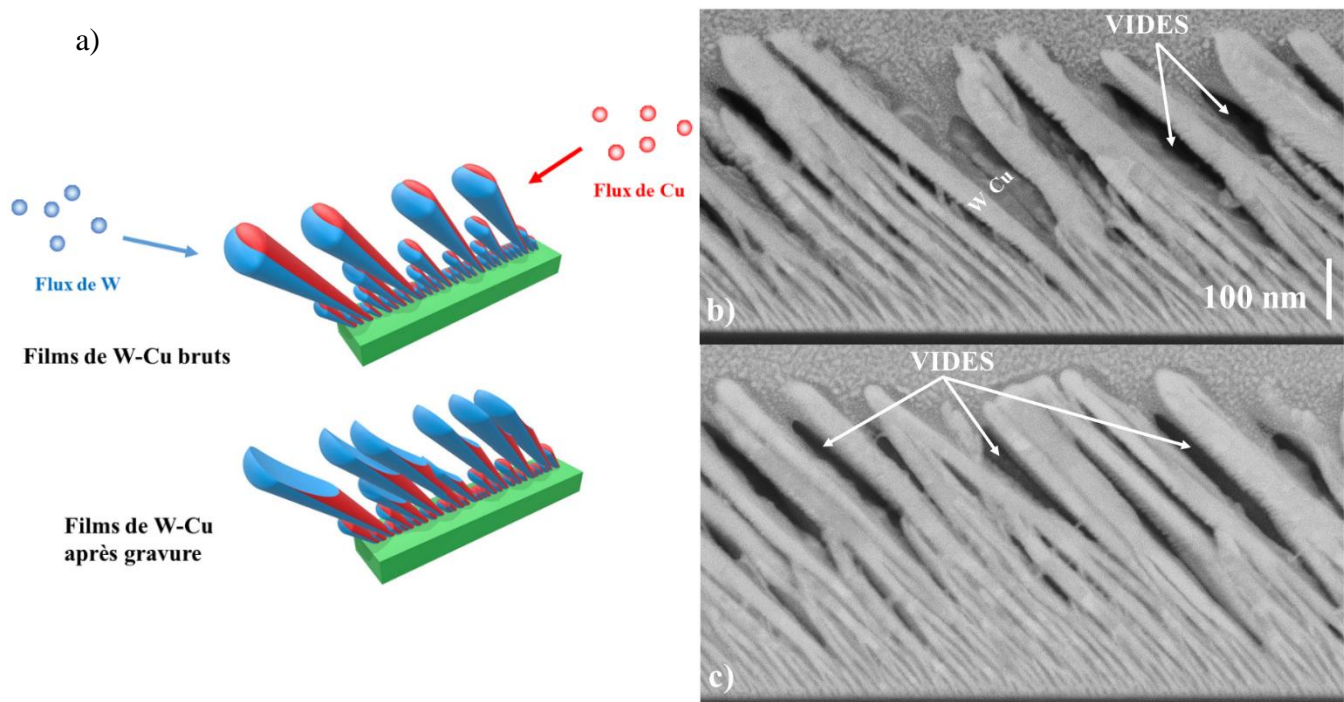


Figure 5.7.a) Représentation schématique de la coupe du film de W-Cu brut, et de la coupe du film de W-Cu après attaque chimique. b) Observations MEB (électrons rétrodiffusés) de la coupe du film de W-Cu préparé par FIB. c) Le même film mince W-Cu après attaque chimique par voie humide.

Les figures 5.7 b) et c) sont des observations MEB (électrons rétrodiffusés) de la coupe transversale préparée par FIB. La figure 5.7 b) est l'image de la zone préparée avant gravure tandis que la figure 5.7 c) est l'image de la zone préparée après gravure. L'existence de grandes colonnes blanches montre que cette structure est riche en tungstène. Ce résultat est en accord avec les résultats de la composition chimique mesurée par XRF.

La figure 5.7 b) montre qu'une seule colonne se développe en une structure latérale, mince et dense jusqu'à 100 nm. Cette colonne est composée de 2 éléments (W et Cu). Ensuite, les colonnes blanches (W) deviennent plus grandes et des vides apparaissent entre les grandes colonnes. Pour ces dernières, les métaux W et Cu sont clairement observés et présentent une structure de type Janus [17].

La figure 5.7 c) montre qu'il y a plus de vides entre les plus grandes colonnes et que le Cu n'est plus distinguable pour une épaisseur supérieure à 200 nm. Dans cette partie de l'épaisseur, une architecture anisotrope avec une porosité croissante est produite. Cependant, pour les 100 premiers nanomètres, il persiste une structure colonnaire dense avec des alternances W / Cu. Cela signifie que la gravure chimique humide n'atteint pas tout le cuivre présent dans la structure colonnaire. Le cuivre gravé est principalement celui présent à l'interface air / film. Par conséquent, après la gravure, le cuivre restant correspond au cuivre piégé dans la partie dense de l'interface film / substrat. Dans cette partie du film, le cuivre ne peut pas être attaqué chimiquement à cause de la microstructure dense. Ainsi, la concentration totale de Cu (12 ± 5 % at.) après gravure correspond à la partie dense du film.

2.2. Conduction électrique avant et après attaque chimique

La résistivité des films minces de W, W-Cu avant et après la gravure du Cu a été mesurée en fonction de la température. La figure 5.8 montre sa variation en augmentant la température jusqu'à 473 K.

Pour le film mince de W-Cu brut, la résistivité augmente jusqu'à $1,14 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$ pour une température de 373 K avec un coefficient de température de résistance $TCR_{300} = 2,13 \times 10^{-4} K^{-1}$. La même tendance est mesurée pour le film mince de W-Cu gravé avec un $TCR_{300} = 4,64 \times 10^{-4} K^{-1}$. À 300 K et avant les cycles de température, la résistivité du film mince W-Cu brut est de $1,12 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$, ce qui est supérieur à la résistivité du film W ($8,11 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$). D'autre part, le TCR du film de W ($6,59 \times 10^{-4} K^{-1}$) est inférieur à celui du W massif ($TCR_{300} = 4,3 \times 10^{-3} K^{-1}$). Il est intéressant de noter que le film de W-Cu est plus résistif que le film de W. La compétition de croissance de la structure colonnaire inclinée du film W-Cu favorise encore plus l'architecture poreuse.

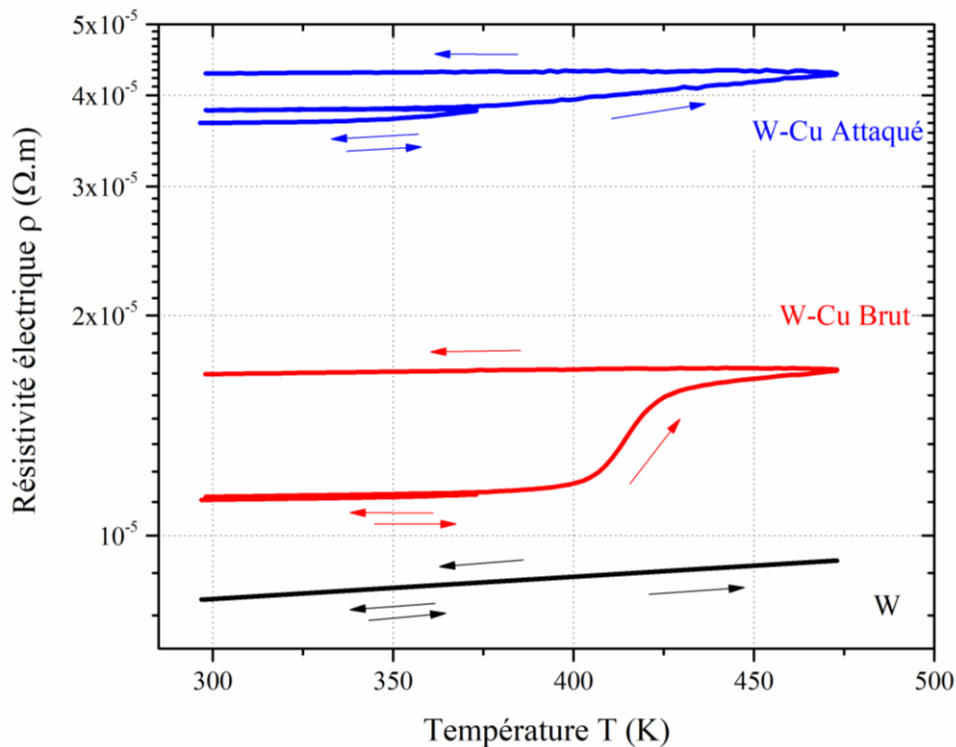


Figure 5.8. Evolution de la résistivité électrique en fonction de la température pour des films de W (noir), W-Cu (rouge) et W-Cu gravé (bleu). Les mesures ont été effectuées après 2 cycles de température. Le premier cycle a démarré de 298 à 373 K, suivi d'un retour à 298 K avec une rampe de température de $2 K \cdot min^{-1}$. Le deuxième cycle a démarré de 298 à 473 K, suivi d'un retour à 298 K avec la même rampe de température.

Pour le premier cycle de température, la résistivité du film de W est réversible. Cela signifie qu'aucune oxydation significative ne se produit malgré les espacements entre les colonnes du film de W. Pour le film de W-Cu brut et à une température supérieure à 415 K, une variation de la résistivité est clairement observée avec une évolution irréversible. Ce résultat est en bon accord avec les résultats précédents et est principalement attribué à l'oxydation du Cu en composés d'oxydes de cuivre tels que Cu_2O et / ou CuO . La résistivité varie jusqu'à $4,28 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$ pour le film W-Cu attaqué.

L'anisotropie électrique est mesurée à température ambiante. Elle augmente jusqu'à $A = 2,8 \pm 0,1$, dans le film W-Cu après gravure du Cu, ce qui est significativement plus élevé que celui du film de W ($A = 2,2 \pm 0,1$). Cette augmentation d'anisotropie est encore une fois liée à la structure poreuse, qui devient plus importante après la gravure du cuivre entre les colonnes. De plus, la résistivité n'est pas réversible même pour le premier cycle de température (jusqu'à 373 K). Aucune augmentation brusque de la résistivité n'est observée à 415 K puisqu'une partie du Cu a été éliminée. De plus, le comportement de type métallique de ce film est toujours noté après le cycle de température complet (1^{er} et 2^{ème} cycle), avant et après gravure. En conséquence, le cuivre restant est piégé dans la structure dense des 100 premiers nm d'épaisseur du film. La légère augmentation de la résistivité est principalement attribuée à une faible oxydation du W.

2.3. Résistivité et anisotropie en fonction de l'épaisseur

Les trois séries déposées à différentes pressions et avec des courants fixes ont été attaquées chimiquement. La résistivité électrique ainsi que l'anisotropie ont été mesurées pour tous les échantillons. Notons que toutes les mesures ont été réalisées à température ambiante. La figure 5.9 a) montre la variation des résistivités électriques en fonction de l'épaisseur.

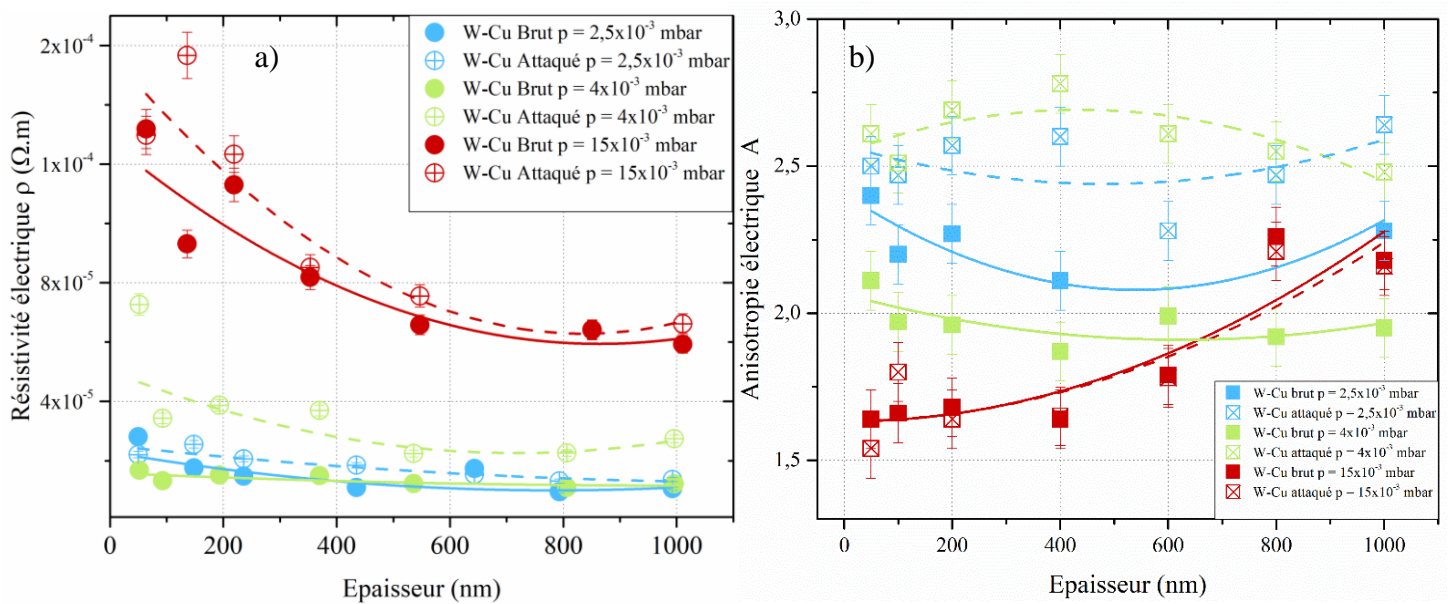


Figure 5.9.a) Résistivité électrique des films W-Cu après attaque chimique en fonction de l'épaisseur. b) Anisotropie électrique des films W-Cu après attaque chimique en fonction de l'épaisseur

On peut remarquer que la résistivité augmente après la gravure du Cu et surtout pour les films de faibles épaisseurs. Cette augmentation de la résistivité pour les épaisseurs inférieures à 200 nm est due au Cu qui est plus facilement attaqué. Pour des épaisseurs supérieures à 400 nm, le Cu piégé à l'interface film / substrat n'est pas attaqué. Après la gravure chimique du Cu, les espaces entre les colonnes augmentent dans la direction perpendiculaire aux flux des particules. Cela produit une structure plus poreuse qui favorise la résistivité électrique.

Un effet identique est remarqué sur l'anisotropie électrique. La [figure 5.9 b\)](#) montre la variation de l'anisotropie électrique en fonction des différentes épaisseurs. Pour les deux séries déposées à basse pression, elle augmente après gravure du Cu. Pour la série déposée à 4×10^{-3} mbar, l'anisotropie passe de 1,8 à 2,8 pour une épaisseur de 400 nm. Cette augmentation remarquable d'anisotropie pour les séries déposées à basse pression, est liée à la structure colonnaire produite lorsque les flux sont directionnels. De plus, la gravure chimique du Cu induit une plus forte anisotropie de la microstructure et conduit à une amélioration de l'anisotropie électrique.

En outre, pour la série déposée à 15×10^{-3} mbar, l'anisotropie électrique est quasiment équivalente pour des épaisseurs inférieures à 600 nm. Elle n'est pas influencée par la gravure chimique du Cu. Ce résultat peut être lié aux flux de Cu et de W qui sont multidirectionnels pour les pressions élevées. Pour les films de forte épaisseur, l'anisotropie croît de façon significative bien que l'analyse de la morphologie des films par MEB n'ait pas montré une anisotropie structurale marquée. On peut aussi noter que même si le Cu est attaqué, l'anisotropie électrique des films W-Cu produits à pression élevée n'est pas améliorée.

2.4. Résistivité et anisotropie en fonction de la pression

La résistivité électrique et l'anisotropie ont été mesurées pour la série déposée à différentes pressions et à des épaisseurs et intensités de courant fixes avant et après la gravure du Cu. On note que comme précédemment, toutes les mesures ont été réalisées à température ambiante. La [figure 5.10 a\)](#) présente la résistivité des films de W, de W-Cu avant et après la gravure du Cu, en fonction des différentes pressions utilisées.

Les films de W et W-Cu bruts et W-Cu attaqués montrent tous une évolution croissante de la résistivité en fonction de la pression. On remarque que la résistivité la plus faible est obtenue à faible pression ($2,5 \times 10^{-3}$ mbar), et la plus élevée à haute pression (15×10^{-3} mbar), en corrélation directe avec une porosité augmentée. Notons que la porosité des films déposés à pression élevée est supposée inter- et intra-colonnaire (comme discuté précédemment [figures 4.8 et 4.9](#)). On peut signaler que la porosité des films W-Cu attaqués est la plus élevée, puisque leur résistivité est plus grande que celle des films de W-Cu bruts et de W.

Systématiquement, la résistivité augmente significativement lorsque la pression dépasse 6×10^{-3} mbar. On peut noter qu'à cette pression s'effectue le passage de peu de collisions (grand libre parcours moyen $\lambda_W = 7,23$ cm et $\lambda_{Cu} = 6,99$ cm) à de nombreuses collisions (faible libre parcours moyen $\lambda_W = 1,20$ cm et $\lambda_{Cu} = 1,16$ cm)[18].

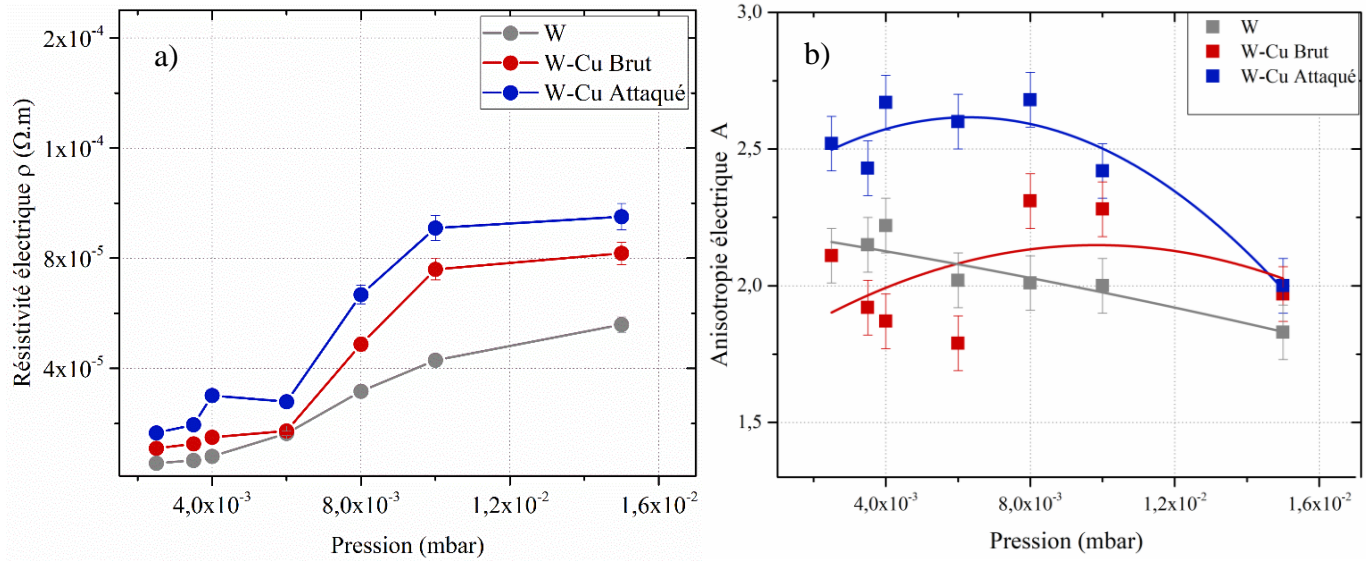


Figure 5.10. a) Résistivité électrique des films W, W-Cu avant et après attaque chimique en fonction de la pression. b) Anisotropie électrique des films de W, W-Cu avant et après attaque chimique en fonction de la pression.

La figure 5.10 b) présente la variation de l'anisotropie électrique des films de W, W-Cu avant et après la gravure du Cu, en fonction de la pression. On remarque qu'après la gravure du Cu, l'anisotropie des films W-Cu augmente mais reste quasiment la même pour les pressions élevées. Ainsi, pour les pressions supérieures à 8×10^{-3} mbar, l'anisotropie électrique des trois séries des films converge. Cela peut être corrélé à une microstructure qui tend à devenir similaire et à la répartition aléatoire de W et Cu pour ces pressions élevées.

En guise de conclusion, les analyses de la morphologie des films de W-Cu avant et après gravure du Cu, nous ont montré que le vide entre les colonnes est devenu plus remarquable. La caractérisation de la tranche après polissage au FIB nous montre qu'une seule colonne composée de W et de Cu se développe en une structure latérale, mince et dense jusqu'à 100 nm. Ensuite, les colonnes de W deviennent plus grandes et les colonnes de cuivre deviennent granuleuses.

Les mesures de résistivité indiquent que le film de W-Cu attaqué est plus résistif que le film W-Cu brut lui-même moins conducteur que le film de W. Ces films montrent tous une évolution croissante de la résistivité en fonction de la pression. L'augmentation brusque de la résistivité du film de W-Cu à 415 K n'est plus observée après la gravure du cuivre. La résistivité des films W-Cu bruts et attaqués diminue en fonction de l'épaisseur et ceci, quelle que soit la pression.

L'anisotropie électrique augmente jusqu'à $A = 2,8 \pm 0,1$, dans le film W-Cu après gravure du cuivre. Elle est significativement plus élevée que celle du film mince de W ($A = 2,2 \pm 0,1$). L'anisotropie électrique de la microstructure des films W-Cu déposés à des basses pressions est améliorée après gravure du cuivre tandis qu'elle n'est pas améliorée pour les films déposés à des pressions élevées.

3. Modèle théorique utilisé

Dans l'objectif de comprendre expérimentalement et théoriquement le comportement électrique des films de W, W-Cu bruts et W-Cu attaqués, un modèle théorique a été utilisé. Ce modèle explique l'influence de la géométrie des colonnes sur la résistivité électrique des films. Ainsi, des mesures de la résistivité électrique ont été réalisées en tournant l'échantillon suivant son axe azimutal.

Le modèle de percolation [19] d'un réseau de résistances désordonnées peut être appliqué à la morphologie de la structure colonnaire. En effet, le milieu effectif utilisé dans le modèle de percolation consiste à remplacer le réseau de résistances aléatoires par un milieu moyen invariant dans lequel la conductance G_i des liaisons simule les propriétés électriques du milieu aléatoire. On suppose que les conductances des liaisons, G_i , décrivent le transport de charges tout au long de la colonne individuelle et que cette dernière est connectée à la colonne voisine avec la probabilité p_i qu'une charge (un électron dans notre cas) passe d'une colonne à une autre, où $i = \perp$ ou $//$ aux flux de particules (Fig. 5.11).

Par conséquent, en utilisant ce modèle, les propriétés électriques anisotropes des films de W et W-Cu avant et après gravure du Cu, sont décrites par quatre paramètres différents : $p_{//}$, p_{\perp} , $G_{//}$ et G_{\perp} . Les conductances G_i sont supposées être liées à la morphologie des colonnes individuelles :

On a alors :

$$G_i = k\sigma\pi \frac{s}{L_{\text{eff}}} \quad (5.1)$$

où σ est la conductivité électrique (S.m^{-1}) d'une colonne déterminée en utilisant la théorie de Fuchs-Sondheimer [20] et k un coefficient de correction. On considère que la section transversale « s » des colonnes des films déposés à basse pression est définie par $s = 4\pi \left(\frac{d_{\text{eff}}}{2}\right)^2$ (5.2) et celle des colonnes des films déposés à pression élevée est $s = \pi \left(\frac{d_{\text{eff}}}{2}\right)^2$ (5.3). d_{eff} et L_{eff} sont respectivement le diamètre effectif ($d_{//}$ et d_{\perp}) des colonnes et la longueur effective de conduction.

a) Les diamètres effectifs

Les diamètres effectifs sont les largeurs parallèles $d_{//}$ et perpendiculaires d_{\perp} mesurés et présentés dans les chapitres 3 et 4. Ces diamètres sont considérés comme les paramètres majeur influençant sur le transport des charges entre les colonnes. Le diamètre parallèle effectif $d_{//}$ est parallèle aux flux de particules. Il varie légèrement avec l'augmentation de l'épaisseur. Le diamètre perpendiculaire effectif d_{\perp} est perpendiculaire aux flux de particules. Il augmente avec l'épaisseur, diminue avec la pression et reste le même après gravure du cuivre.

b) La longueur effective

La longueur effective, L_{eff} , est définie comme la longueur moyenne d'une colonne individuelle où les charges se déplacent avant d'atteindre un nœud, c'est-à-dire une jonction entre les colonnes, dans la direction // ou \perp . L_{eff} n'est pas directement mesurable et a été calculée par la relation $L = \frac{e}{\cos(\beta)}$ (5.4) où e (nm) est l'épaisseur du film et β ($^\circ$) est l'angle des colonnes.

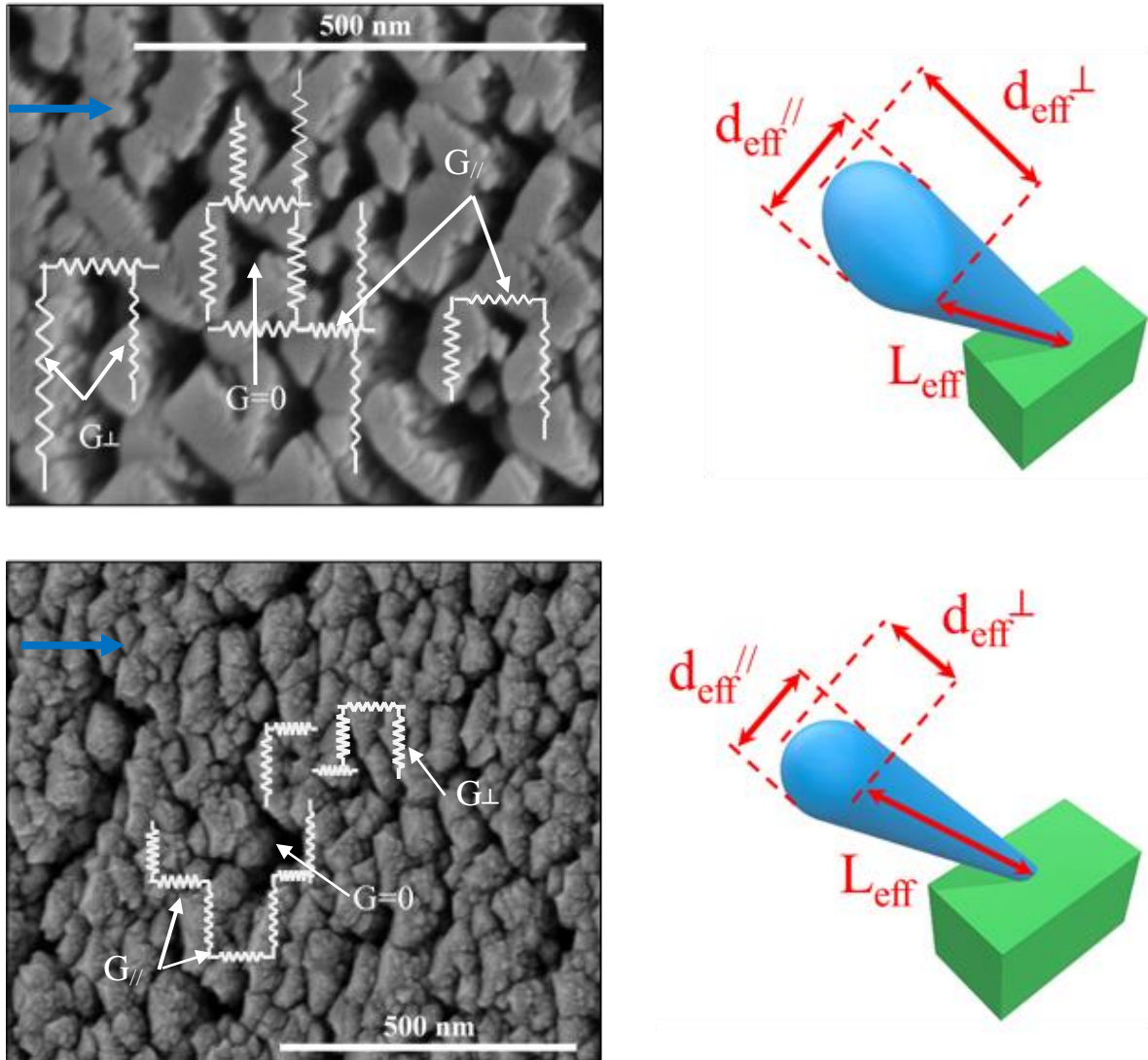


Figure 5.11. Représentation schématique de la variation des directions de conductance dans le film.

La méthode AB^2 de Bernasconi EMA [21–23] est une application de la théorie des milieux effectifs dans des milieux anisotropes [21]. Cette méthode a été utilisée pour calculer les résistivités des films de W, W-Cu avant et après gravure du Cu.

En utilisant la fonction de Dirac $\delta(u)$ avec $u = (\sigma - G_i)$ sur la probabilité de distribution des conductances, on obtient une conductance égale à G_i pour une probabilité p_i et une conductance G_i nulle pour une probabilité de $1-p_i$.

On a alors :

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta(\sigma - G_i) \rightarrow G_i = 0 \quad \text{si } p = (1 - p_i). \\ \delta(\sigma) \rightarrow G_i = G_i \quad \text{si } p = p_i \end{array} \right.$$

Ainsi, la distribution de probabilité des conductances G_i de liaison s'écrit :

$$p_i(\sigma) = p_i \delta(\sigma - G) + (1 - p_i) \delta(\sigma) \quad (5.3)$$

La répartition des colonnes dans des films de W, W-Cu bruts, W-Cu attaqués est considérée comme un milieu effectif où les colonnes sont reliées et il existe une conductance suivant les directions i .

En considérant que les films de W et W-Cu obtenus sont des milieux anisotropes, on utilise alors la solution produite par la méthode AB²-EMA qui est donnée par l'équation (5.5) [21], avec la distribution de probabilité qui est donnée par (5.3). Il en vient alors :

$$\sigma_{\perp} = G_{\perp} \cdot \frac{(p_{\perp} - \chi)}{(1 - \chi)} \quad (5.4)$$

$$\sigma_{//} = G_{//} \cdot \frac{p_{//}(1 - \chi)}{\chi} \quad (5.5)$$

où χ est solution de l'équation :

$$\tan\left(\pi \cdot \frac{\chi}{2}\right)^2 = \frac{\chi \cdot (p_{\perp} - \chi)}{(1 - \chi) \cdot [p_{//} - (1 - \chi)]} \quad (5.6)$$

La théorie de AB²EMA [20, 21] est obtenue d'après l'application du théorème des milieux effectifs à un réseau désordonné anisotrope. En revanche, il est important de noter que nous négligeons la résistance de contact entre les colonnes fines du début de la croissance (observées sur la tranche Fig. 5.7) ; ces connexions se produisant pendant la croissance de la nanostructure. Ainsi ces connexions doivent avoir des résistances minimales, puisque ces nanostructures individuelles croissent ensemble. $p_{//}$ et p_{\perp} sont principalement responsables de l'anisotropie de la conductivité, tandis que L_{eff} définit les limites supérieures et inférieures des conductivités calculées.

3.1. Le modèle théorique appliqué aux films

Afin d'étudier la variation de l'anisotropie de la résistivité électrique en fonction de l'angle azimutal des colonnes, des mesures de la résistivité électrique ont été réalisées. Ces mesures ont été effectuées à température ambiante sur des films de W et W-Cu avant et après gravure de cuivre. Les films étudiés possèdent la même épaisseur de 1000 nm et sont déposés à différentes pressions ($2,5 \cdot 10^{-4}$ et $15 \cdot 10^{-3}$ mbar). Ces échantillons ont été tournés selon différents angles azimutaux φ variant de 0° jusqu'à 180° . A chaque pas d'angle, la résistivité électrique a été mesurée dans la direction de l'angle φ (Fig. 5.12).

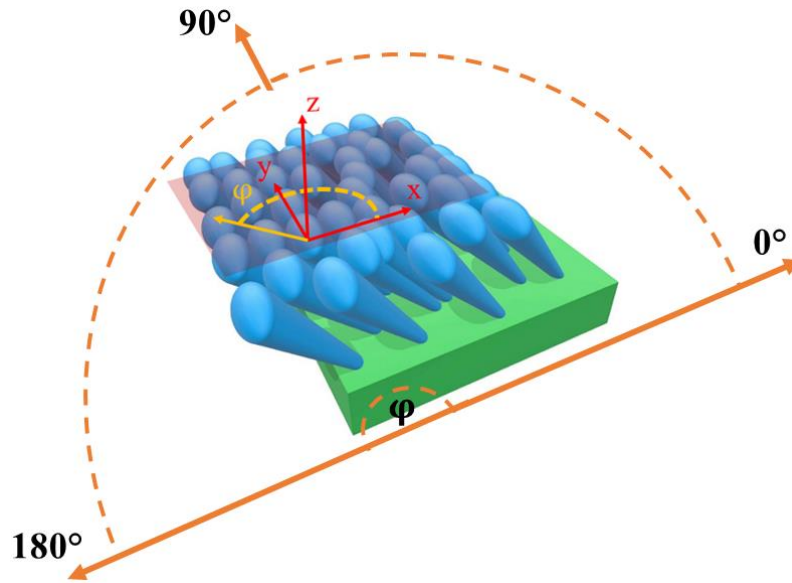


Figure 5.12.Représentation schématique expliquant les mesures de la résistivité en fonction de l'angle azimutal.

La variation de la résistivité électrique de ces films en fonction de l'angle azimutal est représentée dans la figure 5.13. La figure 5.13 a) présente les mesures de résistivité électrique des films de W seul. Pour la plus basse pression, la résistivité mesurée dans la direction parallèle aux flux de particules $\varphi = 0^\circ$ est $\rho_{//} = 4,96 \times 10^{-6} \Omega.m$. Celle perpendiculaire à la direction du flux ($\varphi = 90^\circ$) est $\rho_{\perp} = 3,07 \times 10^{-6} \Omega.m$. A pression élevée, on obtient $\rho_{//} = 6,78 \times 10^{-5} \Omega.m$ et $\rho_{\perp} = 4,42 \times 10^{-5} \Omega.m$, i.e. des films plus résistifs où la porosité à diverses échelles est à prendre en compte de même que le lien avec la phase β du W favorisée pour une pression élevée [24]. Ces résultats illustrent encore la gamme de résistivités produite et le caractère anisotrope des films de W, notamment pour les faibles pressions.

La figure 5.13 b) montre les mesures de résistivité électrique des films de W-Cu avant gravure du cuivre. Pour la pression 4×10^{-3} mbar, la résistivité mesurée dans la direction parallèle aux flux des particules est $\rho_{//} = 1,72 \times 10^{-5} \Omega.m$, tandis que celle perpendiculaire aux flux des particules est $\rho_{\perp} = 1,15 \times 10^{-5} \Omega.m$. Pour la pression la plus élevée, $\rho_{//} = 1,15 \times 10^{-5} \Omega.m$ et $\rho_{\perp} = 5,17 \times 10^{-5} \Omega.m$. Là encore, ces valeurs sont supérieures à celles des films déposés à basse pression ($2,5$ et 4×10^{-3} mbar). De plus, ces deux derniers films possèdent des résistivités électriques quasi équivalentes. Cela est lié au même type de microstructure observée pour ces deux séries déposées à basses pressions. Notons enfin que les écarts de résistivité entre basse et haute pression sont moindres par rapport aux films de W, du fait d'une contribution du Cu aux propriétés de conduction.

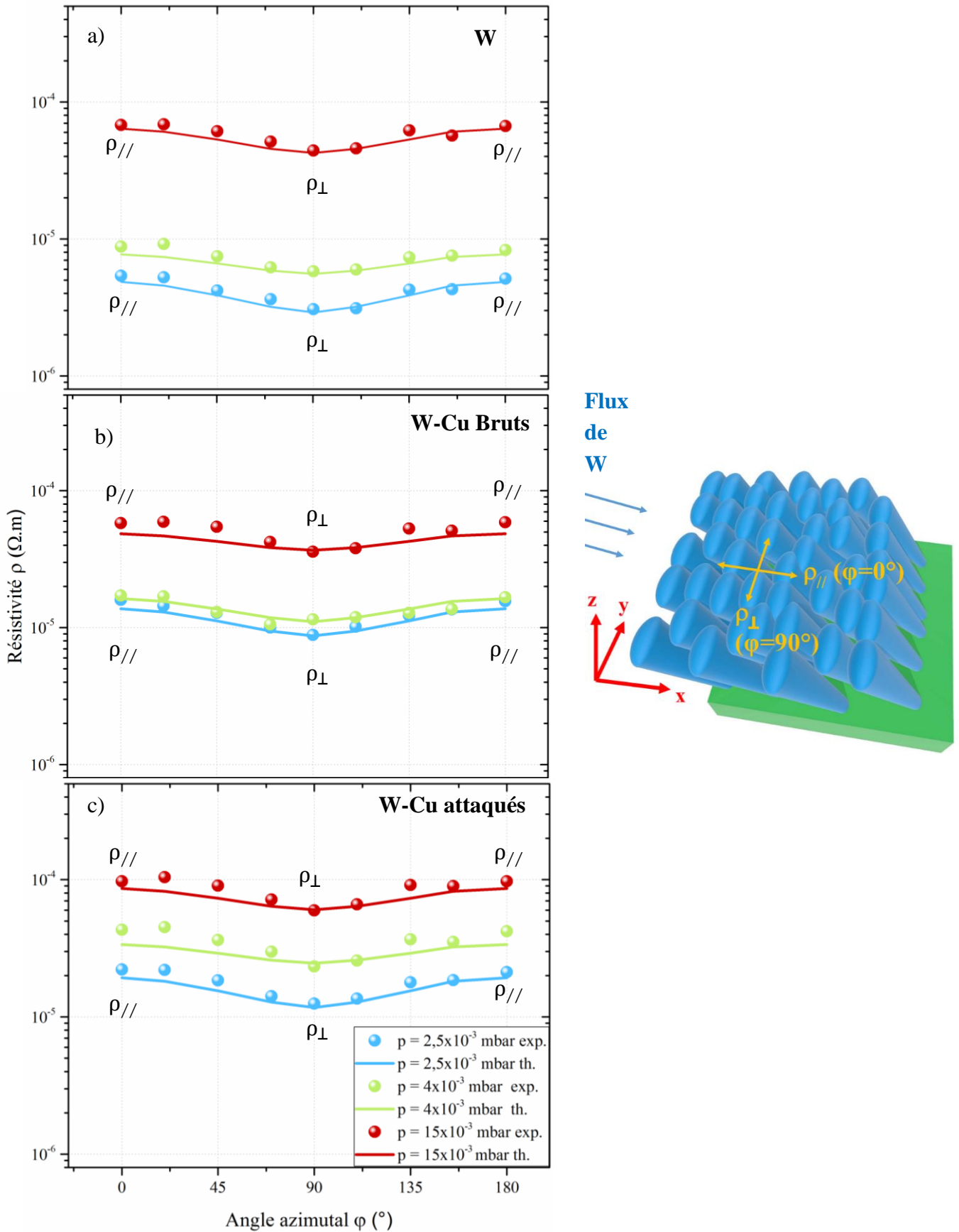


Figure 5.13. Variation de la résistivité électrique en fonction de l'angle azimutal φ pour a) les films de W, b) les films de W-Cu bruts et c) les films de W-Cu gravés. d) Représentation schématique indiquant les directions des résistivités électriques.

La figure 5.13 c) montre l'évolution de la résistivité électrique en fonction de l'angle azimutal des films de W-Cu après gravure du cuivre. Quelle que soit la pression, les valeurs de résistivité augmentent significativement après gravure. La résistivité des films déposés à $2,5 \times 10^{-3}$ mbar est relativement peu affectée par la gravure car elle diminue jusqu'à $2,21 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$ à $\varphi = 90^\circ$ pour revenir à $1,25 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$ pour $\varphi = 180^\circ$. Cet effet peu marqué de la gravure est à relier au caractère directionnel et majoritaire du flux de W par rapport à celui du cuivre, notamment à basse pression. En revanche, une augmentation de pression conduit à une résistivité plus élevée des films W-Cu gravés. Une pression élevée permet sans doute d'attaquer le cuivre dans certaines zones du film, notamment l'interface film/substrat.

En injectant la résistivité calculée d'après la théorie de AB²EMA dans un tenseur de rotation, on peut tracer l'évolution de la résistivité calculée en fonction de l'angle azimutal. Les résistivités calculées avec la théorie de AB²EMA montrent un accord relativement correct avec les valeurs expérimentales. En revanche, comme expliqué précédemment, la pression utilisée influence la structure des films et donc les propriétés de conduction électrique. Afin de trouver une corrélation entre les valeurs de la résistivités calculées et mesurées, des modifications des diamètres perpendiculaires et parallèles ont été effectuées. Les tableaux ci-dessous présentent les valeurs des diamètres parallèles et perpendiculaires pour les films de W, W-Cu bruts, et W-Cu attaqués.

W	$p = 2,5 \times 10^{-3}$ mbar				$p = 4 \times 10^{-3}$ mbar				$p = 15 \times 10^{-3}$ mbar			
	Exp.		Th.		Exp.		Th.		Exp.		Th.	
	$d_{//}$ (nm)	d_{\perp} (nm)	$d_{//}$ (nm)	d_{\perp} (nm)	$d_{//}$ (nm)	d_{\perp} (nm)	$d_{//}$ (nm)	d_{\perp} (nm)	$d_{//}$ (nm)	d_{\perp} (nm)	$d_{//}$ (nm)	d_{\perp} (nm)
	155	471	125	571	114	378	99	428	40	79	28	120

Tableau 5.1. Valeurs théoriques et expérimentales des diamètres perpendiculaires et parallèles des films de W déposés à pressions différentes.

W-Cu Bruts	$p = 2,5 \times 10^{-3}$ mbar				$p = 4 \times 10^{-3}$ mbar				$p = 15 \times 10^{-3}$ mbar			
	Exp.		Th.		Exp.		Th.		Exp.		Th.	
	$d_{//}$ (nm)	d_{\perp} (nm)	$d_{//}$ (nm)	d_{\perp} (nm)	$d_{//}$ (nm)	d_{\perp} (nm)	$d_{//}$ (nm)	d_{\perp} (nm)	$d_{//}$ (nm)	d_{\perp} (nm)	$d_{//}$ (nm)	d_{\perp} (nm)
	142	321	100	450	130	348	100	400	35	68	20	102

Tableau 5.2. Valeurs théoriques et expérimentales des diamètres perpendiculaires et parallèles des films de W-Cu bruts déposés à pressions différentes.

W-Cu Attaqués	$p = 2,5 \times 10^{-3}$ mbar				$p = 4 \times 10^{-3}$ mbar				$p = 15 \times 10^{-3}$ mbar			
	Exp.		Th.		Exp.		Th.		Exp.		Th.	
	$d_{//}$ (nm)	d_{\perp} (nm)	$d_{//}$ (nm)	d_{\perp} (nm)	$d_{//}$ (nm)	d_{\perp} (nm)	$d_{//}$ (nm)	d_{\perp} (nm)	$d_{//}$ (nm)	d_{\perp} (nm)	$d_{//}$ (nm)	d_{\perp} (nm)
	110	321	88	420	100	348	84	400	34	67	30	131

Tableau 5.3. Valeurs théoriques et expérimentales des diamètres perpendiculaires et parallèles des films de W-Cu attaqués déposés à pressions différentes.

Un écart est systématiquement obtenu entre les valeurs des diamètres calculées avec le modèle et celles mesurées. Dans le cas des films de W, les diamètres théoriques perpendiculaires chutent en fonction de la pression, ce qui est en accord avec les analyses obtenues par MEB. Cette même tendance est observée pour les films W-Cu bruts et gravés. De même, les diamètres théoriques parallèles et perpendiculaires sont du même ordre de grandeur à 2,5 et 4×10^{-3} mbar, ce qui est en accord avec les architectures similaires produites dans cette gamme de pressions.

De façon générale, le modèle corrobore les mesures expérimentales montrant que la résistivité des films diminue avec la longueur des colonnes ainsi qu'avec l'augmentation du diamètre perpendiculaire. Ces propriétés de transport sont liées à la connectivité croissante des diamètres perpendiculaires des colonnes, ce qui favorise des chemins de conduction pour les porteurs de charges. Ces résultats établissent ainsi que le modèle analytique AB²-EMA permet de décrire la conductivité électrique de films GLAD formés d'architectures colonnaires et fournit donc un outil utile de caractérisation structurale. Il est intéressant de noter que l'interface couche dense/substrat n'est pas prise en compte dans le modèle. L'utilisation de la théorie de la percolation permet aussi d'établir une relation simple entre les paramètres morphologiques et la porosité des films.

4. Conclusion

Tous les films W-Cu présentent un caractère métallique avec une résistivité électrique passant de 3×10^{-7} à 10^{-5} $\Omega \cdot m$. Ces valeurs sont étroitement liées à une architecture devenant plus poreuse lorsque le courant de la cible de W augmente. Un saut de résistivité à 400–420 K a été mesuré de manière surprenante et systématique pour les films riches en W. Il est attribué à l'oxydation significative de la phase métallique du cuivre en composés d'oxydes de cuivre plus résistants dans la structure colonnaire.

La résistivité électrique des films W-Cu varie de plus de 2 ordres de grandeur et est connectée au rapport des concentrations atomiques de W à Cu. Pour des rapports [W]/[Cu] supérieurs à 3, une structure colonnaire poreuse a été obtenue et le flux d'atomes de W est prédominant, conduisant à une résistivité des films quasi constante supérieure à 10^{-5} $\Omega \cdot m$. La résistivité des films est réduite pour des rapports [W]/[Cu] < 1, ce qui est corrélé à la densification de la structure et à la formation de films riches en Cu.

Une technique de gravure chimique par voie humide a été utilisée pour éliminer le cuivre et étudier l'influence de la structure inclinée poreuse sur la résistivité électrique du film en fonction de la température et sur l'anisotropie du film à température ambiante. L'imagerie MEB et la préparation FIB ont montré que les colonnes sont fines et homogènes jusqu'à une épaisseur de 100 nm. Avec l'augmentation de l'épaisseur, les colonnes deviennent plus larges et sont composées de W et de Cu. Le cuivre présent dans la zone la plus dense des 100 premiers nm de l'épaisseur (à l'interface film/substrat) est difficile à graver. Les films de W-Cu avant et après gravure présentent un comportement similaire à celui du métal, avec toutefois une variation notable des valeurs de résistivité électrique. La résistivité moyenne du film avant gravure augmente jusqu'à $1,66 \times 10^{-5}$ $\Omega \cdot m$ et atteint $4,28 \times 10^{-5}$ $\Omega \cdot m$ après gravure. Le film gravé conserve un comportement métallique et la variation

abrupte de la résistivité à 415 K disparaît. Les films attaqués présentent une anisotropie électrique $A = 2,8 \pm 0,1$. Cette anisotropie améliorée est attribuée à la structure poreuse encore plus marquée après gravure.

La méthode des milieux effectifs a été utilisée pour modéliser les propriétés électriques anisotropes déterminées expérimentalement des structures colonnaires des films de W et de W-Cu. Les résultats expérimentaux sont bien décrits par le modèle AB^2 -EMA, et on constate que la résistivité diminue avec la longueur des colonnes ainsi qu'avec l'augmentation de diamètre perpendiculaire. Ces propriétés de transport sont liées à la connectivité croissante des diamètres perpendiculaires des colonnes. Ces résultats établissent que le modèle analytique utilisé permet de décrire les conductivités des réseaux colonnaires et peut fournir un aperçu utile des caractéristiques structurales. L'utilisation de la théorie de percolation permet d'établir une relation entre les paramètres morphologiques, et la porosité ce qui peut conduire à déterminer d'autres propriétés physiques du système.

Références

- [1] D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005, CRC Press, FL, BOCA Raton, 2005.
- [2] A. Besnard, N. Martin, L. Carpentier, B. Gallas, A theoretical model for the electrical properties of chromium thin films sputter deposited at oblique incidence, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 44 (2011) 215301.
- [3] L. De Los Santos Valladares, D.H. Salinas, A.B. Dominguez, D.A. Najarro, S.I. Khondaker, T. Mitrelias, C.H.W. Barnes, J.A. Aguiar, Y. Majima, Crystallization and electrical resistivity of Cu_2O and CuO obtained by thermal oxidation of Cu thin films on SiO_2/Si substrates, *Thin Solid Films*, 520 (2012) 6368.
- [4] S. Kasap, P. Capper, Springer handbook of electronic and photonic materials, Springer International Publishing, UK, 2017.
- [5] G. Reiss, J. Vancea, H. Hoffmann, Grain-boundary resistance in polycrystalline metals, *Phys. Rev. Lett.*, 56 (1986) 2100.
- [6] V. Collado, N. Martin, P. Pedrosa, J.-Y. Rauch, M. Horakova, M.A.P. Yazdi, A. Billard, Temperature dependence of electrical resistivity in oxidized vanadium films grown by the GLAD technique, *Surf. Coat. Technol.*, 304 (2016) 476.
- [7] N. Radić, B. Gržeta, D. Gracin, T. Car, Preparation and structure of Cu-W thin films, *Thin Solid Films*, 228 (1993) 225.
- [8] W. Ding, H. He, B. Pan, Structural features and thermal properties of W/Cu compounds using tight-binding potential calculations, *J. Mater. Sci.*, 51 (2016) 5948.
- [9] I. Parsina, F. Baletto, Tailoring the structural motif of AgCo nanoalloys: Core/Shell versus Janus-like, *J. Phys. Chem. C.*, 114 (2010) 1504.
- [10] H. Vankranenburg, C. Lodder, Tailoring growth and local composition by oblique-incidence deposition: a review and new experimental data, *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, 11 (1994) 295.
- [11] V. Figueiredo, E. Elangovan, G. Gonçalves, P. Barquinha, L. Pereira, N. Franco, E. Alves, R. Martins, E. Fortunato, Effect of post-annealing on the properties of copper oxide thin films obtained from the oxidation of evaporated metallic copper, *Appl. Surf. Sci.*, 254 (2008) 3949.
- [12] M.M. Hawkeye, M.T. Taschuk, M.J. Brett, Glancing angle deposition of thin films: Engineering the nanoscale, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2014.
- [13] T. Raghu, R. Sundaresan, P. Ramakrishnan, T.R. Rama Mohan, Synthesis of nanocrystalline copper-tungsten alloys by mechanical alloying, *Mater. Sci. Eng. A.*, 304–306 (2001) 438.
- [14] N. Dhar, P. Chelvanathan, M. Zaman, K. Sopian, N. Amin, An investigation on structural and electrical properties of RF-sputtered molybdenum thin film deposited on different substrates, *Energy Procedia.*, 33 (2013) 186.
- [15] X. Sun, Z. Liu, H. Cao, Effects of film density on electrochromic tungsten oxide thin films deposited by reactive dc-pulsed magnetron sputtering, *J. Alloys Compd.*, 504 (2010) 418.

- [16] S. Sanzaro, E. Smecca, G. Mannino, C. Bongiorno, G. Pellegrino, F. Neri, G. Malandrino, M.R. Catalano, G.G. Condorelli, R. Iacobellis, L. De Marco, C. Spinella, A. La Magna, A. Alberti, Multi-scale-porosity TiO₂ scaffolds grown by innovative sputtering methods for high throughput hybrid photovoltaics, *Sci. Rep.*, 6 (2016) 15.
- [17] C.M. Zhou, H.F. Li, D. Gall, Multi-component nanostructure design by atomic shadowing, *Thin Solid Films*, 517 (2008) 1214.
- [18] F.T.N. Vüllers, R. Spolenak, Alpha- vs. beta-W nanocrystalline thin films: A comprehensive study of sputter parameters and resulting materials' properties, *Thin Solid Films*, 577 (2015) 26.
- [19] M. Sahimi, *Applications of percolation theory*, Taylor & Francis, Los Angeles, 1993.
- [20] R.G. Chambers, The Conductivity of thin wires in a magnetic field, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.*, 202 (1950) 378.
- [21] J. Bernasconi, Conduction in anisotropic disordered systems: Effective-medium theory, *Phys. Rev. B.*, 9 (1974) 4575.
- [22] S. Kirkpatrick, Percolation and Conduction, *Rev. Mod. Phys.*, 45 (1973) 574.
- [23] C. Song, G.K. Larsen, Y. Zhao, Anisotropic resistivity of tilted silver nanorod arrays: Experiments and modeling, *Appl. Phys. Lett.*, 102 (2013) 233101.
- [24] K.R. Khedir, G.K. Kannarpady, H. Ishihara, J. Woo, C. Ryerson, A.S. Biris, Morphology control of tungsten nanorods grown by glancing angle RF magnetron sputtering under variable argon pressure and flow rate, *Phys. Lett. A.*, 374 (2010) 4430–4437.

Conclusions et perspectives

Le cadre de cette thèse concerne l'élaboration et l'investigation des propriétés de transport de charges dans les milieux micro-et nano-structurés sous forme de films minces. De tels systèmes ont été développés en utilisant la technique GLAD. La structuration de ce genre de revêtements architecturés permet en effet d'étudier un grand nombre de leurs propriétés physiques.

L'objectif principal de cette thèse était d'étudier les propriétés de conduction dans des films minces nano-structurés à base de W et de W-Cu, et d'améliorer ces propriétés en gravant le cuivre. Nous avons tout d'abord étudié la croissance de ces films minces pour différents paramètres expérimentaux. Ces derniers jouent un rôle fondamental sur la morphologie, la microstructure et la résistivité électrique des films minces de W et de W-Cu. Ainsi, l'influence de la variation de l'intensité du courant des deux cibles, de l'épaisseur des films, et de la pression de pulvérisation ont été étudiées ainsi que le rôle d'un écran entre les deux cibles. L'étude de ces paramètres a montré qu'en augmentant le courant de la cible de W ou de Cu, le flux des particules de la cible la plus intense l'emporte sur l'autre flux provenant de la seconde cible. Les concentrations en W et en Cu dépendent de la position du substrat et sont facilement ajustées en jouant sur les courants des cibles. Des structures colonnaires inclinées de type « Janus » ont été obtenues pour la plupart des films de W-Cu, à l'exception des courants de cible de Cu les plus élevés, où les colonnes inclinées n'étaient pas clairement définies. En analysant la variation de la pression de pulvérisation, on a observé que ce paramètre a un effet sur la morphologie et sur l'angle des colonnes des films de W et de W-Cu, qui devient quasi normal à la surface du substrat pour les pressions les plus élevées. De plus, l'augmentation de la pression de travail provoque un changement de l'évolution structurale de la phase α -W(110) jusqu'à la phase β -W(200), voire un mélange des deux phases.

L'étude des films minces de W et de W-Cu pour différentes épaisseurs nous a permis de comprendre l'évolution de leur croissance et de leur microstructure. Avec l'augmentation de l'épaisseur, une microstructure asymétrique est observée sur le sommet des colonnes. L'influence de ces paramètres expérimentaux sur la morphologie a été mise en évidence avec des mesures de résistivité électrique. Cette dernière a augmenté de plus de 2 ordres de grandeur et est étroitement liée au rapport des concentrations atomiques [W]/[Cu], mais surtout à la microstructure des films et à la porosité inter- et intra-colonnaire.

Une technique de gravure chimique par voie humide a été utilisée pour éliminer le cuivre et améliorer la porosité de la structure. Il a été montré que le film W-Cu gravé conserve un comportement métallique et la variation surprenante de la résistivité à 415 K avant gravure du cuivre s'annule. Une amélioration de l'anisotropie électrique des films de W-Cu a été obtenue. Cet effet a été attribué à l'augmentation de la porosité des films de W-Cu après la gravure chimique humide du cuivre.

Dans l'objectif final de mieux comprendre le comportement électrique particulier des films inclinés, un modèle théorique a été utilisé. Ce modèle explique l'influence de la géométrie des colonnes sur la résistivité électrique des films. Ces derniers possèdent une architecture anisotrope qui est met en évidence le transport de charges à travers la structure colonnaire. Ainsi, en tournant l'échantillon suivant son axe azimutal, il a été montré que la résistivité dans l'axe perpendiculaire au flux est maximale, mais diminue significativement selon l'axe parallèle au flux des particules. Cela corrobore le fait qu'une conductivité optimale est produite dans l'axe perpendiculaire au flux de particules.

Dans un premier temps, ces études peuvent se poursuivre par l'amélioration de la technique de mesure de la résistivité en fonction de l'angle azimutal dans le but d'obtenir un plus grand nombre de résultats expérimentaux. Des améliorations peuvent aussi être apportées au modèle en utilisant une méthode plus rigoureuse pour la description des conductances des colonnes individuelles et, en incluant la dispersion des porteurs aux joints de grains et en incluant les résistances de contact inter- et intra-colonnaires.

A l'issue de cette thèse, des architectures originales ont été élaborées par la technique GLAD. Des films ont été préparés en variant les paramètres qui influent sur la morphologie de la structure colonnaire, notamment la pression de travail et les intensités de courant des cibles de W et Cu. La figure 1 présente des images MEB de ces échantillons. La figure 1 a) montre la structure d'un film déposé en variant la pression durant la phase de dépôt de $2,5 \times 10^{-3}$ jusqu'à 15×10^{-3} mbar avec des intensités de courant de cibles fixées à $I_W = 140$ mA et $I_{Cu} = 40$ mA. L'image b) montre la structure d'un film de W-Cu déposé en variant en même temps la pression et les courants des cibles.

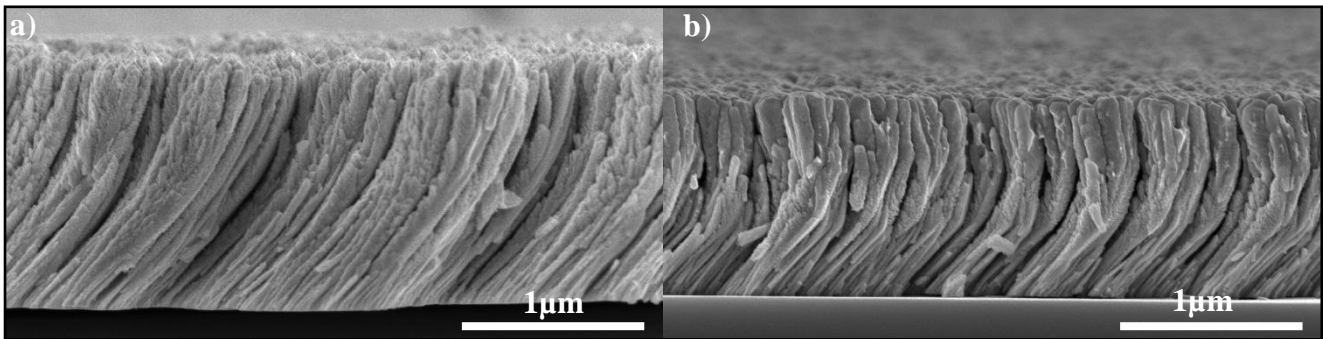


Figure 1 Films minces de W-Cu architecturés a) déposé à pression croissante et b) déposé à différentes pressions et différentes intensités du courant pour les deux cibles.

Ces films de W-Cu montrent clairement que des gradients et anisotropies supplémentaires de microstructure et donc de propriétés physiques ou encore physico-chimiques peuvent être produits

à travers l'épaisseur des films, en jouant de façon simple sur les paramètres basiques que sont la pression et le courant des cibles.

Ces nouvelles architectures ouvrent ainsi la voie vers des comportements optiques, des variations de composition, ou encore une répartition cristallographique ajustable. Il sera alors intéressant de développer d'autres types d'architectures en 3D afin d'étendre encore plus le panel de propriétés. Ces genres d'architectures originales peuvent aussi être obtenus en orientant le porte-substrat à une vitesse élevée ou encore en le tournant périodiquement. Elles peuvent aussi être développées en variant la température (Mukherjee *et al.*, Appl. Phys., 2009). En outre, la modification de la géométrie du système permet aussi d'obtenir des structures inédites avec de nouvelles caractéristiques. Cette modification peut être réalisée par la variation de la distance entre les cibles et le porte-substrat. Elle peut aussi être effectuée via le changement de la position des cibles de tungstène et de cuivre. De plus, il sera intéressant de placer un collimateur aux alentours du substrat afin d'améliorer le contrôle de la distribution angulaire du flux de particules incidentes, et récolter essentiellement les particules balistiques. Son effet sera alors de filtrer le flux de particules incidentes, en interceptant celles dont l'angle d'incidence Θ est trop faible ou trop élevé.

Les résultats de cette thèse constituent des informations fondamentales sur la structure finale des films architecturés à base de W-Cu. Ils sont aussi utiles pour effectuer l'analogie avec d'autres matériaux ayant des caractéristiques semblables. Le tungstène peut ainsi être remplacé par le molybdène, le cuivre par l'argent ou par un autre matériau de masse atomique proche de celle du cuivre. Le choix du molybdène est motivé le fait qu'il produit par pulvérisation GLAD, des colonnes encore mieux définies que le tungstène, allongées avec un élargissement perpendiculaire au flux de particules. Cette architecture anisotrope des colonnes devrait donc conduire à des propriétés physiques et électriques encore plus intéressantes en termes d'anisotropie. De plus, la présence de la phase β -W (200) dans les films de W-Cu et l'augmentation de la porosité de ces films après gravure du Cu, leur donnent une sensibilité à l'oxydation plus importante. Aussi, l'injection de l'oxygène durant le dépôt permettrait de favoriser encore plus la phase β -W (200). De tels films apparaissent alors comme des candidats intéressants pour des applications comme capteurs de gaz.

Notons enfin que la dispersion des ondes élastiques à la surface des films de W a été mesurée et comparée avec celle des films d'au (El Beainou *et al.*, Appl. Surf. Sci., 2019). La caractérisation a été réalisée avec une plateforme pompe-sonde qui permet de mettre en évidence une anisotropie de la propagation des ondes élastiques de surface. Ces résultats sont cohérents avec les anisotropies électriques étudiées au cours de cette thèse. Il serait alors intéressant de comparer ces résultats électriques et acoustiques à d'autres comportements optiques, thermiques, ou encore mécaniques pour *in fine*, une intégration des films GLAD dans des microsystèmes.

Titre : Relations structure – propriétés de conduction dans des films W-Cu nano-structurés

Mots clés : films minces, conduction électrique, croissance, pulvérisation cathodique, anisotropie

Résumé : Des films minces de W et de W-Cu ont été déposés par co-pulvérisation GLAD à partir de deux cibles opposées de W et Cu. Chaque cible a été focalisée sur le centre du substrat avec un angle d'inclinaison $\alpha = 80^\circ$. Plusieurs séries d'échantillons ont été réalisées en faisant varier différents paramètres expérimentaux : la pression de travail, l'épaisseur des films ainsi que les intensités du courant des cibles. La nature des films préparés et leurs propriétés ont été étudiées pour comprendre les corrélations entre les caractéristiques structurales et les comportements électriques des films. Les paramètres expérimentaux jouent un rôle fondamental sur la forme des colonnes, leur angle de croissance, et sur la composition élémentaire des films colonnaires de W-Cu. Une variation systématique de ces paramètres a permis de relier certaines caractéristiques morphologiques et structurales aux propriétés de transport électronique dans ces films colonnaires. Le cuivre a été dissout chimiquement afin d'obtenir une structure plus poreuse, ceci dans l'objectif d'améliorer l'anisotropie électrique. Parallèlement à cette approche expérimentale, un modèle théorique a été développé pour comprendre les propriétés de conduction dans les films en tenant compte de la géométrie anisotrope des colonnes. Ce modèle a été appliqué aux films de W et W-Cu bruts et gravés.

Title: Correlation between structure and electrical conductivity in nanostructured W-Cu thin films

Keywords: Thin films, Electrical Conductivity, Growth, Sputtering, Anisotropy

Abstract: W and W-Cu thin films were deposited by the GLAD co-sputtering technique from two opposite targets: W and Cu. Each target was focused on the center of the substrate with a tilt angle of $\alpha = 80^\circ$. Several series were prepared changing some experimental parameters: the sputtering pressure, the film's thickness as well as the target currents. The nature of as-deposited films and their morphological properties were studied in order to understand the correlations between some structural characteristics and electrical behaviors of these structured films. The experimental parameters play a key-role on the shape of the columns, their angle of inclination, and the elemental composition of these W-Cu films. The influence of these parameters on the films morphology was demonstrated and related to the electronic transport properties in these columnar films. The copper was chemically etched in order to obtain a more porous structure, with the aim of improving the electrical anisotropy. A theoretical model was also developed in order to understand the electrical conductivity mechanism in these columnar films taking into account the anisotropic structure of the columns. This model was applied to W, as-deposited W-Cu and etched W-Cu films.