



HAL
open science

Effets cinétique et chimique lors des premiers stades de croissance de films minces métalliques : compréhension multi-échelle par une approche expérimentale et modélisation numérique

Clarisse Furgeaud

► To cite this version:

Clarisse Furgeaud. Effets cinétique et chimique lors des premiers stades de croissance de films minces métalliques : compréhension multi-échelle par une approche expérimentale et modélisation numérique. Matériaux. Université de Poitiers, 2019. Français. NNT : 2019POIT2298 . tel-02500682

HAL Id: tel-02500682

<https://theses.hal.science/tel-02500682>

Submitted on 6 Mar 2020

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.



THÈSE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées

École Doctorale : SIMME

Domaine de recherche : Milieux Denses, Matériaux et Composants

Présentée par

Clarisse FURGEAUD

**Effets cinétique et chimique lors des premiers stades de
croissance de films minces métalliques : compréhension
multi-échelle par une approche expérimentale et
modélisation numérique**

Directeurs de thèse : **Grégory ABADIAS**, **Anny MICHEL** et **Cédric
MASTAIL**

Soutenue le 22 novembre 2019

JURY

David BABONNEAU	Directeur de recherche, CNRS, Université de Poitiers	<i>Président</i>
Anne HEMERYCK	Chargée de recherche, LAAS, Toulouse	<i>Rapporteur</i>
Pierre MÜLLER	Professeur, CINaM, Université Aix-Marseille	<i>Rapporteur</i>
Grégory ABADIAS	Professeur, Université de Poitiers	<i>Examineur</i>
Bärbel KRAUSE	Chercheur, Karlsruhe Institute of Technology, Allemagne	<i>Examinatrice</i>
Cédric MASTAIL	Maître de conférences, Université de Poitiers	<i>Examineur</i>
Anny MICHEL	Maître de conférences, Université de Poitiers	<i>Examinatrice</i>
Stéphane LUCAS	Professeur, Université de Namur, Belgique	<i>Examineur</i>

Table des Matières

Liste des abréviations et des variables	1
Introduction générale	5
I État de l'art	9
I.1 La croissance des films minces métalliques : mécanismes mis en jeu et évolution des contraintes	12
I.1.1 Différents modes de croissance, éléments de faible et de forte mobilité	13
I.1.2 Diagramme de zones : prédiction microstructurale et limitation . . .	15
I.1.3 Contraintes et premiers stades : une interdépendance profitable à la compréhension des mécanismes de croissance	16
I.1.3.1 Pré-requis sur le suivi des contraintes	17
I.1.3.2 Éléments de forte mobilité, mode de croissance type VW et contrainte associée	19
I.1.3.3 Éléments de faible mobilité, mode de croissance 2D et contrainte associée	26
I.1.3.4 Classement haute/faible mobilité et rôle de l'énergie déposée	29
I.2 De la compréhension à la nanostructuration : piloter la taille des grains, la cristallinité et la contrainte résiduelle des films	33
I.2.1 Importance de la cinétique de croissance et de la relaxation	33
I.2.1.1 Vitesse de dépôt, microstructure et contrainte associée . .	33
I.2.1.2 Phénomène de relaxation : comprendre et manipuler les propriétés des films	36

I.2.2	Pulvérisation magnétron et dépôt d'énergie : une voie supplémentaire à la nanostructuration des films minces	40
I.2.3	Modèles et mécanismes de génération de contrainte : bilan	43
I.2.4	Effet d'alliage, d'interface et de ségrégation : la réactivité chimique des éléments au service de la nanostructuration des films minces	46
I.3	Une compréhension multi-échelle : outils numériques de l'échelle atomique à l'échelle microscopique	50
I.3.1	Dynamique moléculaire : avantages et limitations	51
I.3.2	Code Monte Carlo cinétique : principe et application à la croissance des films minces	54
I.3.2.1	Principe du Monte Carlo cinétique	54
I.3.2.2	Codes existants : avantages et limitations	56
I.4	Conclusion	60
II	Méthodes expérimentales	63
II.1	Suivi de la croissance <i>in situ</i> et en temps réel : couplage de différents outils de diagnostic	65
II.1.1	Mesure de courbure et suivi des contraintes	65
II.1.2	Spectroscopie de réflectivité différentielle de la surface (SDRS), propriétés optiques et morphologiques	68
II.1.3	Mesure de résistivité électrique et épaisseur caractéristique	73
II.1.4	Diffraction et réflectivité des rayons X utilisant le rayonnement synchrotron : évolution structurale et morphologique	76
II.2	Caractérisations morphologiques et microstructurales <i>ex situ</i> des films minces	78
II.2.1	Diffraction et réflectométrie des rayons X	78
II.2.2	Analyse par microscopie électronique en transmission (MET)	79
II.2.2.1	Préparation des échantillons	79
II.2.2.2	Imagerie et diffraction	80
II.2.3	Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)	82
III	Développement d'un code Monte Carlo cinétique (kMC) : vers une modélisation au plus proche de la pulvérisation magnétron	85
III.1	Algorithmie et ligne temporelle	88
III.2	Définition d'un réseau rigide cubique faces centrées et de ses sites interstitiels	91
III.3	Génération d'un flux d'atomes de Cu réaliste et transport jusqu'au substrat	95
III.3.1	Flux d'atomes incidents	95
III.3.2	Mécanisme "arrivée d'atomes"	99
III.4	Modèle de diffusion utilisé et mécanismes additionnels	103

III.5	Énergie cinétique et dépôt d'énergie : être au plus près des spécificités de la pulvérisation magnétron	105
III.5.1	Mécanisme de diffusion athermique	108
III.5.2	Pulvérisation d'atomes en surface et subsurface	110
III.5.3	Création d'interstitiels	112
III.6	Module pour le calcul de contrainte	112
III.7	Export de données et visualisation	115
III.8	Résultats préliminaires	115
IV	Cinétique de croissance du Cu, interdépendance entre vitesse de dépôt, énergie déposée et mécanismes de croissance	121
IV.1	Description de la croissance typique du Cu	124
IV.1.1	Couplage de mesures <i>in situ</i> et d'observations microscopiques : dynamique de croissance du Cu	124
IV.1.2	Discussion de la croissance Volmer Weber du Cu : une croissance typique d'un élément de forte mobilité	128
IV.2	Vitesse de dépôt et premiers stades de croissance : une influence contestable	130
IV.3	Interdépendance complexe entre vitesse de dépôt, propriétés microstructurales et contraintes intrinsèques	134
IV.3.1	Évolution non monotone de la contrainte stationnaire avec la vitesse de dépôt	134
IV.3.2	Dépendance de la microstructure à la vitesse de dépôt	136
IV.3.3	Mécanismes de croissance et cinétique : scénarii possibles	142
IV.3.4	Cinétique de croissance et développement des contraintes par simulation kMC : mécanisme de diffusion dans les joints de grains	145
IV.3.4.1	Morphologie de croissance	146
IV.3.4.2	Évolution des contraintes	149
IV.4	Influence du dépôt d'énergie : corrélation microstructure et contrainte	155
IV.4.1	Approche expérimentale : HiPIMS vs DCMS et tension de polarisation	155
IV.4.2	Simulation kMC et mécanisme de dépôt d'énergie : influence de la distribution énergétique du flux incident	160
IV.4.2.1	Morphologie obtenue à énergie fixe	161
IV.4.2.2	Discussion et pertinence de l'absence de distribution énergétique	163
V	Effet d'alliage et d'interface : contrôler les morphologies de croissance	171
V.1	Mise en évidence de l'influence de la nature du substrat : exemple du Cu	174
V.2	Nature de la sous couche et contrôle des premiers stades de croissance : étude comparative Cu et Ag.	176
V.2.1	Objectifs de l'étude	176

V.2.2	Caractérisation microstructurale <i>ex situ</i> des films d'Ag et de Cu . . .	177
V.2.3	Premiers stades de croissance des systèmes Cu/ <i>a</i> -Ge et Ag/ <i>a</i> -Ge, comparaison aux systèmes Cu/SiO _x et Ag/SiO _x	182
V.2.3.1	Caractérisation STEM et suivi <i>in situ</i>	182
V.2.3.2	Discussion des résultats sur les premiers stades de croissance	191
V.2.4	Effet d'interface et régime post-continuité	197
V.2.5	Conclusions	199
V.3	Effet d'alliage dans le système Cu _{1-x} Ge _x , des premiers stades de croissance à la microstructure	200
V.3.1	Procédure de croissance	200
V.3.2	Caractérisation <i>in situ</i> et <i>ex situ</i> de la croissance de films Cu _{1-x} Ge _x .	200
V.3.3	Discussion générale	207
V.3.3.1	Influence de la quantité de Ge sur la microstructure des films	207
V.3.3.2	Influence de la quantité de Ge sur la contrainte des films .	208
VI	Premiers stades de croissance d'un métal de faible mobilité, le W	213
VI.1	Introduction et problématique	215
VI.2	Premiers stades de croissance du W, couplage MOSS et DRX	218
VI.2.1	Mise en évidence d'une compétition de phase W _α / W _β	218
VI.2.2	Suivi <i>in situ</i> et en temps réel de la croissance de W sur <i>a</i> -Si	221
VI.3	Étude de la stabilité de la phase W _α	227
VI.3.1	Co-dépôts W _{1-x} Si _x , phase cristallisée et contrainte résiduelle	227
VI.3.1.1	Phénomène de cristallisation des différents alliages W _{1-x} Si _x	227
VI.3.1.2	Microstructure des films W _{1-x} Si _x	230
VI.3.1.3	Évolution des contraintes en fonction de la teneur en Si . . .	231
VI.3.1.4	Conclusion	234
VI.3.2	Effet balistique sur la croissance du W	234
VI.4	Conclusion	239
	Conclusion générale et perspectives	241
A	Analyse complémentaire lors de la croissance de W/<i>a</i>-Si	249
A.1	Reproductibilité des bi-couches W/ <i>a</i> -Si	249
A.2	Indépendance de la croissance du W et de la vitesse de dépôt	250
	Références bibliographiques	252

Liste des abréviations

AFM	Atomic Force Microscopy : microscopie à force atomique
a-X	Couche d'un élément X de nature amorphe
Bias	Tension de polarisation
CC	Cubique centré
CFC	Cubique faces centrées
C-T-C	Compression-Tension-Compression
DC	Courant continu
DCMS	Direct Current Magnetron Sputtering : pulvérisation magnétron courant continu
DFT	Density Functional Theory : théorie de la fonctionnelle de la densité
DM/MD	Dynamique moléculaire/Molecular Dynamic
dN_{GB}/dt	Flux d'atomes ayant diffusé dans le joint de grains
$dN_{GB(tot)}/dt$	Flux total d'atomes ayant diffusé dans le joint de grains
DRX	Diffraction des rayons X
EBSD	Electron BackScattered Diffraction : Diffraction des électrons rétrodiffusés
E	Module d'Young
EELS	Electronic Energy Loss Spectroscopy : spectroscopie de perte d'énergie des électrons
Δf	Contrainte de surface
F/w	Force par unité de longueur
FWHM	Full Width at Half Maximum : largeur à mi-hauteur
GLAD	GLancing Angle Deposition : dépôt en incidence oblique
(HA)ADF	(High Angular) Annular Dark Field : Champ sombre annulaire (aux grands angles)
h_c	Épaisseur de continuité
h_{cryst}	Épaisseur de cristallisation
h_f	Épaisseur déposée
HiPIMS	High Power Impulse Magnetron Sputtering : pulvérisation magnétron pulsée
h_p	Épaisseur de percolation
HRTEM	High-Resolution Transmission Electron Microscopy : MET haute résolution
IPF	Inverse Pole Figure : figure de pôle inversée
kMC	kinetic Monte Carlo : Monte Carlo cinétique
LSPR	Localized Surface Plasmon Resonance : résonance de plasmons de surface localisés
MET	Microscopie électronique en transmission

ML	Monocouche
MOSS	Multiple beam Optical Stress Sensor : appareillage permettant le suivi de contrainte <i>in situ</i> et en temps réel en cours de croissance
N_{GB}	Nombre d'atomes ayant diffusé dans le joint de grains
$N_{GB(in)}$	Nombre d'atomes présents dans le joint de grains
$N_{GB(out)}$	Nombre d'atomes ayant diffusé en surface depuis le joint de grains
NN	Nearest Neighbors : premiers voisins
NNN	Next Nearest Neighbors : seconds voisins
PVD	Physical Vapor Deposition : dépôt physique en phase vapeur
R	Vitesse de dépôt
RF	Générateur radiofréquence
$R.h_f$	Résistance \times épaisseur déposée
SAED	Selected Area Electronic Diffraction : diffraction électronique d'une zone sélectionnée
SDRS	Surface Differential Reflectivity Spectroscopy : spectroscopie de réflectivité différentielle de la surface
SixS	Surfaces interfaces x-ray Scattering : diffraction X des surfaces et interfaces
STEM	Scanning Transmission Electronic Microscopy : MET à balayage
T_h	Température homologue
T_M	Température de fusion
T_s	Température du substrat
VW	Volmer-Weber
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy : Spectrométrie photoélectronique X
XRR	Réflectivité des rayons X
$\Delta R/R_0$	Réflectivité différentielle
γ_X	Énergie de surface de l'élément X
λ	Longueur d'onde
ρ_X	Densité du matériau X
$\overline{\sigma_f}$	Contrainte moyenne
σ_i	Contrainte instantanée ou incrémentale
σ_{ss}	Contrainte moyenne dans le régime stationnaire
Ω	Volume atomique
P	Pression

Introduction générale

À ce jour, les films minces métalliques constituent un large champ d'investigation en science de la matière, que ce soit en recherche académique ou bien industrielle. L'explosion de la quantité de composants 2D dans notre quotidien en est une preuve irréfutable. En effet, ces films minces présentent des propriétés très variées et se trouvent être des composants phares dans beaucoup de domaines d'application : microélectronique, optoélectronique, spintronique, aéronautique, secteur médical, énergie renouvelable, *etc.* En quelques mots, ils sont devenus incontournables de par les excellentes propriétés que leur confère leur dimensionnalité (dans ce cas, leur faible épaisseur). En effet, il n'est pas rare qu'un film mince possède de meilleures propriétés physiques que son homologue massif.

Les propriétés de ces films, qu'elles soient de type électrique, optique, catalytique, magnétique, *etc.* sont strictement corrélées à la microstructure de ces derniers. Les industriels et la recherche académique s'attardent alors sur un nouveau champ d'investigation : le contrôle et la modulation complète des propriétés microstructurales des films (phase et orientation cristalline, taille des grains, densité, rugosité, défauts, *etc.*). Cette maîtrise aura alors pour objectif une optimisation des propriétés physiques du film mince selon sa fonction pré-définie. Il est important de noter que l'ensemble des caractéristiques du film sont pré-déterminées par le mode de croissance développé et donc par les mécanismes élémentaires prenant place en surface et en volume lors de celle-ci.

Le contrôle de la microstructure et de la morphologie des films va donc passer par une optimisation des processus d'élaboration du film, ce qui nécessite une compréhension fine et détaillée de la technique de fabrication utilisée. Parmi les techniques PVD (Physical

Vapor Deposition) les plus employées sont : l'évaporation thermique et la pulvérisation cathodique. Ces deux techniques se basent sur la génération d'un flux, composé d'espèces en phase gazeuse de l'élément constituant le film mince, venant se condenser sur un substrat à revêtir. La différence non négligeable entre les deux techniques est la distribution énergétique et angulaire des espèces en phase gazeuse. On s'intéressera plus particulièrement dans ce manuscrit à la pulvérisation magnétron, technique reconnue pour la formation de films minces relativement compacts. Cette technique met en jeu des espèces énergétiques en cours de croissance de par le processus de génération de flux, rendant d'autant plus complexe la compréhension des processus de croissance.

La présence de ces espèces énergétiques et la densification des films mènent à une problématique très répandue dans la communauté des films minces : le contrôle de la contrainte résiduelle. En effet, les défauts générés en cours de croissance et les processus liés au mode de croissance adopté par le film peuvent générer des contraintes impressionnantes au sein du film pouvant atteindre l'ordre de plusieurs GPa. Ces contraintes résiduelles, conséquences directes des paramètres de dépôt utilisés, peuvent drastiquement réduire la durée de vie du film par des mécanismes de délamination, gonflement, cloquage, fissuration, *etc.* Ceci n'est pas réellement souhaitable en termes d'économie et d'écologie. Cependant, la contrainte développée peut-être également source de nouvelles propriétés bénéfiques pour les films : croissance de grains, changement de texture, magnétoélasticité. Ainsi, tout est une question de maîtriser le niveau de contrainte.

La manipulation de la microstructure et de la morphologie des films va donc passer par une optimisation des paramètres de dépôt permettant d'obtenir le film mince aux propriétés désirées et aux contraintes résiduelles maîtrisées. Afin de choisir au mieux ces paramètres (pression, vitesse de dépôt, température, *etc.*), connaître la corrélation entre les paramètres de dépôt et leur influence sur les processus prenant place en cours de croissance est indispensable.

L'utilisation d'outils de diagnostics *in situ* et en temps réel lors de l'élaboration des films permet un suivi précis et détaillé des mécanismes prenant place en cours de croissance. En effet, ces techniques présentent une excellente sensibilité à l'échelle sub-nanométrique. Parmi ces mesures on peut citer : mesure de contrainte, de résistivité, de réflectivité, de diffraction des rayons X, d'ellipsométrie, *etc.* Différentes mesures, qui, couplées ensemble, permettent d'obtenir un historique complet de la dynamique de croissance du film.

Le mesure de courbure donnant accès à la contrainte générée en cours de croissance, a déjà prouvé sa pertinence lors d'une précédente étude réalisée au sein de l'équipe lors de la thèse de A. Fillon [1]. Son utilisation a permis une étude complète des systèmes $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ et a fourni des informations pertinentes sur la relation existante entre la dynamique de croissance et les propriétés physiques des films. Dans un second temps, le couplage de cette technique à un dispositif de résistivité [2] a ouvert la voie à un champ d'étude plus large : l'influence de la mobilité des espèces en surface sur la dynamique de croissance. Ce couplage ainsi qu'une caractérisation *ex situ* précise a permis de lever des verrous scientifiques existants sur les différents stades caractéristiques des modes de croissance 3D (forte mobilité) et 2D (faible mobilité). Cependant, l'approche expérimentale permet difficilement l'identification des mécanismes atomistiques prenant place en surface pendant la croissance. Les outils numériques sont alors une aide précieuse pour compléter ces études, tels que les codes de dynamique moléculaire (DM) et de Monte Carlo cinétique (kMC) permettant des simulations depuis l'échelle atomique jusqu'à l'échelle (nano-)micrométrique.

Ainsi le couplage modélisation et suivi *in situ* constitue une approche multi-échelle originale qui sera utilisée tout au long de ce manuscrit. Les phénomènes de croissance ainsi que les différents stades caractéristiques du mode adopté, et ce quel que soit le matériau déposé, pourront être identifiés. En effet, la mesure de courbure, permettant un suivi des contraintes, identifie certains mécanismes typiques de croissance (formation d'îlots, coalescence, continuité, *etc.*). La mesure de résistivité quant à elle, par la détection d'un chemin de conduction, indique un autre stade particulier de croissance : la percolation. On note également que cette mesure expérimentale est sensible au changement de phase cristalline pouvant survenir en cours de croissance. La réflectivité et la diffraction des rayons X viennent compléter ce dernier point par une identification des phases en présence, de la texture et de la rugosité de surface. Cette dernière propriété des films minces est également examinée par réflectivité optique. Enfin, une simulation kMC, modélisant des systèmes depuis les premiers atomes déposés vers une structure micrométrique, fournit un diagnostic des mécanismes élémentaires prenant place à l'échelle atomique en cours de croissance.

Le chapitre I donnera les concepts fondamentaux de la croissance des films minces et fera état des travaux phares et ayant inspiré les études présentées par la suite. La méthodologie mise en place tout au long de ce manuscrit sera détaillée au chapitre II pour la partie expérimentale et en chapitre III pour la partie modélisation numérique. L'accent sera mis sur le couplage *in situ* et sur le développement d'un code de Monte

Carlo cinétique spécifiquement adapté au cas de croissance par pulvérisation magnétron.

La dynamique de croissance d'un métal de forte mobilité, le Cu, sera exposée dans le Chapitre IV, depuis les premiers stades de croissance jusqu'au stade post-continuité. L'influence de la cinétique de croissance sera investiguée par un contrôle des paramètres de dépôt que sont la vitesse de dépôt et l'énergie des espèces. L'interdépendance entre cinétique de croissance, microstructure et contrainte développée sera mise en exergue par le biais de mesures *in situ* et de simulations kMC.

Une nouvelle voie de contrôle des propriétés des films minces métalliques, s'appuyant sur des effets d'alliage et d'interface, fera l'objet du chapitre V. Les effets chimiques seront étudiés comparativement dans les systèmes Cu/Ge (co-dépôt et effet d'interface) et Ag/Ge (effet d'interface). L'influence sur les mécanismes de croissance et les microstructures de l'énergie d'interface, de la réactivité chimique et de la ségrégation du Ge sera exposée.

Enfin, le chapitre VI présentera les différents processus de croissance d'un métal de faible mobilité, le W, sur Si amorphe. La compétition de phase entre W_α (phase d'équilibre, CC) et W_β (A15) ainsi que le contrôle du phénomène de cristallisation seront les problématiques de ce chapitre. À cet égard, une approche originale, couplant la mesure de courbure et la diffraction des rayons X sous faisceau synchrotron a été mise en œuvre.

Chapitre I

État de l'art

Sommaire

I.1	La croissance des films minces métalliques : mécanismes mis en jeu et évolution des contraintes	12
I.1.1	Différents modes de croissance, éléments de faible et de forte mobilité	13
I.1.2	Diagramme de zones : prédiction microstructurale et limitation	15
I.1.3	Contraintes et premiers stades : une interdépendance profitable à la compréhension des mécanismes de croissance	16
I.1.3.1	Pré-requis sur le suivi des contraintes	17
I.1.3.2	Éléments de forte mobilité, mode de croissance type VW et contrainte associée	19
I.1.3.3	Éléments de faible mobilité, mode de croissance 2D et contrainte associée	26
I.1.3.4	Classement haute/faible mobilité et rôle de l'énergie déposée	29
I.2	De la compréhension à la nanostructuration : piloter la taille des grains, la cristallinité et la contrainte résiduelle des films	33
I.2.1	Importance de la cinétique de croissance et de la relaxation . .	33
I.2.1.1	Vitesse de dépôt, microstructure et contrainte associée	33
I.2.1.2	Phénomène de relaxation : comprendre et manipuler les propriétés des films	36
I.2.2	Pulvérisation magnétron et dépôt d'énergie : une voie supplémentaire à la nanostructuration des films minces	40
I.2.3	Modèles et mécanismes de génération de contrainte : bilan . . .	43
I.2.4	Effet d'alliage, d'interface et de ségrégation : la réactivité chimique des éléments au service de la nanostructuration des films minces	46
I.3	Une compréhension multi-échelle : outils numériques de l'échelle atomique à l'échelle microscopique	50
I.3.1	Dynamique moléculaire : avantages et limitations	51
I.3.2	Code Monte Carlo cinétique : principe et application à la croissance des films minces	54
I.3.2.1	Principe du Monte Carlo cinétique	54
I.3.2.2	Codes existants : avantages et limitations	56

I.4 Conclusion	60
---------------------------------	-----------

On exposera dans ce chapitre un bref état de l'art des connaissances acquises ces dernières années sur la croissance des films minces métalliques et le développement des contraintes. La croissance de ces films et la corrélation avec leurs propriétés microstructurales ont été largement étudiées. Si certains mécanismes sont bien connus, d'autres restent sujets à controverse. Le but de ce chapitre n'est pas de dresser un état de l'art exhaustif mais de donner au lecteur les bases nécessaires à la bonne compréhension et discussion des résultats obtenus dans le cadre de cette thèse.

I.1 La croissance des films minces métalliques : mécanismes mis en jeu et évolution des contraintes

Dans le cas de la croissance de films minces par dépôt en phase vapeur (PVD, physical vapor deposition), le principe d'élaboration d'un film mince est relativement simple [3]. Le dépôt du film mince est constitué de trois grandes étapes : i) formation d'une vapeur d'atomes à partir d'un massif du matériau à faire croître (la source), ii) transport de la vapeur dans l'enceinte et iii) condensation de cette vapeur sur le substrat à revêtir. La génération d'un gaz d'atomes du matériau à déposer peut se réaliser de diverses façons (évaporation, pulvérisation par faisceaux d'ions, pulvérisation magnétron, *etc.*) et dans ce cas les mécanismes atomistiques au niveau de la source menant à l'obtention du gaz vont différer d'une technique à l'autre. La condensation du film métallique sur le substrat, quant à elle, fera intervenir des mécanismes élémentaires communs pour l'ensemble des techniques de dépôt (voir figure I.1).

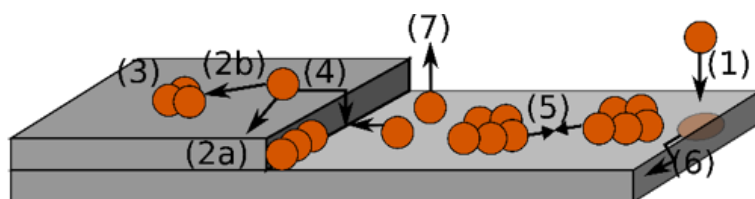


Figure. I.1 – Schéma descriptif des différents mécanismes physiques pouvant avoir lieu lors de la condensation d'un flux d'atomes sur une surface solide.

On peut citer :

- l'adsorption des atomes en surface (1)
- la migration en surface (2a) et la diffusion vers les bords d'îlots (2b)

I.1 La croissance des films minces métalliques : mécanismes mis en jeu et évolution des contraintes

- la nucléation d'îlots (3)
- la diffusion vers les bords de marche (4)
- la coalescence d'îlots (5)
- l'incorporation d'atomes en subsurface (6)
- désorption des atomes de surface (7)

On précise tout de même que le mécanisme (6) est un mécanisme qui peut se produire dans le cas de flux énergétiques tels que ceux générés lors de la pulvérisation magnétron.

Les mécanismes prenant place au cours de la croissance vont alors dépendre de trois principaux facteurs : paramètres de dépôt, interactions film-substrat et mobilité de l'élément déposé. Selon les conditions de dépôt choisies et selon le type de matériau constituant le film, le mode de croissance peut être complètement différent.

I.1.1 Différents modes de croissance, éléments de faible et de forte mobilité

De manière simple et assez générale, on peut différencier trois modes de croissance bien distincts en utilisant dans un premier temps le critère de Bauer [4]. Nous verrons par la suite que la prédiction du mode de croissance nécessite plus de finesse et de connaissance du système.

Le critère de Bauer est une approche purement thermodynamique qui prédit le mode de croissance d'un film mince en tenant compte uniquement des interactions film-substrat. Ainsi, par une comparaison simple des énergies de surface du film (γ_f), du substrat (γ_s) et de l'interface (γ_i) mises en jeu, on peut prédire différents modes de croissance selon les critères suivants :



Figure. I.2 – Schéma de la croissance en îlots jusqu'à la coalescence dans le cas où $\gamma_i + \gamma_f > \gamma_s$.

- $\gamma_i + \gamma_f > \gamma_s$: d'un point de vue thermodynamique, il est plus favorable de maximiser les surfaces libres du substrat et du film au détriment d'interactions film-substrat. La croissance adoptée est alors en îlots, appelée croissance 3D ou encore Volmer-Weber (VW). Il en résulte en début de croissance une nucléation

importante d'îlots isolés sur le substrat, qui vont par la suite grossir puis coalescer pour former un film continu (figure I.2).



Figure. I.3 – Schéma de la croissance couche par couche dans le cas où $\gamma_i + \gamma_f < \gamma_s$.

- $\gamma_i + \gamma_f < \gamma_s$: cette fois-ci, il est plus favorable thermodynamiquement de maximiser les interactions film-substrat en minimisant les surfaces libres de ce dernier. Le film va alors mouiller la surface, la croissance sera ainsi couche par couche selon un mode 2D aussi appelé Frank-Van Der Merwe (figure I.3).



Figure. I.4 – Schéma de la croissance de type Stranski-Krastanov dans le cas où $\gamma_i + \gamma_f \simeq \gamma_s$

- $\gamma_i + \gamma_f \simeq \gamma_s$: dans ce cas intermédiaire, le système adoptera un mode de croissance mixte. En effet, le matériau à déposer va tout d'abord mouiller la surface (impose donc un coefficient de mouillage ϕ négatif en début de croissance) jusqu'à l'obtention d'une monocouche continue puis une croissance en îlots apparaîtra. Ce troisième mode est un mode de transition 2D-3D qui a pour nom le mode Stranski-Krastanov (figure I.4).

Cette description des modes de croissance n'a de sens que dans le cas de systèmes à l'équilibre thermodynamique, sans interdiffusion à l'interface, pour des substrats exempts de défauts de surface et en négligeant toute influence de la cristallographie du substrat (on ne tient pas compte des relations d'épitaxie possibles). Or, dans la majorité des cas, les dépôts PVD ont lieu hors équilibre thermodynamique sur des substrats présentant des défauts à la surface (lacune, atomes/molécules adsorbés, présence de marches et d'îlots, *etc.*). De plus, il est connu que les paramètres de dépôt peuvent modifier les mécanismes de croissance voire même, dans certains cas, changer complètement le mode adopté par le système. Parmi ces paramètres de dépôt nous pouvons citer : la pression dans l'enceinte et la tension de polarisation¹ (modifient l'énergie des espèces), la vitesse de dépôt, la température du substrat (modifie la mobilité des espèces en surface).

1. Tension appliquée au substrat, également appelée bias, permettant d'accélérer les espèces ionisées dans la chambre jusqu'au substrat.

I.1.2 Diagramme de zones : prédiction microstructurale et limitation

Si l'ensemble de ces facteurs jouent un rôle important sur le mode de croissance adopté, l'impact en est tout aussi important sur les microstructures développées. En effet, les propriétés microstructurales et morphologiques sont étroitement corrélées au mode de croissance adopté. Cependant, l'interdépendance de ces facteurs rend difficile une prédiction parfaite des propriétés des films selon les systèmes étudiés. A cet égard, Anders généralise dans un diagramme de zones les différents types de microstructure développés en fonction de T^* , température généralisée, correspondant au ratio des températures $T_h = \frac{T_s}{T_f}$ (avec T_s la température du substrat, T_f la température de fusion du métal et T_h ratio sans unité communément appelé température homologue), ajustée d'un facteur correctif prenant en compte l'énergie potentielle des atomes arrivant en surface, et de E^* , traduisant les déplacements et l'échauffement thermique causés par l'énergie cinétique des particules [5]. Ses travaux sont basés sur différents diagrammes de zones déjà proposés auparavant par Movchan et Demchishin [6], Barna et Adamikn [7], Thornton [8], Messier [9] Mausbach [10] et Mahieu [11] (liste non exhaustive).

Ce diagramme de zones (figure I.5) met en évidence différents domaines :

- Zone 1 : Cette zone correspond à des températures homologues faibles et/ou des dépôts de faible énergie. Ainsi les mécanismes de diffusion en surface et en volume sont absents ou alors très peu activés. Ceci engendre un taux de nucléation élevé menant à des films amorphes, mal cristallisés, poreux et nanocolonnaires avec une forte densité de défauts en volume (dislocations, joints de grains sous denses). La limite de cette zone est définie par des conditions de dépôt (énergie et/ou T_h) activant uniquement les mécanismes de diffusion de surface et permettant ainsi la croissance de films colonnaires denses et facettés en surface.
- Zone T : Les mécanismes de diffusion en surface et intra-grains sont activés. Les films sont denses et souvent facettés. Les joints de grains sont denses cette fois-ci. Les colonnes présentent alors une forme de "V" avec des grains plus larges à la surface qu'à l'interface avec le substrat.
- Zone 2 : Les mécanismes de diffusion en volume sont activés à leur tour. Les joints de grains deviennent alors mobiles. Les grains sont colonnaires et de taille homogène. La taille latérale des grains augmente avec l'augmentation de la température. Le film obtenu est alors texturé, la croissance des plans denses étant largement favorisée.

- Zone 3 : S'ajoute à la diffusion de surface et de volume l'annihilation des défauts aux surfaces et aux joints de grains. Des phénomènes de ségrégation peuvent également apparaître. Les grains obtenus sont alors équiaxes et de taille plus importante que dans les zones précédentes.

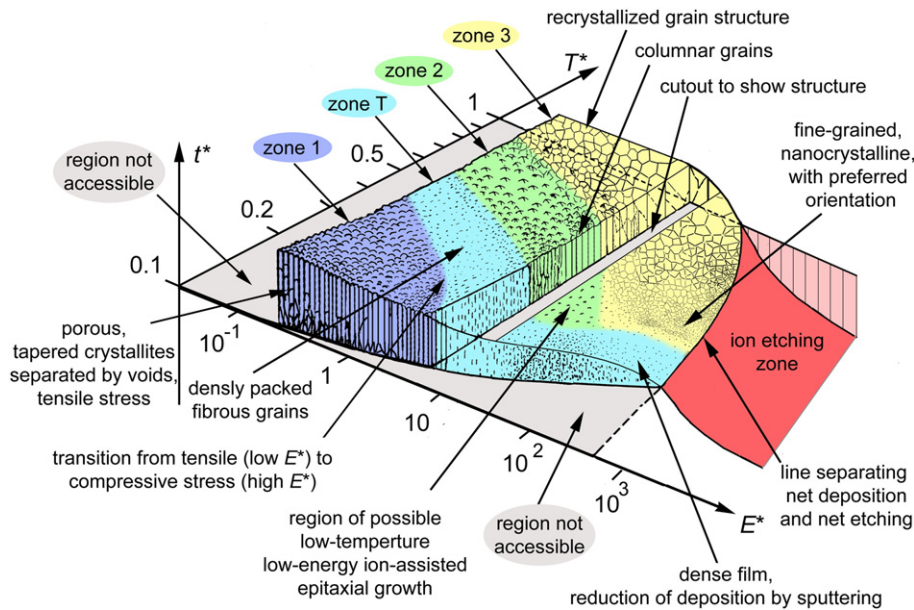


Figure. I.5 – Diagramme de structure proposé par Anders prenant en compte l'énergie et la température homologuée généralisée du dépôt [5].

Si cette représentation permet dans un premier temps d'appréhender la corrélation entre les paramètres de dépôt et la microstructure/morphologie obtenue, elle n'en reste pas moins incomplète. En effet, les microstructures développées en cours de croissance vont également dépendre : des interactions film/substrat (à noter que le diagramme d'Anders ne tient pas compte du critère de Bauer), la vitesse de dépôt, les propriétés du flux (distribution angulaire et énergétique), *etc.* Dans le cas particulier de la pulvérisation magnétron, il est bon de noter que l'utilisation de différentes décharges électriques pour générer le plasma va également être un facteur pilotant les propriétés microstructurales : DC (Direct Current = courant continu), RF (Radiofréquence), HiPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering = Pulvérisation magnétron impulsionnelle à forte puissance).

I.1.3 Contraintes et premiers stades : une interdépendance profitable à la compréhension des mécanismes de croissance

L'interdépendance entre les différents paramètres de dépôt et la corrélation avec les propriétés microstructurales va permettre de développer des films minces possédant des propriétés macroscopiques différentes selon les paramètres de dépôt utilisés. Parmi ces

I.1 La croissance des films minces métalliques : mécanismes mis en jeu et évolution des contraintes

propriétés nous pouvons citer : conductivité électrique, réponse optique (transmission, réflectance, absorption), propriétés mécaniques ou magnétiques, *etc.*

La contrainte résiduelle des films emmagasinée lors de la croissance est un exemple de propriétés mécaniques impactées par les paramètres de dépôt utilisés. Au cours du dépôt, l'ensemble des événements se produisant à la surface et en volume vont générer des contraintes induisant en fin de croissance des films sous tension ou bien sous compression. L'origine du développement des contraintes résiduelles a été largement étudiée ces dernières décennies, du fait des conséquences dramatiques qu'elles engendrent sur les composants constitués de films minces métalliques, comme pour leur utilisation en microélectronique par exemple. En effet, cette contrainte résiduelle peut parfois atteindre plusieurs GPa, menant à la détérioration des revêtements par des phénomènes de délamination, gonflement, *etc.* réduisant ainsi considérablement la durée de vie des dispositifs [12–14].

L'évolution des contraintes en cours de croissance et post croissance est relativement complexe, ce qui rend la prédiction des contraintes résiduelles très difficile. Cependant, ces contraintes sont la conséquence directe des mécanismes de croissance se produisant en surface et en volume. Chaque mécanisme engendre alors une contrainte qui lui est propre. Ainsi, un suivi des contraintes en temps réel et *in situ* permet d'identifier certains mécanismes typiques des modes de croissance exposés auparavant. Dans le cas particulier de la croissance 3D, nous verrons également comment le suivi de l'évolution de résistivité des films minces va permettre une meilleure compréhension des différents premiers stades de croissance.

I.1.3.1 Pré-requis sur le suivi des contraintes

Le suivi des contraintes en cours de croissance donne accès à différentes informations pertinentes sur la dynamique de croissance des films minces métalliques de faible et haute mobilité. Nous détaillerons ici la mesure de deux types de contrainte : la contrainte instantanée, σ_i , et moyenne $\bar{\sigma}_f$.

Un exemple de mesure de contrainte lors de la croissance d'un film métallique de haute mobilité sur substrat de Si oxydé est montré figure I.6. Le suivi de la force par unité de longueur donne accès directement à la contrainte moyenne $\bar{\sigma}_f$ (pente de la droite passant par 0 et par le point considéré) et à la contrainte instantanée σ_i (dérivée de la courbe F/w en un point) comme montré sur le schéma I.6. σ_i représente la contrainte générée par

les mécanismes de croissance qui ont lieu dans le film à l'instant t en considérant que les couches précédemment déposées n'évoluent plus et $\bar{\sigma}_f$ représente la contrainte moyenne dans le film. Quatre exemples distincts sont montrés et numérotés. Ces exemples ont pour but de montrer que les contraintes moyenne et instantanée peuvent être de signe opposé et permettent ainsi d'obtenir des informations pertinentes sur l'historique des mécanismes de croissance mais aussi sur ceux qui s'établissent à l'instant t (à l'épaisseur déposée h_f).

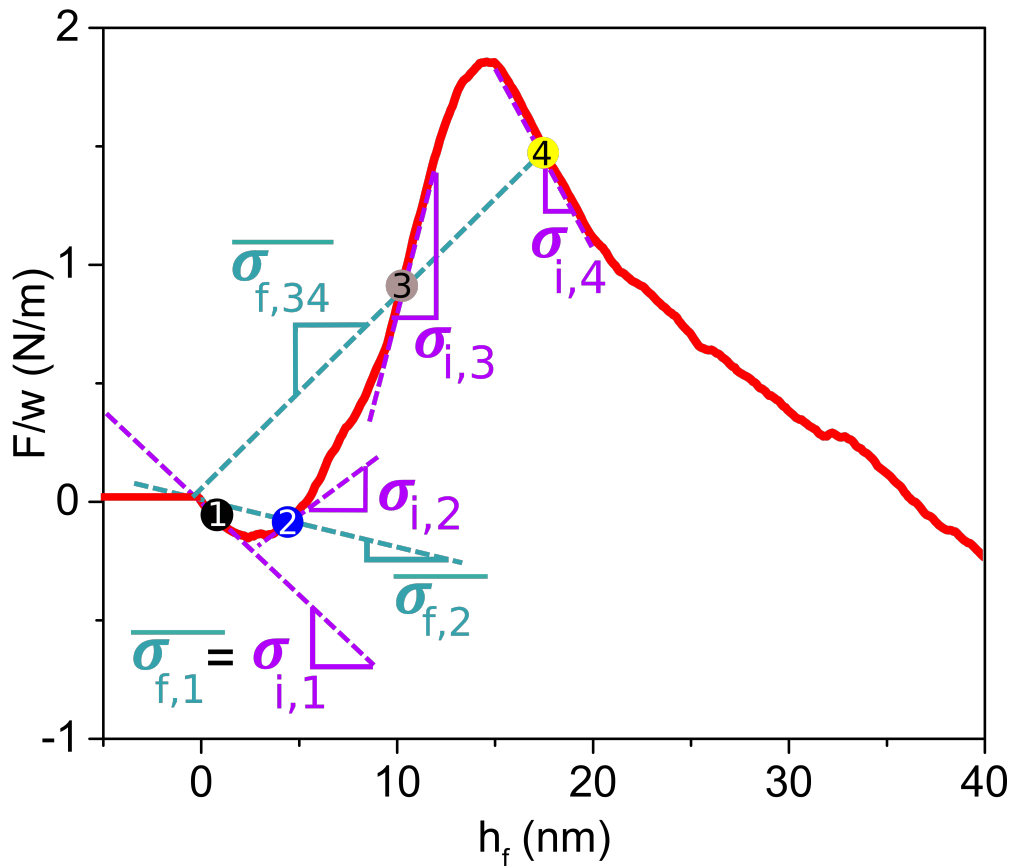


Figure. I.6 – Courbe de force par unité de longueur, F/w , en fonction de l'épaisseur du film déposé, h_f , pour une croissance typique d'un métal développant un mode de croissance VW. Les numéros 1, 2, 3 et 4 représentent les points pour lesquels les contraintes instantanées σ_i (violet) et moyennes $\bar{\sigma}_f$ (vert) ont été tracées.

Les mécanismes de croissance responsables de ce comportement en contrainte seront détaillés et expliqués dans la partie suivante. À l'instant t_1 du point 1, on voit que les contraintes instantanée et moyenne sont toutes deux négatives. Cela atteste d'un bilan de contrainte majoritairement en compression et que le mécanisme prenant place à l'instant t_1 génère lui aussi des contraintes en compression. Au point 2, la contrainte moyenne est toujours en compression, mais celle instantanée est devenue positive attestant que le mécanisme actuel génère de la tension tandis qu'au point 3 la contrainte instantanée et la

I.1 La croissance des films minces métalliques : mécanismes mis en jeu et évolution des contraintes

contrainte moyenne sont en tension. Ainsi, plusieurs combinaisons tension/compression pour σ_i et $\bar{\sigma}_f$ sont possibles. Dans le cas où la contrainte instantanée n'évolue pas avec l'épaisseur déposée, on parlera de régime stationnaire. Ainsi, l'analyse de ces deux types de contrainte permet à l'utilisateur de connaître l'historique détaillée de la genèse des contraintes en cours de croissance du film.

I.1.3.2 Éléments de forte mobilité, mode de croissance type VW et contrainte associée

Dans le cas d'une croissance VW, généralement adoptée par les éléments de fortes mobilités ($T_h > 0,2$) ayant une faible interaction avec le substrat, la croissance est constituée de trois grands stades présentant des comportements en contrainte et en résistivité très différents. Le suivi de la contrainte et de la résistivité *in situ* et en temps réel est ici illustré dans le cas de deux métaux archétypes, Ag et Pd (figure I.7) [2, 15]. Pour ces deux métaux, on observe un comportement Compression-Tension-Compression (C-T-C) de la contrainte en cours de dépôt, typique des croissances de type VW.

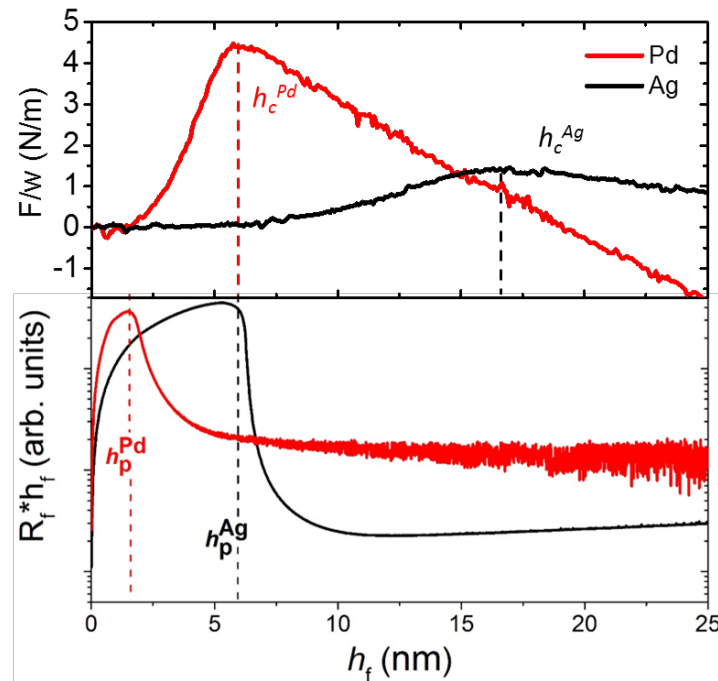


Figure. I.7 – Suivi *in situ* et en temps réel de la contrainte et de la résistivité lors de la croissance de films Ag et Pd sur une surface de SiO_x [2, 15].

En effet, la croissance des films minces débute tout d'abord par la formation d'îlots discontinus en surface, stade que l'on nomme étape de **nucléation**. En considérant

que l'îlot est de forme sphérique et de rayon r , on considère que l'îlot subit une contrainte comparable à celle de la surpression de Laplace-Young dans les liquides. Cette surpression ΔP s'exprime par la relation $\Delta P = 2\frac{f}{r}$ où f est la contrainte de surface ("surface stress"). Cette surpression implique une contraction du paramètre de maille à l'intérieur de l'îlot générant par la suite une contrainte de compression en surface. Ce phénomène a été largement étudié et expliqué par de précédents auteurs dans différents types de matériaux (Au [16], Ag et Cu [17]) développant une croissance 3D.

Ces îlots vont par la suite croître avec l'apport de matière et ainsi amorcer une deuxième étape : celle de la **coalescence**. Les grains commencent à entrer en contact et former ainsi les premiers joints de grains. Les auteurs ayant étudié ce phénomène s'accordent à associer la formation du joint de grains, par un mécanisme de déformation élastique, à une contrainte de tension [18–21]. Il n'existe pas de modèle unique pour le moment qui permet de quantifier avec exactitude la contrainte de tension développée au cours de cette étape de coalescence. L'ensemble des modèles converge tout de même sur la dépendance de cette contrainte, (σ_T), avec la taille des îlots selon :

$$\sigma_T \propto -\frac{\Delta\gamma}{L} \quad (\text{I.1})$$

où L est la taille latérale des îlots et $\Delta\gamma = \gamma_{GB} - 2\gamma_s$ correspond au gain d'énergie lorsque deux surfaces libres fusionnent pour former un joint de grain. Avec γ_{GB} qui correspond à l'énergie d'un joint de grains et γ_s l'énergie d'une surface libre d'un îlot.

Lorsque suffisamment d'îlots ont coalescé, un chemin de conduction est alors créé en surface, on nomme ce stade **percolation**. Ceci va alors se traduire par une chute importante de la résistivité du film, comme observée sur la figure I.7 lors de la croissance de l'Ag et du Pd pour des épaisseurs de 2 et 6 nm respectivement. La mesure de la résistivité permet donc de déterminer avec précision l'épaisseur caractéristique de percolation, notée h_p .

Lorsque l'ensemble des îlots ont coalescé et que la continuité du film est atteinte, d'autres mécanismes de diffusion vont alors devenir prépondérants et générer des contraintes de compression mais aussi de tension. Généralement, la somme de ces différentes contraintes mène à une contrainte instantanée et moyenne en compression (σ_i et $\bar{\sigma}_f < 0$) dans le régime post-continuité (troisième stade).

Ainsi l'évolution des contraintes selon un comportement C-T-C implique la formation d'un pic de tension sur les courbes de suivi de contrainte, à une épaisseur caractéristique, notée h_c . Cette épaisseur caractéristique peut être associée à l'épaisseur de **continuité**

I.1 La croissance des films minces métalliques : mécanismes mis en jeu et évolution des contraintes

des films, fait mis en exergue dans une étude de Abadias *et al.* par un couplage de mesure de courbure MOSS (Multiple beam Optical Stress Sensor) et Spectroscopie de Réflectivité Différentielle de la Surface (SDRS) [22].

Après la continuité du film, un mécanisme largement étudié puis modélisé par Chason *et al.* [23,24], est le mécanisme de diffusion des adatoms dans les joints de grains. Dans le cas des éléments de forte mobilité, les atomes possèdent des longueurs de diffusion suffisamment grandes pour diffuser en surface puis dans les joints de grains au niveau de la “jonction triple” comme schématisé sur la figure I.8.

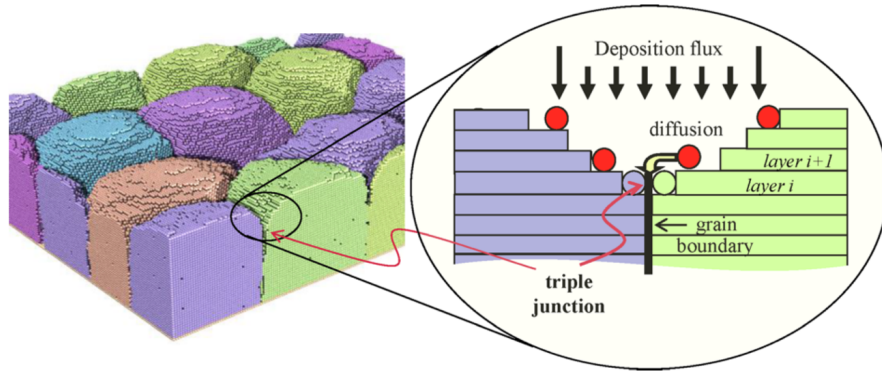


Figure. I.8 – Schéma de la diffusion des atomes en surface vers le joint de grains au niveau de la “jonction triple” [23].

Ils proposent un modèle cinétique où la contrainte totale générée est la somme d’une contribution en compression, σ_c et une en tension, σ_T . Tout d’abord considérons que la contrainte totale est générée par la formation des joints de grains et par la diffusion d’atomes au sein de ces mêmes joints de grains, ils expriment alors :

$$\sigma_i = \sigma_T - M_f \frac{N_i a}{L} \quad (\text{I.2})$$

où σ_i la contrainte instantanée, σ_T est la contrainte de tension générée par la formation des joints de grains, M_f le module biaxial du film, L la taille latérale des grains, N_i le nombre d’atomes ayant diffusé dans le joint de grains et a le paramètre de maille. La force motrice de cette diffusion est la différence de potentiel chimique en surface, μ_s , et celle dans la “jonction triple”, μ_{jt} . On considère que le potentiel chimique en surface en cours de dépôt est supérieur de celui d’équilibre d’une quantité $\delta\mu_s$. Le potentiel chimique de la “jonction triple” est également modifié par la contrainte instantanée, σ_i , et le volume atomique Ω . Ils expriment alors la différence de potentiel chimique entre la surface et la jonction triple, $\Delta\mu$:

$$\Delta\mu = \mu_s - \mu_{jt} = \delta\mu_s + \sigma_i\Omega \quad (I.3)$$

Cette différence de potentiel chimique va donc mener à une diffusion des atomes dans le joint de grains, on peut exprimer ce flux d'atomes, $\frac{dN_i}{dt}$ de la façon suivante :

$$\frac{dN_i}{dt} \simeq 4C_s \frac{D}{a^2} \frac{\Delta\mu}{kT} \quad (I.4)$$

où C_s est la concentration d'espèces mobiles en surface, D le coefficient de diffusion, k la constante de Boltzmann et T la température. En ré-injectant dans l'équation I.2, ils obtiennent :

$$\sigma_i = \sigma_c + (\sigma_T - \sigma_c)e^{-\frac{\beta D}{LR}} \quad (I.5)$$

où β s'exprime de la manière suivante : $\beta = \frac{4C_s M_f \Omega}{kT}$ et σ_c est égal à $-\delta\mu_s\Omega$.

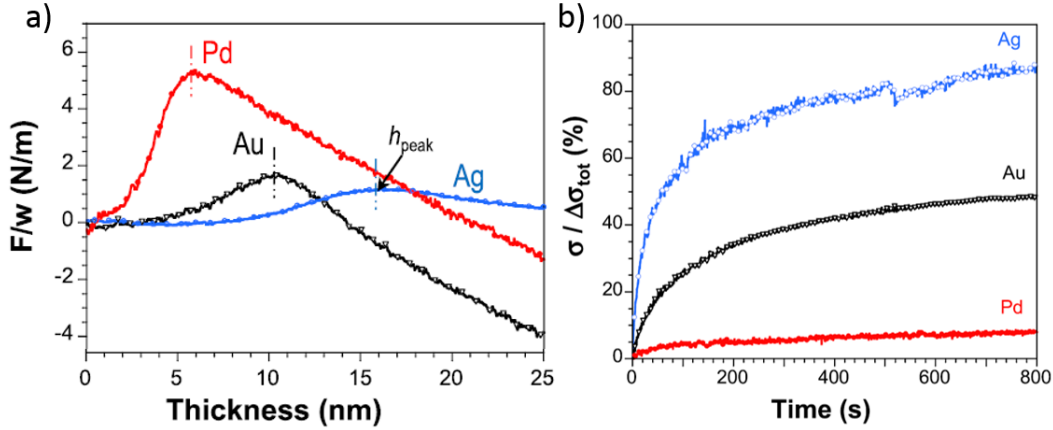


Figure. I.9 – Suivi *in situ* et en temps réel de la contrainte pendant a) et post-croissance b) de films d'Ag, Au et Pd par pulvérisation magnétron [22].

Il est important de noter que parmi tous les mécanismes cités au préalable, seul celui-ci est réversible. Sa réversibilité est observée à l'arrêt du flux, le joint de grains constituant alors un réservoir d'atomes, ces derniers vont sortir des joints de grains pour diffuser en surface, relaxant ainsi une partie des contraintes, comme observé sur la figure I.9.b. lors de la croissance par pulvérisation magnétron de films de Pd, Ag et Au [22]. La figure I.9.a. atteste de la croissance 3D de ces 3 métaux. Le suivi de la contrainte est montré après l'arrêt du flux, figure I.9.b. Pour les trois films on observe une augmentation rapide de la contrainte, attestant de mécanismes de relaxation se produisant au sein du

I.1 La croissance des films minces métalliques : mécanismes mis en jeu et évolution des contraintes

film. L'amplitude et la cinétique diffèrent d'un élément à l'autre, mais la relaxation des contraintes semblent atteindre un régime stationnaire dans les trois cas.

En 2016, Rost et Saedi, se basant sur le mécanisme de diffusion dans les joints de grains et de sa réversibilité, étudient la force motrice de ce mécanisme [25]. Ils montrent par calcul analytique que la force motrice est purement thermodynamique et corrélée au changement d'entropie se produisant par l'arrivée d'atomes en surface (dans le cas d'un gaz d'atomes dilués, c'est à dire pour de faibles vitesses de dépôt, permettant aux auteurs de considérer le système à l'équilibre thermodynamique). Par des calculs de potentiels chimiques à la surface et proche d'un joint de grains, ils étudient l'influence de la barrière de diffusion des adatoms vers et dans le joint de grains sur le niveau de contrainte développé. Contre-intuitivement, ils avancent qu'une diminution de cette barrière énergétique diminuerait la densité d'adatoms proche du joint de grains et réduirait ainsi le potentiel chimique et donc la force motrice. Ceci menant à moins d'adatoms dans le joint de grains et à une contrainte en compression moins importante. Ils discutent également une interdépendance complexe entre la contrainte et deux paramètres que sont la vitesse de dépôt et la température. En effet, ces deux paramètres modifiant à la fois la taille latérale des terrasses et la densité d'adatoms sur ces dernières, une prédiction de l'évolution des contraintes n'est pas directe. Cependant, les résultats de ces calculs analytiques restent controversés, en effet, dans le cas de la pulvérisation magnétron il est impossible de considérer le système à l'équilibre du fait des fortes vitesses de dépôt utilisées et de l'énergie des espèces constituant le flux.

Cependant, l'étude de Saedi et Rost est en accord avec le mécanisme de diffusion dans les joints de grains de Chason générant des contraintes de compression importantes dans ces derniers. Le fait que la contrainte de compression soit localisée dans le joint de grains a été récemment contesté par l'équipe de Célia Polop par des mesures par microscopie champ proche locale (AFM) [26]. Ces mesures fournissent des cartographies de contrainte à l'échelle nanométrique permettant de distinguer les contraintes au centre et en bords de grains. Ces auteurs ont ainsi montré que les films minces d'Au déposés sur Si, développaient un maximum de contrainte en compression, non pas au niveau du joint de grains, mais en bordure de ce dernier [27]. La zone la plus proche du joint de grain et inaccessible à cette mesure serait quant à elle en tension. Le profil de contrainte obtenu est représenté figure I.10.f. et est modélisé par les auteurs à la fois par une diffusion de surface vers les joints de grains, pilotée par la courbure de surface (modèle de Mullins [28]) et par une diffusion de surface décrite par Srolovitz [29] vers les zones relaxées.

Un autre mécanisme générant une contrainte de tension est le mécanisme de croissance de grains. En effet, lors du régime post-continuité, les joints de grains sous-denses par rapport au massif peuvent être mobiles. Ce phénomène, observé dès 1972 par Chaudhari [30], mène à de la croissance de grains au cours du dépôt et génère une contrainte de tension qui s'exprime selon :

$$\sigma_G = 2 \frac{E}{1-\nu} \Delta a \left(\frac{1}{D} - \frac{1}{D_0} \right) \quad (\text{I.6})$$

avec σ_G la contrainte de tension générée par la croissance de grains, E le module d'Young du film, ν le coefficient de Poisson du film, Δa est l'excès de volume libre par unité d'aire de joints de grains dû à la sous-densité de celui-ci, enfin D et D_0 représentent respectivement la taille instantanée et la taille initiale du grain.

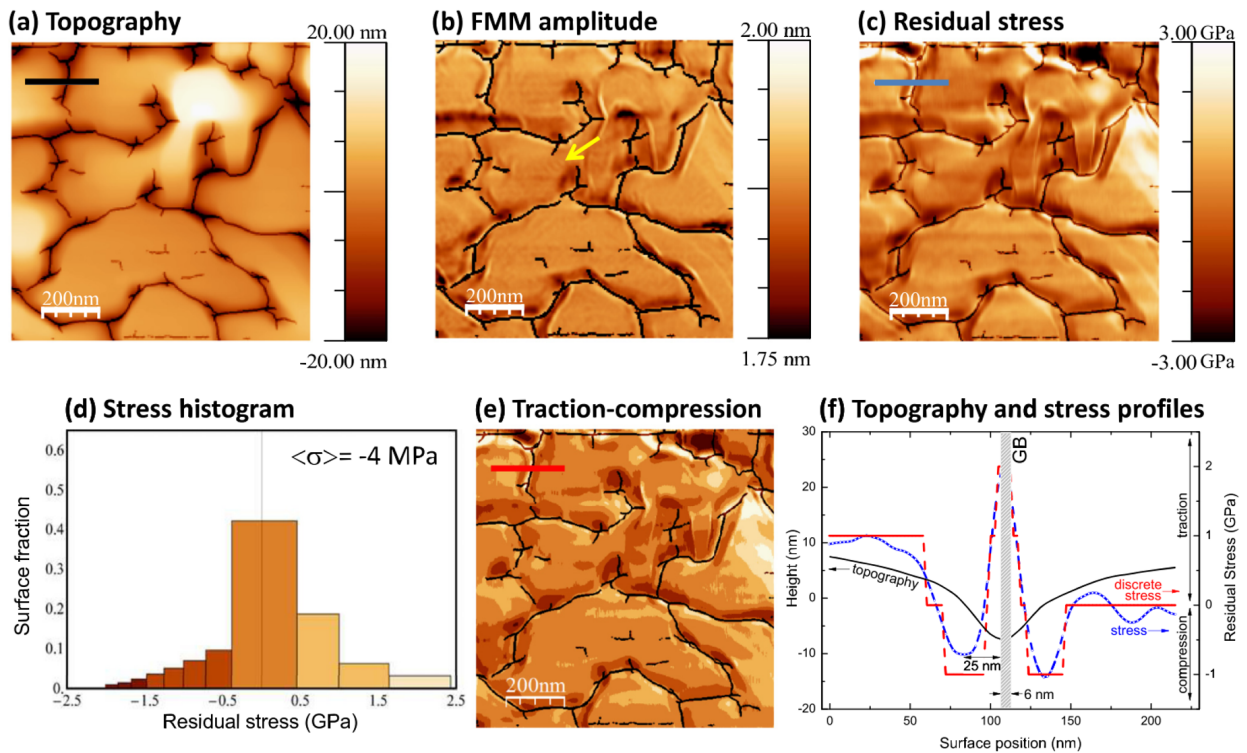


Figure. I.10 – Analyse AFM d'un film d'Au d'épaisseur 1200 nm déposé par évaporation sur Si(111). a) Topographie AFM, b) image FMM, c) cartographie des contraintes résiduelles, d) histogramme des contraintes servant d'échelle de couleur pour e) cartographie tension-compression, et f) profil de surface caractéristique autour d'un joint de grains (ligne noire), et de la contrainte (valeur mesurée en bleu et valeur discrète en rouge). Les lignes noires sur les différentes images représentent les joints de grains [27].

Cette contrainte de tension est non négligeable et peut parfois mener à un bilan

I.1 La croissance des films minces métalliques : mécanismes mis en jeu et évolution des contraintes

de contrainte globalement positif, c'est à dire en tension, et se traduit donc par un basculement des courbes de force à plus forte épaisseur. Cette contribution a été prise en compte par Chason *et al.* [24, 31] et est illustrée sur la figure I.11. La figure I.11.a. présente l'évolution de la taille des grains pour deux situations bien distinctes : en bleu, en l'absence de croissance de grains ; en rouge, une croissance de grains linéaire avec l'augmentation de l'épaisseur. La figure I.11.b. présente la contrainte associée à chaque type de régime : en bleu, l'absence de croissance de grain mène à un régime stationnaire (contrainte instantanée constante au cours du dépôt dans le stade post-continuité) et en rouge, la présence d'une croissance de grain ne permet pas d'obtenir un régime stationnaire, la contrainte instantanée transite depuis une valeur en compression vers une valeur en tension. Ce phénomène a été observé par Yu et Thompson, lors de la croissance de films de Ni révélant ainsi une transition depuis une contrainte instantanée en compression vers une contrainte instantanée en tension entre 20 et 80 nm déposés selon la température du substrat (voir figure I.11.c.) [32]. On notera que ce mécanisme est irréversible à l'arrêt du dépôt.

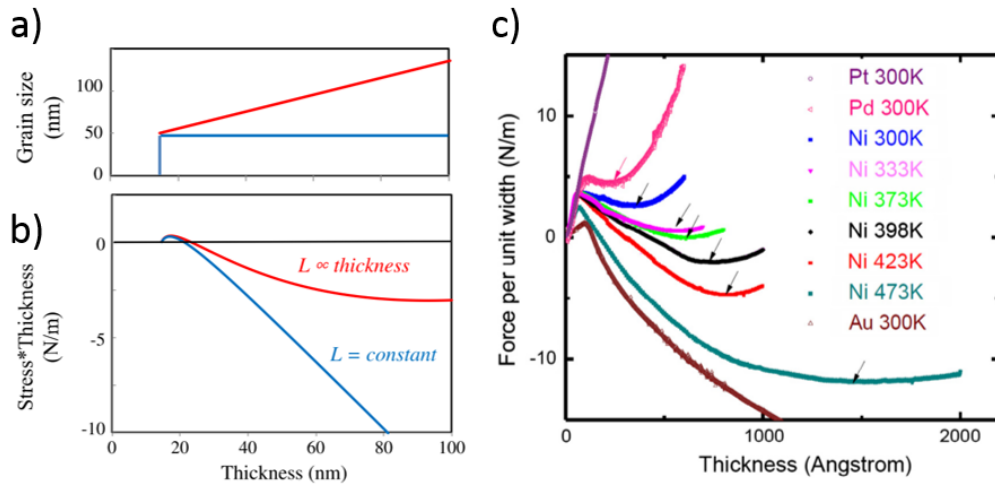


Figure. I.11 – a) et b) Comparaison des contraintes développées en cours de croissance avec et sans phénomène de croissance de grains [31]. c) Exemple de transition de contrainte de compression à tension due au mécanisme de croissance de grains lors du dépôt de films de Ni pour différentes températures [32].

Enfin, Sheldon *et al.* exposent dans un papier de 2007 que la contrainte en tension développée par les films en cours de croissance est également dépendante du profil de surface. En effet, ils exposent de manière analytique que la rugosité de surface diminuerait la contrainte de tension dans le régime stationnaire. De même qu'une augmentation de la taille des grains décroît la contrainte maximale de tension atteignable par le système [33].

I.1.3.3 Éléments de faible mobilité, mode de croissance 2D et contrainte associée

Dans le cas du mode de croissance 2D ou encore appelé Frank Van-Der-Merwe, la croissance va se produire couche par couche, les atomes étant peu mobiles, la densité de nucléation est très élevée telle que seulement quelques angströms de l'élément à déposer suffisent pour recouvrir la surface du substrat. Ainsi les contraintes développées au début de la croissance sont uniquement liées au changement d'espèces chimiques en surface. Ceci implique un changement de la contrainte de surface, Müller et Thomas proposent alors une description prenant seulement en compte les contraintes liées aux surfaces et modélisent les courbes expérimentales par le modèle suivant [34] :

$$\Delta f = \Delta f^\infty [1 - e^{-\frac{h_f}{\zeta d}}] \quad (I.7)$$

où $\Delta f^\infty = f_a + f_{ab} - f_b$ avec f_a la contrainte de surface du film continu, f_b la contrainte de surface du substrat et f_{ab} la contrainte d'interface, d est la distance interplans, h_f l'épaisseur du film déposé et ζ un nombre sans dimension rendant compte de l'interaction physique entre les plans cristallins.

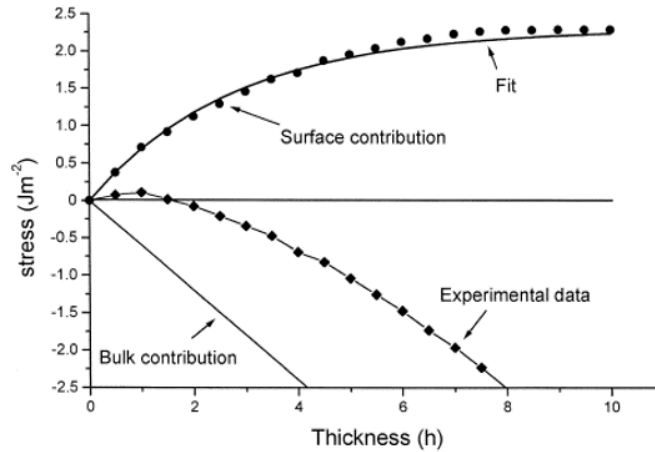


Figure. I.12 – Modélisation des contraintes générées au cours d'une croissance 2D. Les contraintes générées par les mécanismes de surface et en volume sont mises en évidence [34].

Müller et Thomas montrent que si on ajoute à cela la contribution due à la partie massive du film (contrainte élastique emmagasinée dans le film), on peut aisément simuler les données expérimentales dans le cas de croissance 2D. Si le dépôt est réalisé dans des conditions purement thermodynamiques, cette étape de nucléation est alors suivie par l'étape de coalescence similaire au cas de la croissance 3D et va générer des contraintes en tension. Dans le cas des éléments de faible mobilité, et pour un flux thermalisé, les

I.1 La croissance des films minces métalliques : mécanismes mis en jeu et évolution des contraintes

adatoms ont peu d'énergie pour diffuser et la diffusion dans les joints de grains générant une contrainte de compression est absente.

Ainsi, l'ensemble des mécanismes présents durant le stade post-nucléation génère des contraintes globalement en tension. Cette croissance en deux stades induit donc un comportement en contrainte Compression-Tension. On note que le premier stade en compression est rarement observable de par le manque de sensibilité des techniques de mesure de courbure et de la rapidité de l'étape de nucléation. La figure I.13 reprend les résultats obtenus dans des études antérieures sur la croissance du Fe [35], Zr [36], et Co [37] sur substrat de Si oxydé par pulvérisation cathodique. Il est important de noter, que l'ensemble des mécanismes cités dans ce paragraphe sont irréversibles. Ainsi, à l'arrêt du dépôt, une relaxation des contraintes est rarement observée pour ce type de métaux.

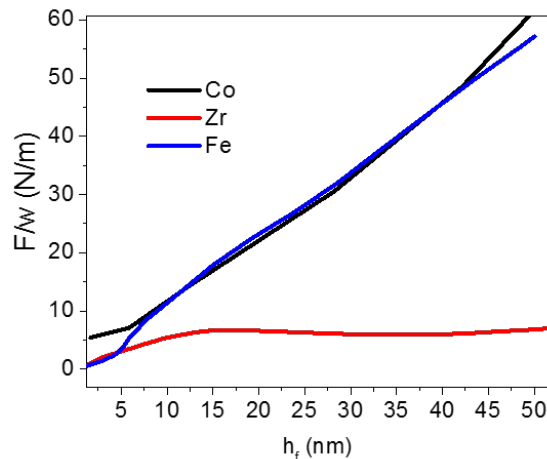


Figure. I.13 – Suivi *in situ* et en temps réel des contraintes développées durant la croissance de Fe [35], Zr [36] et Co [37].

Enfin, nous noterons que certains éléments de faibles mobilités vont développer un mode de croissance plus complexe que celui décrit précédemment avec une étape de cristallisation de la couche déposée.

En effet, dans le cas du Mo [38,39] la croissance sur substrat de Si amorphe va débiter par la formation d'une couche 2D amorphe suivie d'une cristallisation du film intervenant à $t = t_c$. Cette transition amorphe-cristal a été mise en évidence grâce à un suivi *in situ* et en temps réel par MOSS, DRX et XRR sous faisceau synchrotron. Ce phénomène mène à un changement brusque de la contrainte instantanée en tension (aussi observé sur des alliages de Te [40]) et une augmentation du signal diffracté, comme le montre les

figures I.14.a. et b. Ceci s'accompagne d'une diminution de la réflectivité, attestant d'une augmentation de la rugosité de surface lors de la croissance du Mo cristallin (figure I.14.c.).

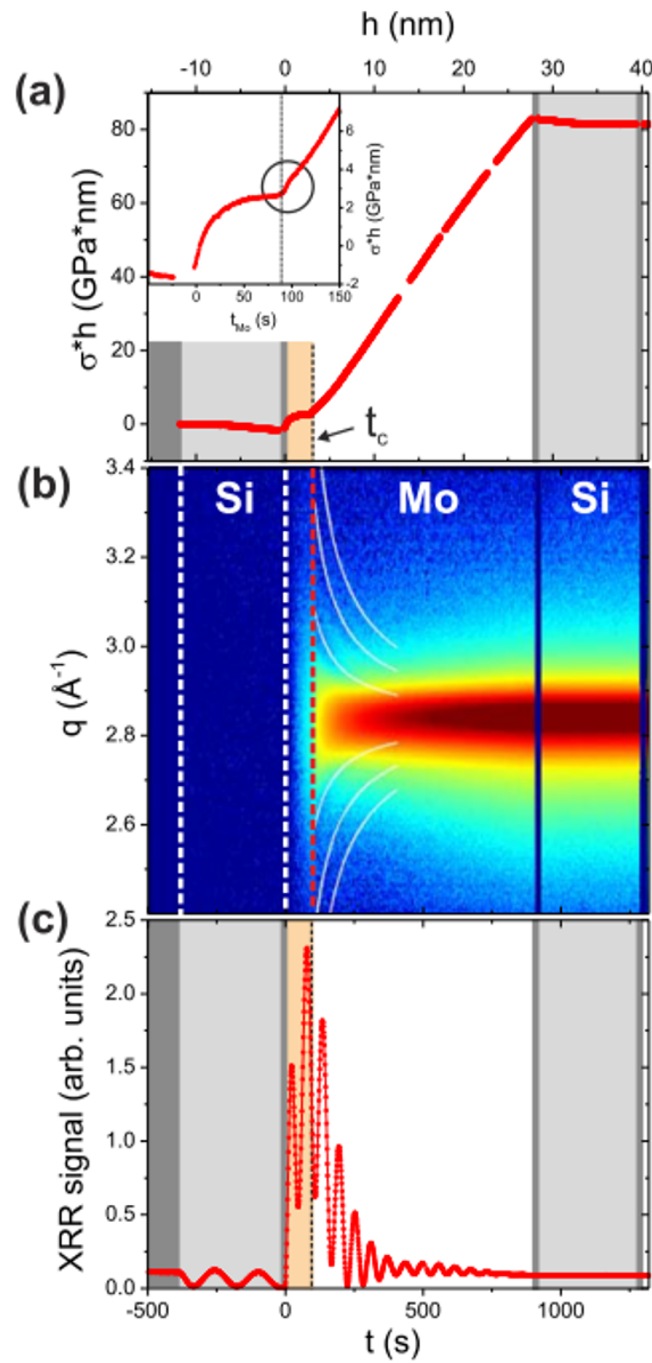


Figure. I.14 – Mesures simultanées de l'évolution de la contrainte a), du signal diffracté b) et signal de réflectivité c) durant la croissance d'un film de Mo sur *a*-Si. $t_c \approx 90$ s représente le temps caractéristique de la transition amorphe-cristal [39].

I.1 La croissance des films minces métalliques : mécanismes mis en jeu et évolution des contraintes

Ainsi, chaque stade de la croissance, que celle-ci soit 2D ou bien 3D, possède des mécanismes qui lui sont propres et manifeste des variations de contrainte et de conductivité caractéristiques. Un suivi des contraintes et de la résistivité en temps réel et *in situ* (reflet direct des mécanismes de croissance en volume et en surface) va permettre la détermination et une meilleure compréhension des modes de croissance et si nécessaire de les piloter ultérieurement.

I.1.3.4 Classement haute/faible mobilité et rôle de l'énergie déposée

Les considérations précédentes hautes et fortes mobilités sont correctes lors de croissance de films minces dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique. Le classement faible ($T_h < 0,2$) et haute ($T_h > 0,2$) mobilité en fonction de la température homologue possède de nombreuses failles dans le cas de dépôt par pulvérisation magnétron où le paramètre "énergie" déposée doit être considéré. Tous les métaux de fortes mobilités ne vont pas développer systématiquement une croissance 3D en îlots et un comportement en contrainte C-T-C (et tous les matériaux de faibles mobilités ne vont pas croître couche par couche, croissance 2D, en développant un comportement C-T en contrainte). En effet, dans la littérature de nombreux exemples montrent que certains métaux adoptent des comportements en contrainte appartenant à la classe opposée à laquelle ils appartiennent (si on se base sur ce classement), ou bien développent des comportements en contrainte plus complexe que C-T-C / C-T. Si par exemple le Fe adopte un comportement typique en contrainte en fonction de sa mobilité (à $T = 300$ K, $T_h(Fe) = 0,16$, comportement C-T et pour $T = 520$ K, $T_h(Fe) = 0,29$, comportement C-T-C [41]), ce n'est pas le cas du Ti [42] qui ne développe aucun des deux comportements en contrainte cités ci-dessus.

Dans le cas de la pulvérisation magnétron, l'ensemble des mécanismes évoqués dans le paragraphe précédent prennent place bien évidemment, mais sont mis en compétition avec d'autres mécanismes supplémentaires du fait des spécificités de la pulvérisation magnétron. La principale particularité de cette technique de dépôt est la présence d'un certain nombre de particules énergétiques dans le flux.

Ces espèces peuvent être l'élément à déposer lui-même ou bien des atomes du gaz inerte utilisé pour la génération du plasma. Ces particules énergétiques peuvent être neutres ou bien ionisées (dans le cas de l'HiPIMS, jusqu'à 50% du flux métallique peut être ionisé [44]). Les ions générés pourront par la suite être accélérés par l'application d'un bias (tension de polarisation) au niveau du substrat pour augmenter le dépôt d'énergie lors de la croissance du film.

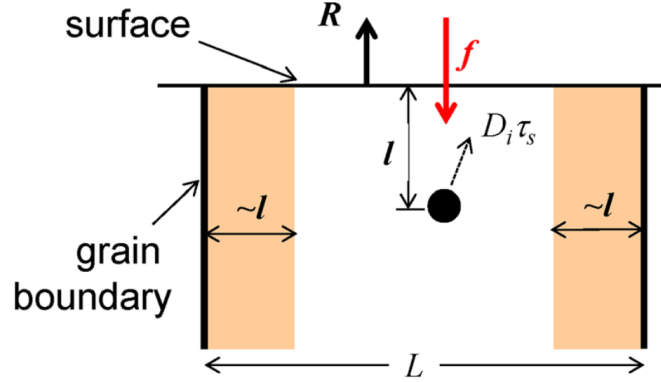


Figure. I.15 – Schéma des processus de création de défauts liés au dépôt d'énergie à l'origine de contrainte en compression [43].

Les espèces énergétiques peuvent générer deux mécanismes distincts : la création de défauts en sub-surface et la densification des joints de grains par l'incorporation d'atomes en excès. Ces deux mécanismes vont engendrer des contraintes en compression.

Le modèle exposé précédemment et schématisé figure I.8, concernant la diffusion d'adatoms dans les joints de grains, n'est donc plus suffisant et nécessite l'ajout de deux termes de contrainte supplémentaires afin de prendre en considération le dépôt d'énergie (figure I.15). Chason *et al.* expriment donc la contrainte instantanée totale, σ_i^* , de la façon suivante [43] :

$$\sigma_i^* = \sigma_i + \sigma_{GB\text{énergie}} + \sigma_{G\text{énergie}} \quad (\text{I.8})$$

avec $\sigma_{GB\text{énergie}}$, la contrainte liée à l'incorporation d'atomes dans les joints de grains par collisions successives et s'exprimant $\sigma_{GB\text{énergie}} = A_0 \times \frac{l}{L}$, et $\sigma_{G\text{énergie}}$, la contrainte générée par un défaut piégé dans le grain s'exprimant $\sigma_{G\text{énergie}} = (1 - \frac{l}{L}) \frac{B_0}{(1 + \frac{l}{R\tau_s})}$. On a alors :

$$\sigma_i^* = [\sigma_c + (\sigma_t - \sigma_c) e^{-\frac{\beta D}{LR}}] + A_0 \left(\frac{l}{L}\right) + \left(1 - \frac{l}{L}\right) \frac{B_0}{\left(1 + \frac{l}{R\tau_s}\right)} \quad (\text{I.9})$$

avec $B_0 = \sigma_0 c_0 \frac{f}{R}$, A_0 un paramètre ajustable dépendant de l'énergie, de la vitesse de dépôt et du flux de particules énergétiques, l la distance maximum d'une surface ou d'un joint de grain pour laquelle les défauts vont venir s'annihiler, L la taille latérale du grain, R la vitesse de dépôt, τ_s le temps caractéristique pour qu'un atome diffuse vers la surface, σ_0 la contrainte induite par un défaut piégé dans un grain, f le flux d'espèces énergétiques et c_0 le nombre de défauts générés par particule énergétique. A_0 et B_0 étant négatifs, le dépôt d'énergie induit donc dans ce modèle une contribution purement

I.1 La croissance des films minces métalliques : mécanismes mis en jeu et évolution des contraintes

compressive.

Précédemment, plusieurs auteurs ont montré que la génération de contrainte due au dépôt d'énergie était complexe. La contrainte générée est une compétition entre l'incorporation d'atomes en sous-surface, le phénomène de re-pulvérisation et la croissance de grains due à la dissipation d'énergie sous forme thermique [45, 46]. Le bilan des contraintes liées aux mécanismes engendrés par les particules énergétiques reste généralement en compression. Les contraintes générées par les différents mécanismes liés au dépôt d'énergie s'additionnent aux contraintes générées dans le stade post-continuité par les mécanismes précédemment évoqués. Dans le cas des matériaux de faible mobilité, la contrainte moyenne est généralement en tension dans le stade post-continuité sans les mécanismes de dépôt d'énergie. Une évolution vers un régime de contrainte en compression est alors observée lorsque l'énergie déposée augmente.

Ceci est illustré dans le cas de films de Ta à différentes pressions de travail et différentes tensions de polarisation [47] (voir figure I.16). Pour $P < 0,75$ Pa, le dépôt d'énergie en cours de croissance est suffisamment élevé pour développer une contrainte moyenne et instantanée en compression dans le régime stationnaire.

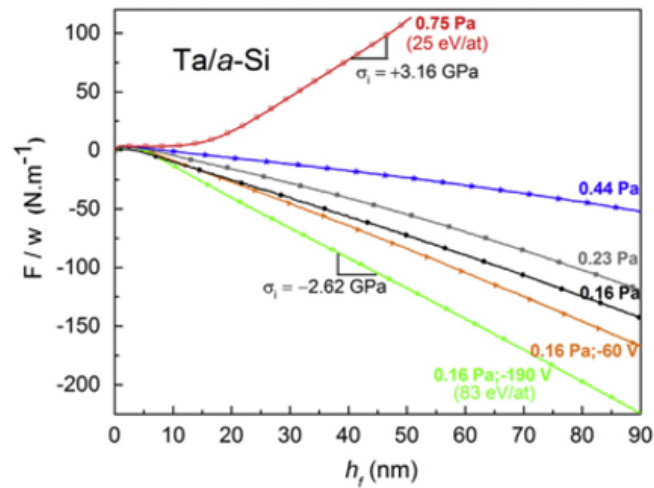


Figure. I.16 – Évolution de F/w en fonction de l'épaisseur déposée de films de Ta, pour différentes pressions et différentes tensions de polarisation [47].

Ainsi, la pression devient alors un paramètre important de la croissance de films minces par pulvérisation magnétron. En effet, il a été largement montré dans des thèses précédentes que l'énergie des particules diminue avec une augmentation de la pression [1, 2]. Ceci induit donc une dépendance entre la contrainte générée et la pression dans l'enceinte. La pression dans l'enceinte augmentant, le nombre de chocs balistiques

subis par la particule avant d'arriver au substrat sera plus important. L'énergie de la particule est alors diminuée, minimisant les mécanismes de dépôt d'énergie et la contrainte en compression générée. Nous pouvons montrer à titre d'exemple l'étude de Pletea *et al.* [48] en figure I.17, pour laquelle l'augmentation de la pression mène à des films de Cu en tension dans le stade post-continuité. Même si les premiers stades de croissance du Cu sont peu impactés par une modification de la pression (comportement C-T-C des contraintes), on observe pour les pressions de travail égales à 2 et 6 Pa, un basculement de la contrainte instantanée de compression à tension pour 90 nm déposés. On notera que le caractère haute mobilité du film se retrouve dans la phase post-dépôt, par une relaxation des contraintes, qu'elles soient en tension ou en compression à l'arrêt du flux (figure I.17.b.).

Cependant le modèle que nous venons de voir ne considère que la création de défauts "densifiants" les films. Le dépôt d'énergie va également amorcer des mécanismes de re-pulvérisation des atomes de surface [49]. Cette re-pulvérisation peut modifier drastiquement les morphologies de surface en augmentant de façon conséquente les rugosités de surface ou bien même créer des amas de lacunes. La modification de la morphologie et la création de lacunes peut donc engendrer des contraintes en tension et ainsi modifier le bilan des contraintes résiduelles dans les films.

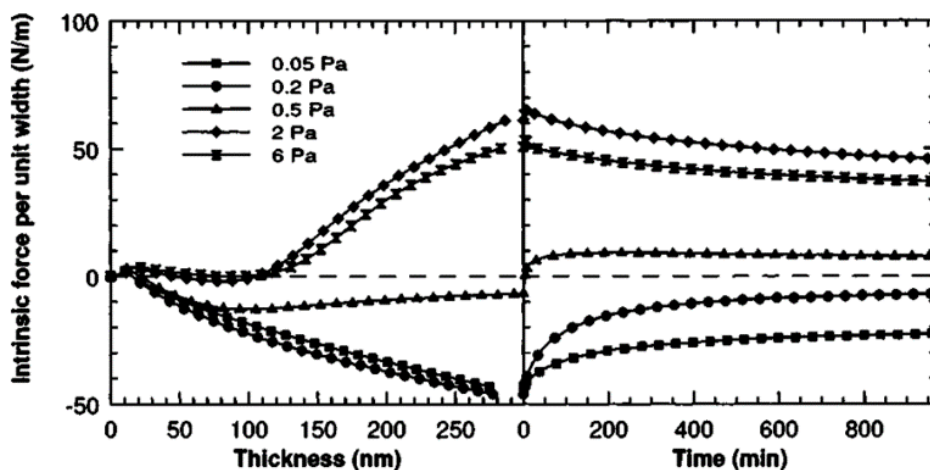


Figure. I.17 – Mesure de contrainte *in situ* lors de la croissance de films de Cu pour différentes pressions de travail [48].

I.2 De la compréhension à la nanostructuration : piloter la taille des grains, la cristallinité et la contrainte résiduelle des films

Si l'interdépendance entre les différents paramètres de dépôt et les mécanismes de croissance des films minces métalliques rend complexe la compréhension des premiers stades, cette interdépendance est un avantage non négligeable pour piloter la microstructure des films et les contraintes résiduelles associées. Le but ici ne sera pas de faire une liste exhaustive de l'ensemble des stratégies permettant de manipuler les propriétés des films mais de présenter celles qui ont inspiré les travaux présentés dans ce mémoire.

I.2.1 Importance de la cinétique de croissance et de la relaxation

I.2.1.1 Vitesse de dépôt, microstructure et contrainte associée

- *Vitesse de dépôt et taille de grains*

Nous nous intéresserons ici à l'importance de la cinétique de croissance, principalement pilotée par la vitesse de dépôt. Les effets de température ne seront pas évoqués car ils n'ont pas été étudiés dans cette thèse.

De façon intuitive, il est aisé de penser que l'augmentation de la vitesse de dépôt va mener à une densité plus importante de germes nucléés sur la surface du substrat. Dans le cas des fortes vitesses de dépôt, les étapes de nucléation/coalescence vont mener à une densité de joints de grains plus importante et des tailles de grains plus petits. Thun, dès 1964, met en évidence cette dépendance entre vitesse de dépôt et taille de grains lors de la formation de films de Cr [50].

C'est ce qu'a montré C.V. Thompson en 1999 par des calculs purement thermodynamiques, où il met en avant la diminution de la taille des grains lorsque la vitesse de dépôt augmente [51]. Il est important de noter que cette dépendance n'est valable que jusqu'à une certaine vitesse maximale dépendante de l'élément déposé. Au delà, la taille des grains ne serait plus corrélée à la vitesse de dépôt.

Cependant une autre étude très récente, menée par Rerek *et al.* [52], met en exergue une augmentation de la taille des grains avec la vitesse de dépôt lors de croissance de films de Sn, observation contraire à celle faite dans l'étude précédemment citée.

Dans certains cas, on peut observer également une croissance de grains avec la durée du dépôt, en d'autres termes avec l'augmentation de l'épaisseur du film. On peut citer une étude récente de Ma *et al.* lors de dépôts de films de cuivre par High Power Pulsed MS (HPPMS pulvérisation magnétron pulsée à hautes puissances) et DCMS (Direct Current Magnetron Sputtering) où les films les plus épais présentent les grains les plus larges [53]. Dans le cas de dépôt DCMS, la taille latérale des grains varie de 30 nm de largeur à 75 nm lorsque l'épaisseur du film varie de 124 nm à 760 nm. Il serait légitime de se demander si la vitesse de dépôt joue un rôle sur le mécanisme de croissance de grains. Récemment, Chason *et al.* ont investigué cette dépendance et ont montré, par électrodéposition, que le Cu subit une croissance de grains moins importante quand la vitesse de dépôt augmente tandis qu'aucune influence n'est remarquable dans le cas du Ni. La corrélation entre l'amplitude du phénomène de croissance de grains dans l'épaisseur et la vitesse de dépôt n'a pas encore été réellement prouvée.

Ainsi, l'augmentation de la densité de germes nucléés en surface et la croissance de grains en cours de dépôt sont deux mécanismes distincts, pilotant la taille des grains et tous deux dépendants de la vitesse de dépôt. Il est ainsi difficile de prévoir par avance l'évolution de la taille des grains avec la vitesse de dépôt selon le matériau utilisé.

- ***Une influence réelle sur la cristallinité ?***

De nombreuses études montrent que modifier la vitesse de dépôt n'induit pas de modification de l'orientation préférentielle ni de la mosaïcité des cristallites. On peut citer l'étude de Rerek *et al.* [52] déjà évoquée précédemment. Les grains de Sn conservent leur forte texture (001) pour chaque vitesse de dépôt étudiée. D'autres travaux sur le Bi par exemple ne montrent aucune influence de la vitesse de dépôt sur la texture des films, laissant penser à l'absence de corrélation entre vitesse de dépôt et la cristallinité des films [54].

Cependant, des études plus récentes contre-disent cette indépendance. On peut citer Amin-Ahmadi *et al.*, qui ont observé une amélioration de la texture (111) des films de Pd au détriment de la texture (101) lors de l'augmentation de la vitesse de croissance. Cette étude a été réalisée par évaporation par faisceau d'électrons [55].

Une observation similaire a été faite lors de la croissance de films minces de Ti par pulvérisation magnétron par Chen *et al.* [56]. En augmentant la vitesse de dépôt de 0,05 nm/s à 1,46 nm/s, ils réussissent à améliorer la texture (002) de leurs films. L'explication proposée est alors la suivante : l'augmentation de la vitesse de dépôt mène à

I.2 De la compréhension à la nanostructuration : piloter la taille des grains, la cristallinité et la contrainte résiduelle des films

une augmentation du gradient de potentiel chimique en surface. De plus, la densité d'îlots nucléés en surface augmente également et la distance entre deux îlots devient inférieure au libre parcours moyen des atomes en surface. Nous rappelons qu'une modélisation réaliste de la diffusion dans le cas d'un dépôt en conditions purement thermodynamiques se fait par une marche aléatoire des atomes en surface. Ainsi, à haute vitesse, cette marche aléatoire n'est plus respectée et les atomes vont diffuser uniquement dans les directions permettant de décroître le potentiel chimique. Ceci mène à une diffusion des atomes dans une direction unique. La distance entre îlots étant inférieure à la longueur de diffusion des atomes, ces derniers ont donc la possibilité de trouver (presque à chaque diffusion) un site d'adsorption stable en surface et ainsi privilégier la croissance des plans de faible énergie de surface.

Ainsi, les différentes études consacrées à l'influence sur la vitesse de dépôt avec la texture ne montrent pas d'effets univoques et il est assez difficile de conclure sur la corrélation entre cette propriété microstructurale et ce paramètre de dépôt.

- *Qu'en est-il de l'effet sur la rugosité ?*

Si la texture et la taille des grains sont deux propriétés microstructurales très souvent explorées pour caractériser les films déposés, la rugosité est également très importante surtout dans le cas des matériaux développant une croissance 2D. Malheureusement peu d'études ont déjà vu le jour et celles déjà existantes ne sont pas en accord. Si Thun *et al.* évoquent une diminution de la rugosité avec la vitesse de dépôt en 1964 [50], plus récemment Rerek *et al.* [52] montrent le phénomène inverse sur des films de Sn pour des flux inférieurs à $0,5 \text{ \AA/s}$.

- *Corrélation entre la vitesse de dépôt et les contraintes intrinsèques*

L'ensemble des mécanismes de génération de contrainte exposés dans les parties I.1.3.2, I.1.3.3 et I.1.3.4 sont tous corrélés aux propriétés microstructurales et à la sursaturation d'adatoms en surface du film. Ainsi, la vitesse de dépôt modifiant à la fois le potentiel chimique en surface et les propriétés microstructurales telle que la taille des grains, elle serait donc également corrélée à la contrainte en régime post-continuité des films déposés. Les études exposant cette interdépendance sont relativement nombreuses, nous nous limiterons ici à quelques exemples.

On peut en premier lieu citer les travaux de Chason *et al.*, lors de la croissance d'un seul et même film d'Ag : la contrainte instantanée est alors modifiée à chaque changement de vitesse comme on peut le voir sur la figure I.18.a. [57]. De plus, l'utilisation de la même vitesse de dépôt à différents instants de la croissance mène à des contraintes instantanées similaires. Ceci montre la forte interdépendance entre vitesse de dépôt et contrainte instantanée quelle que soit l'historique du film. Ainsi, les auteurs relèvent l'augmentation de la contrainte en compression lors de la diminution du flux. Ceci est en accord avec le modèle de diffusion des adatoms dans les joints de grains [24] et repris par la suite dans des calculs d'éléments finis par Tello *et al.*. Dans cette étude, le calcul de la contrainte normalisée, selon le modèle de Chason, montre clairement une forte dépendance de celle-ci avec la vitesse de dépôt (voir figure I.18.b.) [58]. Ces calculs permettent de reproduire les évolutions reportées par Chason *et al.* en 2002 [57] : la contrainte stationnaire de compression est moins importante pour de grandes vitesses de dépôt.

Par la suite, d'autres études sur des films d'Ag et de Cu confirment les résultats précédents. En effet en 2007, Spaepen et Del Vecchio [59] étudient un grand nombre de vitesses de dépôt par évaporation thermique et extraient la contrainte instantanée dans le régime stationnaire post-coalescence. Si deux régimes de contraintes s'installent en fonction de la vitesse de dépôt la tendance générale est à une diminution de la contrainte instantanée en compression avec l'augmentation de la vitesse pour les deux métaux. Résultats qui seront confirmés une nouvelle fois sur des films de Cu obtenus par électrodéposition [60] et pulvérisation magnétron [61] dans des études plus récentes.

I.2.1.2 Phénomène de relaxation : comprendre et manipuler les propriétés des films

Comme évoqué dans la partie I.1.3.2, certains mécanismes élémentaires lors de la croissance peuvent être réversibles à l'arrêt du flux. Le mécanisme de diffusion dans les joints de grains en est un très bon exemple. En effet, à l'arrêt du flux, la surface retrouve ses conditions d'équilibre thermodynamique, se traduisant par une diminution du potentiel chimique en surface. Ce changement de potentiel chimique en surface constitue une force motrice pour la diffusion des atomes en dehors du joint de grains. La "vidange" des joints de grains, après l'arrêt du flux, mène alors à une diminution de la contrainte de compression des films comme nous avons pu le voir sur les figures I.9.b. et I.17. Ces effets sont également observés dans d'autres études [62,63].

I.2 De la compréhension à la nanostructuration : piloter la taille des grains, la cristallinité et la contrainte résiduelle des films

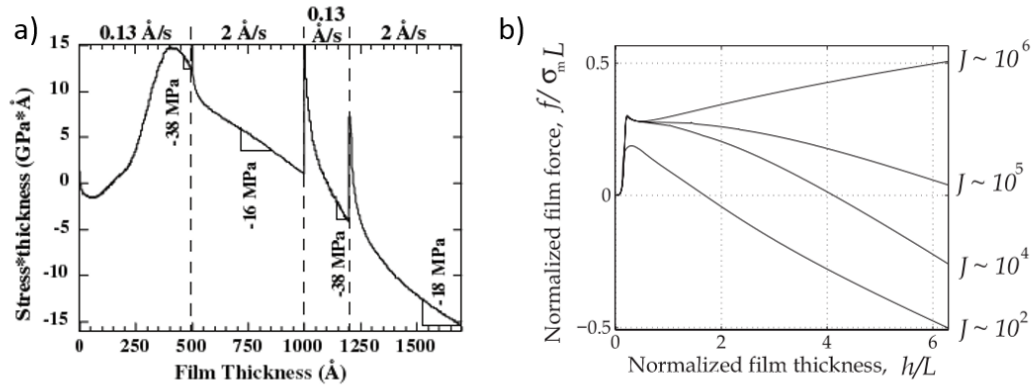


Figure. I.18 – a) Évolution de la force par unité de longueur en fonction de l'épaisseur déposée d'un film d'Ag par évaporation à vitesse de dépôt variable [57]. b) Représentation de l'évolution de la contrainte normalisée du film en fonction de l'épaisseur normalisée par L pour différents flux J normalisés. Ici, $2L$ correspond à la taille d'un grain [58].

Yu *et al.* mettent en évidence la réversibilité de cette relaxation lors d'une étude par évaporation par faisceau d'électrons [64]. Les auteurs ont réalisé différentes interruptions successives du flux pendant la croissance de films d'Au sur des couches de Si_3N_4 . L'évolution de la contrainte pour les différentes interruptions est montrée figure I.19. Pour des interruptions courtes (5 min), on observe une relaxation des contraintes à l'arrêt du flux mais également un retour au même niveau de contrainte juste avant relaxation lors d'une reprise de dépôt. Ainsi, sur des échelles de temps relativement courtes la relaxation semble elle-même être réversible. De plus, l'amplitude de relaxation, F/w , est d'autant plus importante que le film est épais et que la concentration d'atomes dans les joints de grains est importante.

Ces observations sont cohérentes avec le modèle de diffusion dans les joints de grains. Cependant, si l'interruption est plus longue, (24 heures), l'amplitude de relaxation est bien plus importante et la reprise du dépôt ne permet pas de revenir à une contrainte en compression égale à celle développée par le film avant interruption. Ceci laisse penser que d'autres mécanismes de relaxation interviennent sur des échelles de temps plus longues ou que certains mécanismes en cours de dépôt, non réversibles telle que la croissance de grains, continuent également de se produire après l'arrêt du flux.

Ainsi, lors de la relaxation du film, le mécanisme de diffusion en dehors des joints de grains n'est clairement pas le seul en présence. En 2005, Koch *et al.* évoquent deux autres mécanismes permettant d'expliquer d'une part la relaxation réversible et celle irréversible [41,65]. Ils associent la relaxation de contrainte irréversible à l'arrêt du flux à

un mécanisme de recristallisation qui s'apparente au mécanisme de croissance de grains. La relaxation réversible est quant à elle corrélée à la diffusion d'atome en surface, depuis les zones en compression vers les zones en tension (soit depuis le centre du grain vers le joint de grains), diminuant ainsi la rugosité de surface pendant l'interruption. Cette considération est en désaccord avec le modèle proposé par Mullins [66], où la rugosité de surface augmente à l'arrêt du dépôt permettant aux "rainures" initialement formées de trouver leur forme d'équilibre (diffusion de surface par "montée" d'atomes vers le centre du grain, où la courbure du substrat est ici la force motrice). À la reprise du flux les mécanismes de diffusion de surface s'établissent depuis le joint de grains vers le centre du grain, le film retrouvant ainsi une partie de sa contrainte de compression et son profil de surface initial.

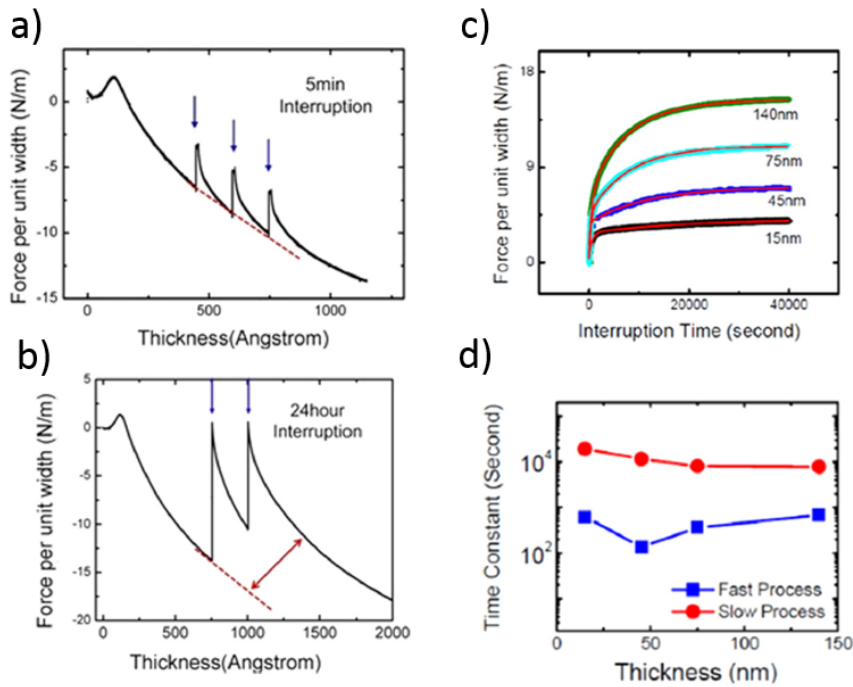


Figure. I.19 – a) et b) Évolution de la force par unité de longueur en fonction de l'épaisseur déposée lors de la croissance de films d'Au, durant laquelle le flux est interrompu à plusieurs reprises. Le temps d'interruption fut de 5 minutes et de 24 heures pour a) et b) respectivement. c) Évolution de la force par unité de longueur au cours de la relaxation à différentes épaisseurs des films d'Au. d) Constantes de temps obtenues par ajustement des données montrées en c) selon une loi de type exponentielle : $y = y_0 - y_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} - y_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}}$. τ_1 et τ_2 représentent la constante de temps du mécanisme rapide et lent de relaxation [64].

La proposition de ce dernier mécanisme par Koch *et al.* est également en totale contradiction avec le modèle de diffusion dans les joints de grains de Chason [24] et le modèle de surface de Yu et Thompson [67]. En effet, en 2014, Yu et Thompson exposent un nouveau

I.2 De la compréhension à la nanostructuration : piloter la taille des grains, la cristallinité et la contrainte résiduelle des films

mécanisme de relaxation réversible, de constante de temps rapide et modifiant la rugosité des films [67]. Ce mécanisme est relativement proche du mécanisme de diffusion en dehors des joints de grains mais implique des conséquences morphologiques non expliquées précédemment. À l'arrêt du flux, un changement de morphologie aux joints de grains se produit, les joints de grains "se creusent" (c'est à dire que la profondeur, entre le haut du grain et le bas du joint de grain, augmente) par diffusion de surface des atomes depuis le haut du joint de grains vers le centre du grain (voir figure I.20). Dans ce cas, la diffusion des atomes se fait donc uniquement en surface de manière à ce que les grains atteignent leur forme d'équilibre et diminuent l'angle dièdre θ . Lorsque la croissance reprend, les atomes ont toujours la possibilité de diffuser dans le joint de grains et ainsi remplir les rainures précédemment formées, augmentant ainsi la contrainte de compression et donc menant à une réversibilité apparente de la relaxation. Ici la relaxation est donc attribuée exclusivement à la diffusion des atomes en surface. En conclusion, ce mécanisme de relaxation va engendrer une rugosité de surface plus importante qu'en cours de croissance.

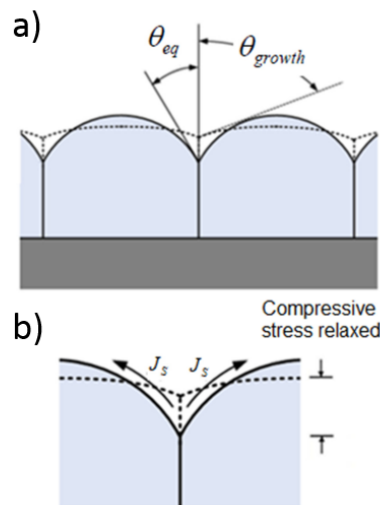


Figure. I.20 – a) Schéma du profil de surface avant (pointillés) et après (trait plein) relaxation. b) Schéma de la diffusion d'atomes permettant de "creuser" l'aplomb du joint de grains [67].

Ainsi la manipulation du flux ouvre une nouvelle voie vers la manipulation des propriétés des films minces telles que la taille des grains et la rugosité. En effet, en 2015, Flöttoto *et al.*, en choisissant judicieusement des séquences de dépôt et de relaxation, avec des temps et des vitesses de dépôt variables, ont réussi à faire croître des films minces d'Ag avec des tailles de grains allant de 63 nm à 436 nm et de rugosités différentes [68]. La figure I.21 montre l'évolution des contraintes pour différentes séquences de dépôt/relaxation, la rugosité et la taille des grains développées par chaque

film sont également montrées sur les images AFM. Ils mettent ainsi en exergue la forte corrélation entre la taille des grains, la vitesse de dépôt et l'amplitude de relaxation. Une augmentation de la densité de joints de grains (diminution de la taille des grains) et de la vitesse de dépôt mène à une augmentation de l'amplitude de relaxation. Cependant, nous avons déjà évoqué que les vitesses de dépôt rapides peuvent mener à de plus gros grains que les vitesses de dépôt lentes. Dans ce cas, on a deux effets antagonistes de la vitesse de dépôt, la prévision de l'amplitude de relaxation sera difficile de par les contributions opposées de la taille des grains et de la cinétique de croissance.

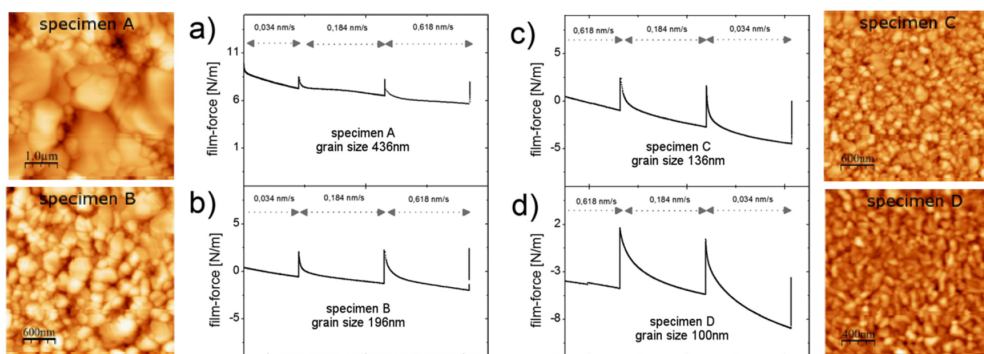


Figure. I.21 – a), b), c) et d) Évolution de la contrainte pendant la croissance de films d'Ag. Au cours du dépôt, différentes interruptions sont effectuées et les vitesses sont modifiées après chaque reprise de flux (comme indiqué sur chaque graphe). Les images AFM des films sont placées à côté des courbes de contrainte correspondantes [68].

I.2.2 Pulvérisation magnétron et dépôt d'énergie : une voie supplémentaire à la nanostructuration des films minces

Comme nous l'avons évoqué précédemment, le cas de la pulvérisation magnétron peut se révéler plus complexe que les autres techniques dans la compréhension de l'interdépendance entre microstructure et contrainte. En effet, le dépôt d'énergie ouvre de nouvelles possibilités dans le contrôle des propriétés des films minces. L'application d'une tension de polarisation au niveau du substrat va permettre d'accélérer les particules chargées émises par la cible et présentes dans le plasma (électrons secondaires, atomes pulvérisés, atomes du gaz inerte utilisé pour générer le plasma) et ainsi augmenter le dépôt d'énergie et influencer l'ensemble des mécanismes associés (re-pulvérisation, création de défauts ponctuels et linéaires, diffusion athermique, réflexion, *etc.*) [69].

Un modèle général indépendant du type de matériau considéré, présenté par Bilek

I.2 De la compréhension à la nanostructuration : piloter la taille des grains, la cristallinité et la contrainte résiduelle des films

et al., montre une évolution non monotone des microstructures et de la contrainte développée par les films avec l'augmentation de l'énergie [70]. En effet, à basses énergies (< 100 eV), les films sont poreux et présentent une contrainte en tension. Dans cette gamme d'énergie, l'augmentation de l'énergie mène alors à une augmentation de la tension. Au-delà de cette gamme, une augmentation de l'énergie densifie les films et mène à une contrainte en compression.

En 1974, par une étude comparative en évaporation par faisceau d'électrons et par pulvérisation magnétron, Bland *et al.* montrent que les morphologies de films de Cr et W sont fortement impactées par la présence de particules énergétiques dans le flux [71]. En effet, en pilotant la tension de polarisation du substrat, les auteurs contrôlent la structure colonnaire des films. Plus l'énergie des particules est importante et moins le film est colonnaire. Cependant, les contraintes développées en fonction de la tension de polarisation évoluent de façon non monotone. Si la contrainte augmente en compression de 0 à -300 V (phénomène d'atomique "peening" mis en évidence et modélisé dès 1993 par Davis [45]), elle diminue au-delà de -300V. En effet, les auteurs mentionnent un possible échauffement du substrat permettant une relaxation des contraintes de compression. Cette dernière observation est comparable aux effets de recristallisation proposés par Mausbach en 1995 [10], engendrant une croissance de grains dans le cas de films de Cu déposés par pulvérisation cathodique.

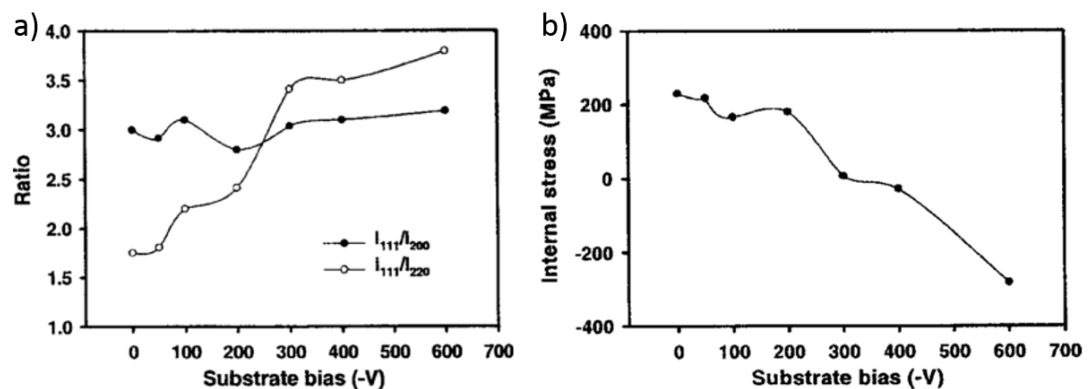


Figure. I.22 – a) Évolution du ratio des intensités de pics de diffraction (111)/(220) et (111)/(200). b) Évolution de la contrainte résiduelle des films de Cu en fonction de la tension de polarisation [72].

Des observations similaires ont été faites par Cheng *et al.* lors de la croissance de films de Cu par évaporation par arc cathodique [72]. La figure I.22.a. montre l'évolution de la texture des films lors de l'augmentation du bias, par comparaison des ratios

d'intensité des pics de diffraction. L'évolution des contraintes est reportée sur la figure I.22.b. Les auteurs relèvent une amélioration de la texture (111) et une augmentation de la contrainte de compression avec l'augmentation du bias. Cependant, Cheng *et al.* montrent une évolution non monotone de la taille des grains, de la rugosité et de la quantité de défauts avec l'augmentation du bias. Ils proposent alors que les mécanismes de dépôt d'énergie sont différents en fonction de la gamme d'énergie employée et mènent ainsi à des microstructures différentes. Dans le cas du cuivre déposé par évaporation par arc cathodique, si le Cu possède une énergie entre 86 et 459 eV, les atomes entrant en interaction avec le substrat vont perdre de l'énergie élastique et inélastique, se dissipant sous forme d'énergie thermique, renforçant ainsi les mécanismes de recristallisation (annihilation des défauts) et de croissance de grains. Ces mécanismes vont alors mener à des films mieux texturés, plus rugueux et possédant de plus gros grains. Lorsque l'énergie se situe entre 459 et 1199 eV, cette fois-ci les mécanismes de création de défauts et de re-pulvérisation sont majoritaires. Ceci mène à des films moins rugueux et possédant des plus petits grains. Cependant, les bornes de ces gammes d'énergie sont sujets à controverse, par exemple dans le cas de dépôt de films de Cu par pulvérisation magnétron Naeem *et al.*, montrent que la plage de basse énergie est comprise entre 63 et 114 eV [73].

Le développement de l'HiPIMS ces dernières années a amené la communauté scientifique à s'intéresser de plus près aux effets de densification des films. En effet, le principal intérêt de l'utilisation d'une décharge plasma par HiPIMS plutôt que DC, est l'obtention de films extrêmement denses sur une large gamme de matériaux, qu'ils soient de faibles ou de hautes mobilités [74]. De plus, au delà des transitions de texture observables, l'HiPIMS peut être également utilisé pour amorcer des transitions de phase dans le cas de matériaux réfractaires. En effet, il peut arriver que l'une des phases cristallines stables (ou métastables) de ces matériaux se développe plus facilement lors de fortes concentrations de défauts en surface et dans le film. C'est le cas du Ta par exemple où la phase CC (cubique centrée), très intéressante d'un point de vue électrique, n'est développée que dans une gamme d'énergie bien définie [75].

Ainsi la pulvérisation magnétron, comme l'ensemble des techniques de dépôt générant un flux constitué d'espèces énergétiques et thermalisées, ajoute de la complexité dans la compréhension des mécanismes atomistiques, de la microstructure et des contraintes. Cependant, ces espèces énergétiques, ouvrent de nouvelles voies de contrôle et de nouvelles possibilités pour piloter l'intégralité des propriétés physiques. L'utilisation judicieuse d'une tension de polarisation, ou d'une alimentation HiPIMS laisse libre choix à l'utilisateur de la morphologie (taille des grains, la rugosité), la phase cristalline (la

I.2 De la compréhension à la nanostructuration : piloter la taille des grains, la cristallinité et la contrainte résiduelle des films

densité, la texture, la phase formée), la quantité de défauts ponctuels et linéaires et surtout, de la contrainte résiduelle des films minces.

I.2.3 Modèles et mécanismes de génération de contrainte : bilan

Dans le but d'une meilleure visibilité de l'ensemble des mécanismes mis en jeu pendant et après la croissance, le tableau suivant répertorie les modèles les mieux établis. Ce sont ces mécanismes qui nous permettront de discuter l'évolution des contraintes et des microstructures des films obtenus dans le cadre de cette thèse.

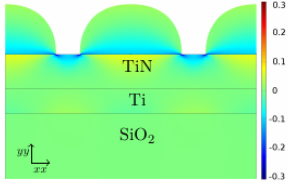
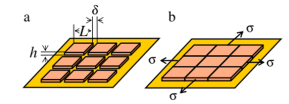
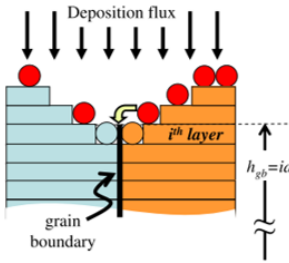
Mécanisme de croissance	Expression de contrainte	Signe de σ	R*	Schéma	Impact micro-structural	Quand ?	Réf.
Nucléation	$3D \Delta P = 2\frac{f}{r}$ $2D \Delta f \propto [1 - e^{-\frac{h_f}{\zeta d}}]$	- \pm	NON		Formation d'îlots en surface	1 ^{er} stade de croissance	[76]
Coalescence	$\sigma_T \propto \frac{\Delta\gamma}{L}$	+	NON		Formation de joint de grains	Pendant toute la croissance	[18, 31]
Diffusion d'atomes dans les joints de grains	$\sigma_c + (\sigma_t - \sigma_c)e^{-\frac{\beta D}{LR}}$	-	OUI		Aucun	Dès le 1 ^{er} joint de grain formé	[24]

Tableau I.1 – Liste des mécanismes prenant place en cours de croissance. * R = Réversibilité

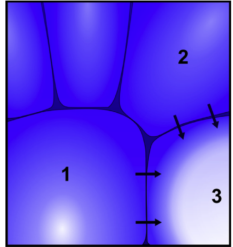
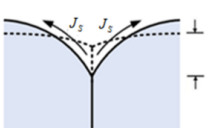
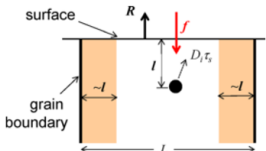
Mécanisme de croissance	Expression contrainte	Signe de σ	R*	Schéma	Impact microstructural	Quand ?	Réf.
Migration des joints de grains	$2 \frac{E}{1-\nu} \Delta a (\frac{1}{D} - \frac{1}{D_0})$	+	NON		Croissance des grains	Après continuité du film	[30, 77]
Rainurage des joints de grains	-	+	NON		Augmentation de la rugosité de surface	À l'arrêt du flux	[67]
Dépôt d'énergie	$\sigma_i + \sigma_{GB\text{énergie}} + \sigma_{G\text{énergie}}$	-	NON		Défauts ponctuels	En cours de dépôt	[43]
Re-pulvérisation	-	+			Formation de porosité et de lacunes		

Tableau I.2 – Liste des mécanismes prenant place en cours de croissance. * R = Réversibilité

I.2.4 Effet d'alliage, d'interface et de ségrégation : la réactivité chimique des éléments au service de la nanostructuration des films minces

Les parties précédentes ont montré que l'intégralité des propriétés des films peuvent être pilotées par combinaison de choix judicieux des paramètres de dépôt. À elle seule, la cinétique engendre de complexes interdépendances et il peut parfois être difficile d'optimiser à sa guise les propriétés des films. Cette partie propose donc un état de l'art centré sur une voie alternative pour contrôler la croissance des films, celle utilisant des éléments de nature chimique différente du métal à déposer. Soit en mettant à contribution des effets d'alliage quand la réactivité chimique avec le métal le permet, soit en utilisant le pouvoir surfactant de certains éléments en cours de croissance. Cette façon de manipuler les propriétés des films est applicable à l'ensemble des techniques de dépôt et l'état de l'art ne sera pas exclusivement axé sur la pulvérisation magnétron.

- *Croissance par co-dépôt : effet d'alliage et ségrégation*

L'utilisation des effets d'alliage est un moyen de plus en plus courant pour moduler les contraintes résiduelles des films tout en conservant les propriétés du métal pur initial. On peut citer à titre d'exemple les travaux de Hearne *et al.*, qui ont montré que l'ajout d'espèces Mn durant l'électrodéposition de films de Ni donne lieu à une augmentation de la contrainte de tension par incorporation d'atomes de Mn en site substitutionnel dans la maille de Ni. Ainsi, en pilotant simplement le ratio Ni :Mn, les auteurs contrôlent la contrainte résiduelle de leurs films [78].

Dans une série de papiers assez récents, le groupe de G.B. Thompson a étudié les effets d'alliage dans le cas de systèmes combinant à la fois des métaux de faible et de forte mobilités. On peut ainsi citer trois systèmes distincts, Cu :Ni (les deux éléments sont de forte mobilité) [79], Fe :Cr (les deux éléments sont de faible mobilité) [80] et Fe :Pt (cas d'un de faible mobilité et d'un de forte mobilité) [81]. Ce dernier cas est extrêmement révélateur quant à la possibilité de contrôler le mode de croissance, 2D ou 3D, par la teneur en Pt et donc les propriétés microstructurales qui en découlent. En effet, le comportement en contrainte va transiter de C-T (plutôt typique des matériaux de faible mobilité) à C-T-C (plutôt typique des matériaux de forte mobilité) lors de l'augmentation de la quantité de Pt durant un co-dépôt par pulvérisation magnétron. Ainsi, les auteurs peuvent déterminer la composition exacte de l'alliage Fe :Pt permettant d'obtenir d'un film mince exempt de contrainte résiduelle (obtenu pour Fe_{0,65}Pt_{0,35}). À

I.2 De la compréhension à la nanostructuration : piloter la taille des grains, la cristallinité et la contrainte résiduelle des films

noter, qu'au delà des effets d'alliage, une ségrégation de Pt dans les joints de grains est observée ce qui rend complexe la compréhension exacte des mécanismes atomistiques responsables de cette transition de mode de croissance [81].

La ségrégation de l'un des deux éléments est également observée dans le système Cu :Ni, où le Ni va ségréger dans les joints de grains de l'alliage Cu(Ni) ($x_{Ni} < 5\%$ at). Ce phénomène de ségrégation permet de développer des contraintes en compression bien plus hautes que dans le cas du Ni ou du Cu seul. De façon surprenante, l'augmentation de la quantité de Ni (au delà de 5 %) ne va pas mener à des contraintes compressives encore plus importantes, les joints de grains étant saturés en Ni, augmenter la concentration de cet élément va mener à une diminution de la contrainte de compression [79].

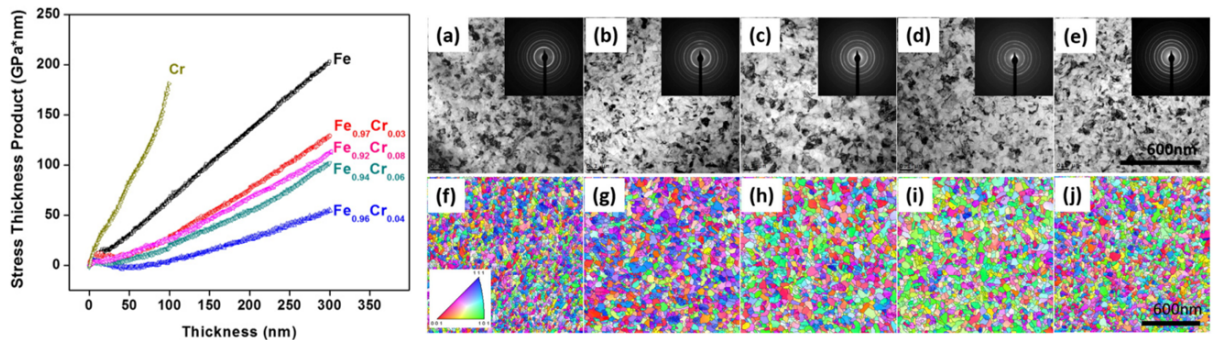


Figure. I.23 – Évolution de la contrainte en fonction de l'épaisseur déposée pour différents films $Fe_{1-x}Cr_x$. a)-e) Micrographies MET, clichés de diffraction et cartographies PED (Precession Electron Diffraction) des différents films. a) et f) $x = 0$; b) et g) $x = 0,03$; c) et h) $x = 0,04$; d) et i) $x = 0,06$; e) et j) $x = 0,08$ [80].

Enfin le système Fe :Cr va développer une forte interdépendance entre contrainte et taille de grains, comme le résume la figure I.23. La figure présente l'évolution de la contrainte en fonction de l'épaisseur déposée pour différents alliages $Fe_{1-x}Cr_x$, révélant une évolution non monotone de la contrainte moyenne et instantanée dans le régime post-continuité avec l'augmentation de la quantité de Cr. Les images a) à e) présentent les micrographies MET et les images f) à j) les cartographies PED (Precession Electron Diffraction), ces deux caractérisations mettant en exergue une dépendance complexe de la taille des grains et de la concentration en Cr. Pour de faibles quantités de Cr (en dessous de 4 %), les éléments Fe et Cr forment une solution solide avec de larges grains engendrant à une diminution de la contrainte de tension en comparaison à la contrainte développée lorsqu'ils sont déposés séparément. Cependant, au delà de cette quantité, le Cr devient non miscible dans le Fe, amorçant des effets de ségrégation aux joints

de grains du Fe, diminuant ainsi la taille des grains et augmentant la contrainte en tension.

La ségrégation des éléments peut se révéler très intéressante dans le contrôle des mécanismes atomistiques en surface et donc du mode de croissance. En effet, l'élément surfactant étant non miscible avec le reste du film, il va impacter fortement les étapes de nucléation et de coalescence. À titre d'exemple, l'utilisation d'un élément surfactant de faible (V) ou de haute (Ag) mobilité lors de dépôt de Cu va mener à un résultat similaire : la diminution de la taille des grains [82]. Ce constat réalisé par Kaub *et al.*, est en bon accord avec les résultats de Pletea *et al.* lors de la réalisation d'alliages Cu-Al. Dans cette étude, la présence d'une faible quantité d'Al (1-2 % at) décroît la mobilité de surface des atomes de Cu, bloquant ainsi les mécanismes de croissance de grains, menant à terme à des films constitués de plus petits grains [83].

Ainsi, l'utilisation de différentes combinaisons d'éléments peut se révéler être un atout majeur dans la conception des films minces. Mais, les effets d'alliage et de ségrégation demandent une bonne connaissance des diagrammes binaires des éléments mis en jeu afin de prévoir si le mécanisme impliqué dans la croissance est associé à la formation de solution solide ou plutôt à des effets de ségrégation.

- ***Ségrégation et réactivité aux interfaces***

Jusqu'à présent nous avons raisonné en considérant que le métal se déposait sur un substrat chimiquement non réactif, sans effet surfactant de l'interface mais également sans épitaxie possible. En d'autres termes, le métal se condense et croît sur une surface dite neutre ou inerte. Cependant, pour des substrats bien spécifiques, une croissance en épitaxie des films minces métalliques peut se produire, modifiant ainsi la microstructure et les propriétés physiques des films. On peut prendre pour exemple la croissance de films d'Ag, Cu et Au en température sur des substrats de mica (100) [84]. Dans le cas du Cu, la croissance en épitaxie peut être amorcée par sa forte réactivité chimique avec les semi-conducteurs tels que le Si et le Ge. Ainsi, la formation d'un alliage interfacial (de type Cu_3Si ou Cu_5Ge) sur substrat cristallin de Si ou Ge induit une croissance d'un film de Cu subséquentement épitaxié [85].

Il a été montré que le Cu et l'Ag, qui possèdent un grand nombre de propriétés similaires (mode de croissance, mobilité, *etc.*), ont des réactivités chimiques très différentes vis à vis du Ge [86]. On peut donc supposer que la modification des propriétés des films

I.2 De la compréhension à la nanostructuration : piloter la taille des grains, la cristallinité et la contrainte résiduelle des films

par la présence d'une sous-couche de Ge n'aura peut-être pas la même origine en termes de mécanismes mis en jeu pour ces deux métaux.

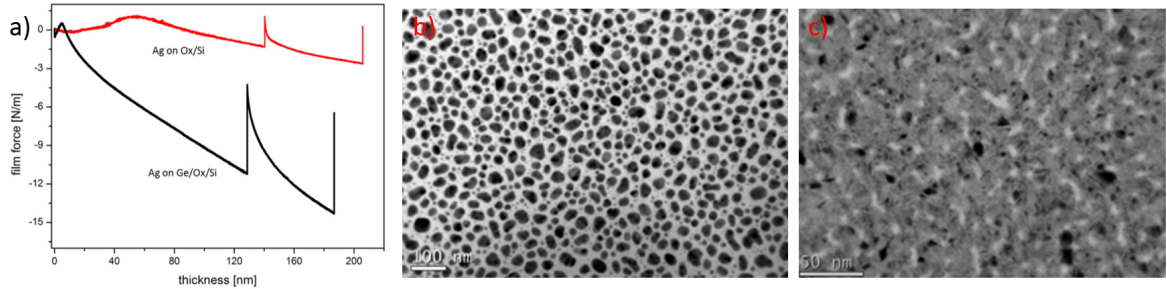


Figure. I.24 – a) Évolution des contraintes en fonction de l'épaisseur déposée de films Ag/SiO_x et Ag/*a*-Ge. Vues planes observées par MET du film Ag($h_f = 9$ nm)/SiO_x b) et Ag($h_f = 6$ nm)/*a*-Ge c) [87].

La modification des propriétés des films par la présence de cette sous-couche semble être similaire pour les deux métaux : par exemple, les films de Cu et d'Ag ont des résistivités électriques bien plus faibles sur Ge que sur verre et développent un mode de croissance 2D, ce qui n'est pas attendu pour ces métaux de forte mobilité [88]. D'un point de vue microstructural, Flötotto *et al.* [87] ont observé des tailles de grains plus petites et des films moins rugueux lors de la croissance de films d'Ag sur *a*-Ge plutôt que sur SiO_x. Ceci est dû à une modification de la dynamique de croissance du film. La figure I.24.a. montre une modification de la cinétique des différents stades de contrainte : la présence de la sous-couche de Ge décale le pic de tension vers les faibles épaisseurs et les amplitudes de contrainte développées dans le stade post-continuité sont très différentes. Les micrographies MET de films d'Ag déposés sur *a*-Ge et sur SiO_x sont reportées figure I.24.b. et c. pour des épaisseurs voisines (9 et 6 nm). On constate un stade de coalescence plus avancé sur *a*-Ge. La ségrégation des atomes de Ge depuis la sous couche vers la surface augmente l'énergie d'activation de diffusion de surface, priorisant ainsi la (re)nucléation d'îlots d'Ag à la surface menant à des films moins colonnaires [87].

L'argent ne semble pas être le seul élément dont la croissance est impactée par la présence d'un élément surfactant. Yang *et al.* montrent par Monte-Carlo cinétique que la diffusion du Cu est impactée par la présence d'un élément surfactant à l'interface tel que l'indium. La longueur de diffusion du Cu est diminuée en présence d'indium, la nucléation d'îlots de Cu est alors plus importante et les îlots plus petits [89]. À l'opposé, Schröder *et al.* montre que sur Ge, le mode de croissance devient couche par couche pour le Cu et l'Ag, ce qui implique une plus grande diffusion de surface [88]. Une troisième proposition

existe également pour laquelle le Cu croît par le biais d'un mode de croissance Stransky Krastanov. Ceci fut observé par Scudiero *et al.* lors de l'électrodéposition de Cu sur des substrats de Si et Ge polycristallins [90].

Ainsi, les mécanismes sous-jacents responsables des changements de morphologie et de microstructure restent sujets à discussion. Différentes hypothèses sont actuellement proposées : ségrégation en surface des espèces chimiques constituant la sous-couche, formation d'un alliage à l'interface, contrôle du mode de croissance par la mouillabilité de la surface, *etc.* Une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu en cours du dépôt nécessite donc une compréhension plus fine des mécanismes à l'échelle atomique.

I.3 Une compréhension multi-échelle : outils numériques de l'échelle atomique à l'échelle microscopique

Le couplage de mesures *in situ* et en temps réel avec une caractérisation *ex situ* détaillée des films déposés (microstructure, morphologie, propriétés électriques et optiques) fournit de précieuses informations sur l'interdépendance entre paramètres de dépôt et les propriétés des films. Ces diagnostics *in situ* et *ex situ* permettent ainsi une identification et une compréhension des mécanismes de croissance de l'échelle nanométrique à macroscopique. Cependant, les mécanismes de diffusion atomique en surface et en subsurface sont rarement accessibles expérimentalement. On peut tout de même citer le suivi par STM (Scanning Tunneling Microscopy ou Microscopie par effet tunnel) par Röst qui a permis l'observation de la croissance de film d'Au à l'échelle atomique [91].

Différentes études ont donc vu le jour ces dernières années, s'appuyant sur de la modélisation numérique, permettant une simulation depuis l'échelle atomique jusqu'à l'échelle nanométrique voire microscopique. Il existe de nombreuses approches numériques de simulation de la croissance : les simulations utilisant des approches quantiques, la dynamique moléculaire, on retrouvera également, dans les approches classiques, les méthodes de type Monte Carlo cinétique (kMC). On s'intéressera plus particulièrement dans cette thèse au kMC. Les méthodes ab-initio (DFT) et de dynamique moléculaire (DM) seront brièvement présentées, car elles sont directement impliquées dans le développement d'un kMC, fournissant les mécanismes et les configurations atomistiques à implémenter.

I.3.1 Dynamique moléculaire : avantages et limitations

Le but de ce paragraphe ne sera pas d'explicitier en détail le fonctionnement de la méthode de DM (son principe, ses limitations, ses potentialités...) mais plutôt de citer les différentes études de croissance numérique où la DM fut la méthodologie utilisée. On rappelle tout de même au lecteur que la DM est une méthode de calcul numérique qui va permettre de suivre la dynamique des atomes du système étudié, c'est à dire de simuler le mouvement de tous les atomes de ce système [92]. La DM s'appuie donc sur la résolution numérique des équations classiques du mouvement (intégration en temps des équations de Newton) pour l'ensemble des atomes. L'évolution au cours du temps de la position et de la vitesse des atomes est calculée grâce à la connaissance des forces qui s'exercent sur les atomes, ces dernières sont accessibles par l'utilisation d'un potentiel interatomique pilotant les interactions entre atomes. À chaque itération de calcul, le code cherche donc à minimiser l'énergie totale du système en autorisant le déplacement des atomes. Ainsi, l'ensemble des mécanismes de diffusion en cours de croissance se produira implicitement par la résolution des équations du mouvement de Newton et ne sont donc pas choisis par l'utilisateur. À noter que le système n'est pas contraint à un réseau fixe et la création de défauts hors sites cristallographiques est donc implicitement permise. L'algorithme de Verlet est le choix d'intégrateur le plus courant [93]. Cet algorithme va décrire les avancées de la trajectoire des atomes du matériau sur des intervalles de temps Δt . Les outils de calcul actuels permettent la simulation de systèmes de un à plusieurs millions d'atomes. Les limitations actuelles pour les calculs sont d'origine temporelle car les plus longs temps physiques atteints sont de l'ordre de la milliseconde. Il est donc important de retenir que la dynamique moléculaire ne permet pas de simuler des échelles de temps comparables aux expériences, de ce fait, les vitesses de dépôt et les mécanismes de croissance sont très largement accélérés.

Hwang *et al.* en 2012 [94] puis Zhu *et al.* en 2018 [95] étudient par DM et grâce au code LAMMPS [96] l'effet de la température lors de la croissance de films de Cu sur une surface de Si (001) dans la plage [300 K-900 K]. L'étude rend compte d'une croissance selon les plans (111) mais aussi d'une interdiffusion à l'interface entre les espèces Cu et Si, menant à la densification de l'interface par les espèces énergétiques de Cu. Les auteurs mettent ainsi en évidence l'apparition d'une contrainte de compression par la formation de cette interface. Dans le cas de cette étude, la morphologie des films (rugosité, porosité, taille de grains) n'a pas été étudiée de par la faible épaisseur de Cu déposée. L'implémentation de potentiel d'interaction atomique, définissant les interactions entre deux éléments de nature différente, permet la modélisation d'une large gamme de système et des mécanismes de croissance ayant lieu à l'interface. Un grand

nombre de systèmes a été étudiés par Hao *et al.*, dans le cas de dépôt de films métalliques (Ti, V, Fe, Co, Ni, Cu, W et Au) sur substrat d'Al [97].

L'évolution de la morphologie des films de Cu dans le cas d'homoépitaxie fut étudiée par Jing *et al.* en fonction du dépôt d'énergie. Une diminution de la rugosité avec l'augmentation de l'énergie des particules est observée [98]. Les temps de calcul ne permettent pas de simuler des films de Cu suffisamment épais pour observer les mécanismes de croissance survenant après la continuité des films (croissance de grains, formation de défauts, rugosité de surface, *etc.*). Pour surmonter ce problème, Zhou *et al.* ont simulé la croissance de films à 2D. Ainsi, les auteurs montrent la formation de macles en cours de croissance dans les films de Cu [99]. Dans cette étude, aucune dépendance n'est trouvée entre la formation des macles et la cinétique de croissance (vitesse de dépôt et température).

En 2013, Hubartt *et al.* étudient la croissance de films de Cu par GLAD (GLancing Angle Deposition) [100] sur une épaisseur de 20 ML (monocouches). Ils observent une évolution des microstructures en fonction de l'angle θ (angle entre la trajectoire des particules et la normale au substrat) similaire à l'expérience, c'est à dire la formation d'un film colonnaire avec une augmentation des porosités et de l'angle d'inclinaison β des colonnes par rapport à la normale au substrat avec l'angle θ . Ils mettent également en évidence le rôle des vibrations élastiques du réseau sur la coalescence, ce qui conduit à un grossissement des colonnes. En accord avec l'étude de Zhou [99], ils montrent également la formation de macles.

La DM n'étant pas contrainte à un réseau fixe, elle rend possible l'observation des contractions ou dilatations du réseau et permet ainsi une étude détaillée des contraintes développées. C'est ainsi que Pao *et al.* [101, 102] étudient les contraintes et les morphologies des îlots de Cu en fonction du nombre d'atomes constituant ces derniers. Ils retrouvent le résultat bien connu de la génération d'une contrainte de compression lors de la nucléation d'îlots. L'influence de l'énergie d'interface est également investiguée, si cette énergie diminue (cas d'un substrat peu mouillant), les îlots vont développer un rapport d'aspect plus élevé (hauteur/rayon de contact) et la contrainte en compression est quant à elle diminuée.

Une étude très récente de Zhou *et al.* [103] investigate la corrélation entre la forme des îlots, les énergies des espèces et les contraintes générées en cours de croissance d'un film de W. La figure I.25.a. montre l'évolution de la force par unité de longueur au cours de la

I.3 Une compréhension multi-échelle : outils numériques de l'échelle atomique à l'échelle microscopique

croissance du W pour différentes énergies des espèces incidentes et révèle une transition de tension à compression avec l'augmentation de l'énergie des espèces, résultats déjà observés expérimentalement.

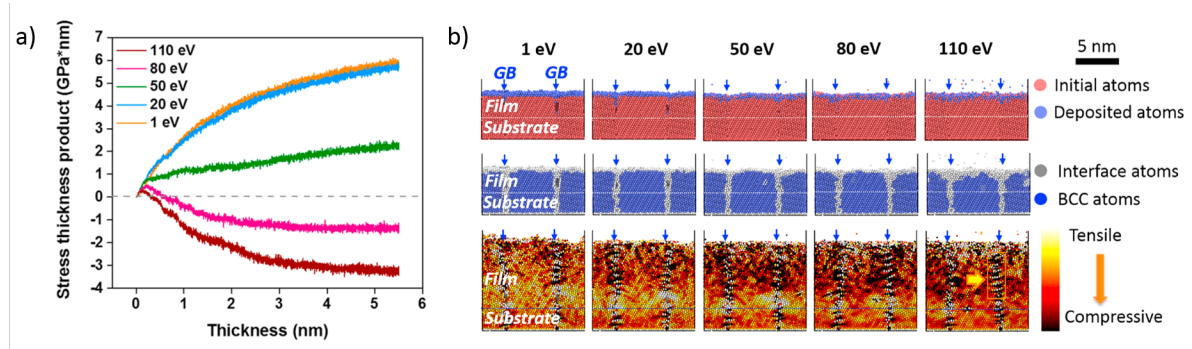


Figure. I.25 – Étude par DM de a) l'évolution de $\sigma \times h_f$ en fonction de l'épaisseur déposée de films de W pour différentes énergies des espèces incidentes. b) Vue transverse de l'interface entre le film et le substrat pour les différentes énergies utilisées [103].

Les images figure I.25.b. montrent le phénomène d'interdiffusion des espèces déposées sur le substrat, la cristallinité du film ainsi que la répartition des contraintes au sein du film. La présence de porosité sur les images à 1 et 20 eV est en accord avec la génération d'une contrainte de tension. L'augmentation de l'énergie mène à des joints de grains possédant une plus grande densité de défauts et un élargissement des zones dites "d'interface". Les auteurs montrent que la contrainte de tension générée pendant l'étape de coalescence est d'autant plus importante que la surface de contact entre deux îlots est grande, en bon accord avec les modèles analytiques déjà connus. L'effet de la rugosité sur la contrainte est également mis en évidence, les films ayant des profils de surface plus rugueux vont développer des contraintes de tension plus importantes. La rugosité des films est d'ailleurs corrélée à la texture développée par les films (les facettes (111) étant plus rugueuses que celles (100)).

En conclusion, la DM se trouve être un outil relativement puissant permettant de corréler les mécanismes atomiques de diffusion en surface et en volume, les réarrangements du réseau, les microstructures, les morphologies avec la contrainte développée. De plus, de par la résolution des équations de Newton, l'utilisateur n'a pas besoin de faire des hypothèses sur les mécanismes à implémenter ou bien à ignorer. Dans ce cas, c'est dans la description du potentiel interatomique que l'utilisateur devra être rigoureux. La possibilité de faire croître des films polycristallins est un avantage non négligeable, la modélisation des joints de grains ne posant pas de problème du fait de la non-rigidité du réseau et de la prise en compte des vibrations de celui-ci. Cependant, les limitations temporelles ne

permettent pas la simulation de grands systèmes (plusieurs centaines de monocouches) sur des temps de croissance réalistes (plusieurs secondes). En effet, les pas de temps en DM ($\sim 10^{-15}$ s) sont plus petits que la fréquence même de vibration des atomes ($\sim 10^{13}$ Hz). Enfin, l'implémentation d'un flux réaliste et représentatif de la pulvérisation magnétron n'a pas encore été effectuée par DM.

I.3.2 Code Monte Carlo cinétique : principe et application à la croissance des films minces

I.3.2.1 Principe du Monte Carlo cinétique

Contrairement à la DM, qui est une méthode dite déterministe, les méthodes Monte Carlo ne permettent pas de décrire la dynamique de l'ensemble des atomes au cours du temps, mais plutôt de suivre l'évolution des atomes par sauts atomiques entre deux états menant à un changement de configuration du système. Le Monte Carlo (MC) est donc une méthode stochastique et probabiliste. Historiquement, le nom de cette technique provient de la ville "Monte Carlo" connue pour la présence de nombreux jeux de hasard dans ses casinos. Les méthodes MC se basent sur l'utilisation de nombres aléatoires pour faire évoluer l'état du système. Dans le cas du Monte Carlo cinétique, kMC (kinetic Monte Carlo), il est possible d'attribuer à chaque "saut", une probabilité et un temps d'occurrence, ce qui permet de suivre l'évolution d'un système dans le temps. Plus particulièrement, le kMC permet de suivre l'évolution temporelle d'un système depuis quelques secondes à plusieurs heures. C'est cette méthode qui est utilisée pour modéliser la croissance des films minces depuis la diffusion atomique sur le substrat jusqu'à la microstructure finale. La diffusion des atomes se fait donc le plus souvent par sauts atomiques sur réseau², permettant de considérer les événements lents et les événements rares.

L'avantage principal de cette technique de modélisation est la possibilité d'utiliser des échelles de temps comparables à l'expérience avec des systèmes de taille souvent supérieure à la DM, tout en conservant une description de la matière par des entités atomiques. L'inconvénient est la nécessité pour l'utilisateur de créer par lui-même la liste des événements possibles au cours de la simulation. Cette liste doit donc être judicieusement construite pour permettre une description et une évolution correcte du système tout en conservant des temps de calculs réalisables par les ordinateurs actuels. Ainsi, réaliser une liste exhaustive de l'ensemble des mécanismes atomiques n'est pas toujours la décision la plus stratégique en matière de temps de calcul. Un événement

2. On note cependant le développement ces dernières années des méthodes hors-réseaux mais elles ne seront pas évoquées ici.

I.3 Une compréhension multi-échelle : outils numériques de l'échelle atomique à l'échelle microscopique

est défini à la fois par le type de mécanisme mais aussi par la localité de celui-ci, en effet, tous les sites d'un système n'ont pas la même liste de mécanismes probables. À chaque événement est ensuite associée une probabilité d'occurrence, nécessitant une bonne connaissance préliminaire du système étudié.

À chaque état i adopté par le système, le kMC va associer un temps de vie t_i à cet état. Ce temps est déterminé par le temps nécessaire au prochain événement pour se produire, donnant lieu à un nouvel état du système $i + 1$. Ici, les atomes n'ont pas de trajectoire et vont "sauter" d'une configuration à l'autre suivant l'événement retenu. À chaque nouvel état $i + 1$ atteint par le système, le kMC actualise la liste des événements et y inclue la liste de l'ensemble des événements maintenant possibles sur les sites impactés par le passage de l'état i à l'état $i + 1$. À chaque événement possible m , il associe une probabilité et un temps d'occurrence (P_m et t_m). La probabilité d'occurrence est déterminée par une loi d'Arrhénius en accord avec la théorie de l'état de transition qui permet de connaître les cinétiques de réaction selon :

$$P_m = \nu \cdot e^{-\frac{E_m}{kT}}, \quad (\text{I.10})$$

où ν est la fréquence d'essai permettant de rendre compte de la fréquence de vibration du cristal, E_m énergie associée à l'événement considéré (déterminé par DFT (Density Functional Theory), DM ou expérimentalement), T la température et k la constante de Boltzmann.

La DM ayant été explicitée dans la partie précédente nous évoquerons ici uniquement la méthode DFT. La méthode DFT, théorie de la fonctionnelle de la densité, est une méthode de calcul visant à résoudre la structure électronique des systèmes et fut développée en deux temps par Hohenberg [104] *et al.* en 1964 et Kohn [105] *et al.* en 1965. Elle s'appuie donc sur la résolution de l'équation de Schrödinger. En pratique, la DFT s'attelle à la résolution des équations de Kohn-Sham, qui peuvent être résolues par un processus itératif et qui réduit le système à plusieurs corps à un système à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions. Cette méthode de calcul est très souvent combinée au kMC car elle permet l'obtention des chemins de plus faibles énergies (MEP : Minimum Energy Path) pour passer d'une configuration i à $i+1$ et des énergies de diffusion en surface, indispensable à la bonne description des mécanismes de croissance.

L'intégration de la partie aléatoire du kMC se fait ensuite dans le calcul des temps d'occurrence de chaque événement (permettant ainsi de discriminer entre deux événements pouvant avoir la même probabilité d'occurrence). Ce processus est décrit par Fichthorn

et al. comme un processus suivant une loi de Poisson [106], on exprime alors la temps d'occurrence t_m de la façon suivante :

$$t_m = \frac{-\log(Z)}{P_m} \quad (\text{I.11})$$

où Z est un nombre aléatoire.

Ainsi, l'événement choisi pour passer d'un état i à $i + 1$, sera celui ayant le plus petit temps d'occurrence.

I.3.2.2 Codes existants : avantages et limitations

De ce principe sont nés ces dernières années plusieurs codes de kMC permettant de modéliser la croissance des films minces. Nous tenterons ici de répertorier les plus connus et les plus couramment utilisés pour montrer les avantages et les limitations de chacun.

En 1989, Westra *et al.* [107] ont développé le code de simulation SIMBAD (SIMulation by BALListic Deposition) s'appuyant sur le modèle de Brett [108] permettant de suivre l'évolution de la densité de la structure colonnaire lors de la croissance de films minces à 2D. Les atomes sont modélisés par des disques à 2D et peuvent arriver sur le substrat avec un angle déterminé par l'utilisateur (GLAD). L'arrivée de la particule se fait au dessus du film en cours de croissance, de manière aléatoire, puis se dépose sur le substrat grâce à une trajectoire rectiligne. Les atomes sont autorisés à diffuser sur des sites plus stables que celui d'arrivée. Il est possible de différencier le cas faible et forte mobilité en imposant des conditions différentes sur les mécanismes de diffusion. À titre d'exemple, les atomes de faible mobilité vont diffuser sur le site stable le plus proche à condition que ce nouveau site soit en contact avec au minimum deux atomes. Dans le cas des mobilités moyennes et hautes, l'atome diffusera sur le site le plus hautement coordonné dans un rayon de trois (mobilité moyenne) ou quatre (haute mobilité) fois le diamètre atomique. Ce code permet de rendre compte de l'influence de l'angle entre le substrat et la trajectoire des particules sur la structure colonnaire du film. Cependant, la bi-dimensionnalité des calculs ne permet pas de rendre compte des facettes potentiellement formées en surface. De plus, la simplicité du modèle de diffusion ne permet pas d'être adapté au cas de la pulvérisation magnétron et du dépôt d'énergie, ni de rendre compte des différents stades de croissance. Ainsi, comprendre la corrélation entre mécanismes de diffusion et mode de croissance est impossible.

En 2000, Smy *et al.* développent un modèle 3D, appelé 3D films [109]. La description

I.3 Une compréhension multi-échelle : outils numériques de l'échelle atomique à l'échelle microscopique

du système se fait par cube, chacun représentant l'agrégation d'entités identiques, un cube représentant un atome dans le cadre de leur étude. Des processus de croissance sont également implémentés tels que la nucléation, l'effet d'ombrage, la mobilité des "atomes", *etc.* Le modèle permet de prédire la microstructure, la densité et la surface spécifique des films. La trajectoire des atomes déposés est également rectiligne avant de rencontrer la surface du film. La diffusion des atomes en surface est autorisée et a pour vocation de diminuer la courbure du substrat. En 2001, les auteurs implémentent un module permettant de rendre compte du transport thermique dans ces films en fonction de la porosité de ces derniers [110]. Ainsi, 3D films rend compte des mêmes effets en cours de croissance que SIMBAD mais permet cette fois ci une description en 3D des films et la détermination de propriétés physiques macroscopiques. Cependant, la description du système par agglomérats d'atomes ne permet toujours pas une description fine des mécanismes atomiques prenant place au cours des premiers stades de croissance.

Dans la même période Huang et Gilmer développent ADEPT, un code de kMC à 2D permettant de simuler différentes orientations cristallographiques des films cubiques et ainsi d'investiguer le développement de texture préférentielle en fonction de l'angle d'incidence et de la focalisation du flux. Le principe de dépôt et de diffusion est le suivant : un atome arrive sur la surface en une coordonnée choisie aléatoirement. À chaque atome est attribuée une trajectoire de diffusion selon une distribution cosinus déterminée par DM. L'atome diffuse ensuite en surface le long de cette trajectoire de manière à trouver aléatoirement un site stable. Une règle de contact est intégrée de manière à éviter le positionnement d'atomes sur des sites de coordinence inférieure à trois dans le cas des CFC (cubique faces centrées). La diffusion des atomes se fait alors par saut atomique aux plus proches voisins et par calcul de la barrière de diffusion (qui ne dépendra que de la coordinence du site d'arrivée et de départ). La diffusion par saut multiple et le choix d'une barrière ES (Ehrlich-Schwoebel, barrière d'énergie supplémentaire subie par les atomes lors de la descente d'une marche en surface) en bord de marche sont également implémentés [111, 112]. En 2002, le code est amélioré de façon à discriminer les atomes constituant le joint de grains et ceux constituant le grain. Ainsi, la migration des joints de grains peut également être modélisée en cours de croissance permettant ainsi aux auteurs d'étudier l'influence de la migration des joints de grains sur la texture développée [113]. Enfin, en 2004, les auteurs réussissent à modéliser la croissance d'un film polycristallin, développant des grains ayant des directions de croissance différentes en compilant trois réseaux 2D différents [114]. La figure I.26 présente la croissance d'Al polycristallin par le code ADEPT. Le code permet de modéliser la croissance du film, des premiers stades de croissance (a. et d.) jusqu'aux microstructures développées (c. et

f.) pour deux vitesses de dépôt différentes : $1 \mu\text{m}/\text{min}$ (a. à c.) et $200 \mu\text{m}/\text{min}$ (d. à f.). Cependant, la description du système se faisant atome par atome et la présence d'un réseau multiple rend les calculs à 3D extrêmement longs. Les auteurs supposent alors que la création d'un véritable modèle 3D multi-réseau ne sera possible qu'après une importante avancée technologique en informatique.

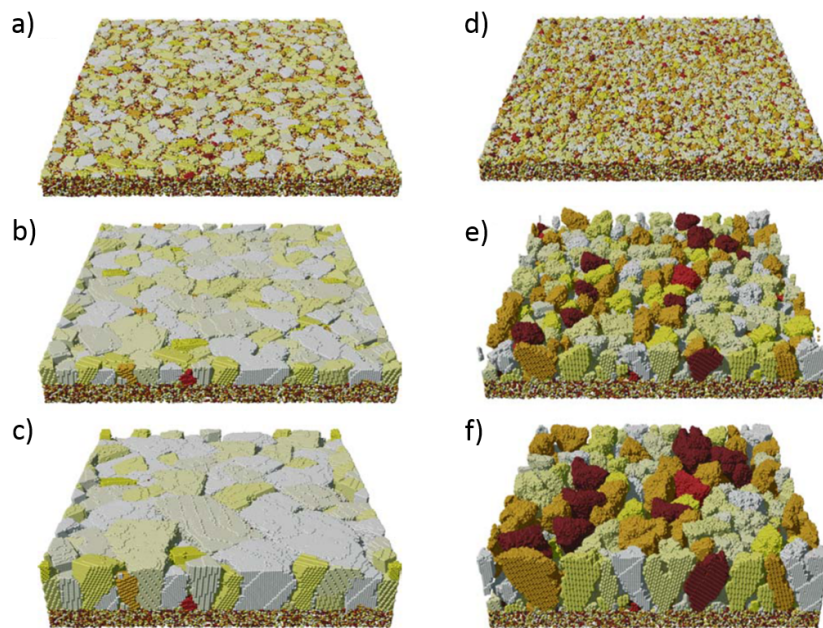


Figure. I.26 – Croissance d'un film mince d'Al par le code ADEPT. L'épaisseur déposée d'Al est de 0,5 nm a), 5 nm b) et 15 nm c) pour un flux de $1 \mu\text{m}/\text{min}$ et de 0,5 nm d), 5 nm e) et 15 nm f) pour un flux $200 \mu\text{m}/\text{min}$ [114].

Plus récemment, en 2010, Besnard *et al.* développent un nouveau code, Simul3D, basé sur réseau rigide cubique, chaque atome est modélisé par un cube se déplaçant en trajectoire rectiligne et possédant son énergie propre à son arrivée [115]. L'énergie de chaque site vide ou occupé peut être obtenue grâce à un modèle s'étendant jusqu'au troisième voisin. Par comparaison des énergies des sites et des énergies des adatoms, les événements de diffusion probables sont ainsi déterminés. Le flux d'atomes utilisé par le dépôt peut-être simulé par le logiciel SIMTRA [116], qui permet de rendre compte d'un flux d'atomes représentatif du flux de la chambre de dépôt utilisée (génération du gaz d'atomes et transport de celui-ci dans la chambre). Si ce code permet l'utilisation d'un flux d'atomes au plus proche de l'expérimental, la simplicité du modèle utilisé pour gérer le mouvement des atomes ne permet pas de rendre compte de certains événements complexes dus à la présence de marche, la nucléation d'îlot, *etc.* Le dépôt d'énergie n'est pas pris en compte également.

I.3 Une compréhension multi-échelle : outils numériques de l'échelle atomique à l'échelle microscopique

En 2011, Álvarez *et al.* développe un nouveau code kMC, dérivant de 3D films [109] et adapté à la modélisation de croissance GLAD [117]. Le réseau est cubique simple et les atomes sont modélisés par des cubes. Les particules du gaz possèdent alors une trajectoire bien définie et rectiligne (angles θ et ϕ sélectionnés selon une distribution gaussienne). La particularité de ce code est de tenir compte des interactions particules-surface au cours de la traversée de l'atome dans la chambre. Ainsi, une particule suffisamment proche de la surface peut être déviée de sa trajectoire et venir s'adsorber à la surface sur un site stable (présence de seconds voisins). Seulement deux mécanismes de croissance sont alors implémentés : dépôt de l'atome par collision avec la surface ou dépôt d'atomes sur un site stable grâce à la définition d'un coefficient de collage. Cette approche moins complète que les codes précédents permet une bonne reproduction des effets d'ombrages des colonnes dans le cas des dépôts GLAD.

Le code MODENA, développé par Nita *et al.* en 2016, n'utilise pas de coefficient de collage mais tient compte d'une possible interaction entre la surface et la particule en mouvement [118]. Le réseau utilisé est un réseau CFC avec les sites octaédriques occupés, le code ayant été spécifiquement développé pour la croissance GLAD de TiN. Le flux d'atomes peut être d'abord simulé par SIMTRA [116] permettant d'être au plus près des conditions expérimentales. Les atomes se déplacent sur des trajectoires rectilignes et l'introduction d'un paramètre de capture, r_0 , permet de dévier les particules de leur trajectoire quand celles-ci interagissent avec un site stable de la surface. Un modèle de diffusion en surface et en volume est également intégré, modèle s'appuyant sur la diffusion au NN et NNN (premiers et seconds voisins respectivement). Les auteurs introduisent également une règle de contact avec la surface, obligeant l'ensemble des atomes du film à avoir une coordinence minimale, celle-ci fixée par l'utilisateur. Le code a permis une très bonne reproduction de la morphologie des films observée expérimentalement, ainsi que de rendre compte de la formation de facettes en surface pour différentes températures et vitesses de dépôt.

Le dernier logiciel que nous citerons dans cette partie est le logiciel de simulation NASCAM (NANoSCALE Modeling) [119, 120]. Dans le développement de ce code, les événements implémentés sont les suivants : diffusion sur une terrasse, diffusion vers un site possédant une coordinence égale, inférieure ou supérieure au site de départ, détachement d'atomes des îlots, saut de marche (vers le bas et le haut), dépiégeage depuis un défaut du substrat, évaporation des espèces, re-pulvérisation. L'énergie d'activation de chaque mécanisme doit alors être spécifiée par l'utilisateur. De façon à modéliser au mieux les

dépôts GLAD, la rotation du substrat est également permise en cours de croissance. Le choix du substrat et de l'orientation du substrat est réalisé par l'utilisateur. Enfin, ce code se base également sur "l'observation de la surface" par la particule. En d'autres termes, la particule se déplace sur une trajectoire rectiligne définie par son vecteur vitesse. Le long de cette trajectoire, l'atome peut passer plus ou moins près d'un site stable. Les auteurs ont donc défini un paramètre de collage, permettant à la particule d'avoir une probabilité positive de se coller sur un site stable en cours de déplacement, si celle-ci passe suffisamment près. Dans ce cas, la particule est déviée de sa trajectoire et se dépose sur le site stable rencontré. Ce code est en perpétuelle évolution, le (re-)dépôt des espèces pulvérisées du film ainsi que les dépôts réactifs ont été récemment implémentés [121, 122].

Ainsi, plusieurs codes de Monte Carlo cinétique ont déjà vu le jour et ont prouvé leur robustesse pour comprendre la corrélation microstructure/mécanisme de diffusion. La liste faite ici n'est pas exhaustive, mais répertorie les codes les plus utilisés à l'heure actuelle. Pour le moment, seul NASCAM est en téléchargement libre, les autres codes nécessitent de réaliser des collaborations avec les équipes concernées. Les points forts et points faibles de chacun des codes en 3D sont résumés dans le tableau I.3.

I.4 Conclusion

Les différentes études exposées ci-dessus ont prouvé l'efficacité des mesures *in situ* et en temps réel pour un suivi précis de la croissance et des différents stades qui la composent. Si certaines questions se posant sur l'interdépendance existante entre les microstructures développées et la dynamique de croissance ont trouvé réponse, certains aspects restent encore à être explorés. En effet, l'impact de la cinétique sur la microstructure reste sujet à controverse. De plus, la modulation des propriétés par l'utilisation d'additifs, ne trouve pas d'explications uniques : effets de mobilités des espèces, effet chimique et de ségrégation. Enfin, si les codes kMC permettent une meilleure appréhension de la croissance à l'échelle atomique, ces codes ne fournissent pas une modélisation de dépôt des films minces proche des conditions de la pulvérisation magnétron. Ainsi, le couplage des mesures *in situ* et d'un code kMC particulièrement développé pour la croissance par pulvérisation magnétron constituerait une stratégie pertinente pour la résolution des problèmes exposés dans ce chapitre.

Nom du code [ref]	Points forts	Points faibles
3D films [109]	<ul style="list-style-type: none"> - Rend compte des mécanismes de croissance - Corrélation transport thermique / microstructure 	<ul style="list-style-type: none"> - Pas de description atomique de la matière - Pas de flux réaliste
ADEPT [111], [112]	<ul style="list-style-type: none"> - Simulation de films polycristallins avec une description atomique - Simulation des joints de grains - Un seul modèle de diffusion pour toutes les configurations 	<ul style="list-style-type: none"> - Pas de flux réaliste - Pas de prise en compte du dépôt d'énergie - Temps de calcul longs
Sim3D [115]	<ul style="list-style-type: none"> - Modèle de diffusion jusqu'au 3^{ème} voisin - Flux réaliste par output SIMTRA 	<ul style="list-style-type: none"> - Pas de dépôt d'énergie - Pas d'influence de la surface sur le modèle de diffusion (marches, <i>etc.</i>)
NASCAM [119]	<ul style="list-style-type: none"> - Téléchargement libre - Interaction surface / particules - Prise en considération de la morphologie de surface sur les événements de diffusion (marches, <i>etc.</i>) 	<ul style="list-style-type: none"> - Pas de diffusion athermique - Pas de modèle de diffusion généralisé
Code Álvarez [117]	<ul style="list-style-type: none"> - Bonne reproduction des effets d'ombrage par les colonnes 	<ul style="list-style-type: none"> - Aucun mécanisme de diffusion en surface
MODENA [118]	<ul style="list-style-type: none"> - Flux réaliste et interaction atomes/surface - Modèle de diffusion général 	<ul style="list-style-type: none"> - Réseau adapté seulement pour TiN - Pas de dépôt d'énergie

Tableau I.3 – Résumé des points forts et points faibles des codes de Monte Carlo cinétique exposés dans cette partie.

Chapitre II

Méthodes expérimentales

Sommaire

II.1 Suivi de la croissance <i>in situ</i> et en temps réel : couplage de différents outils de diagnostic	65
II.1.1 Mesure de courbure et suivi des contraintes	65
II.1.2 Spectroscopie de réflectivité différentielle de la surface (SDRS), propriétés optiques et morphologiques	68
II.1.3 Mesure de résistivité électrique et épaisseur caractéristique	73
II.1.4 Diffraction et réflectivité des rayons X utilisant le rayonnement synchrotron : évolution structurale et morphologique	76
II.2 Caractérisations morphologiques et microstructurales <i>ex situ</i> des films minces	78
II.2.1 Diffraction et réflectométrie des rayons X	78
II.2.2 Analyse par microscopie électronique en transmission (MET)	79
II.2.2.1 Préparation des échantillons	79
II.2.2.2 Imagerie et diffraction	80
II.2.3 Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)	82

Chapitre II. Méthodes expérimentales

Cette partie présente l'ensemble des techniques expérimentales ayant permis la réalisation des études présentées dans ce manuscrit. L'ensemble des films étudiés dans cette thèse ont été réalisés par pulvérisation magnétron dans le bâti de dépôt PUMA présent au laboratoire.

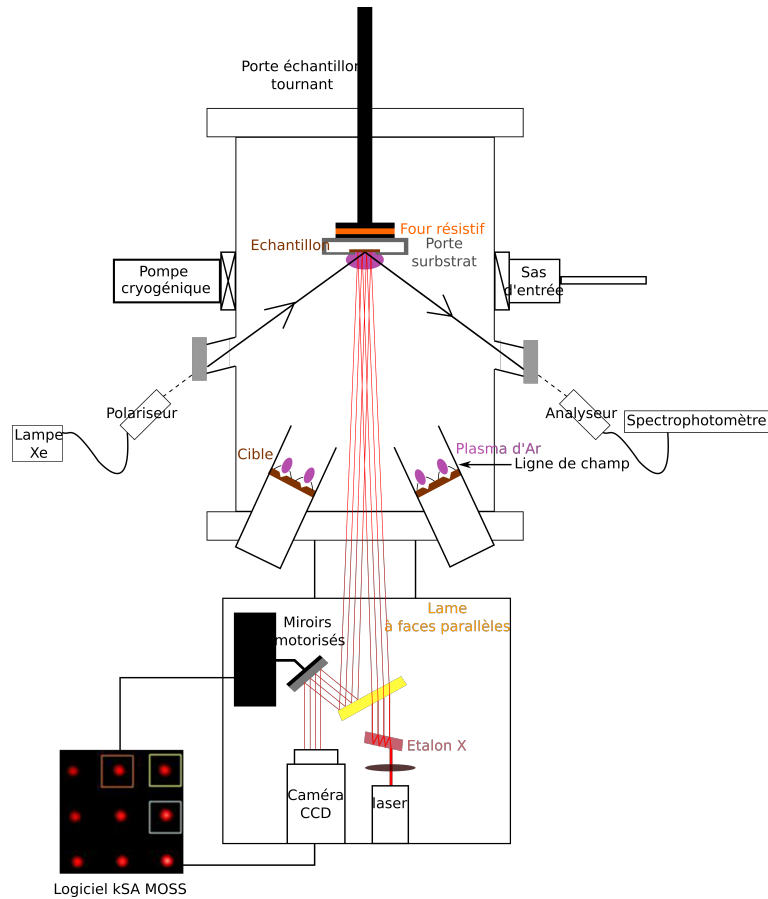


Figure. II.1 – Schéma descriptif du bâti de dépôt utilisé pour la croissance des films minces étudiés dans ce manuscrit. Les dispositifs de suivi de courbure (kSA MOSS) et de réflectivité optique SDRS sont également schématisés.

Les détails techniques de ce bâti sont décrits dans les thèses d'A. Fillon en 2010 et J. Colin en 2015 [1, 2]. La spécificité de ce bâti est de posséder une grande distance cible-substrat (18 cm) permettant de décorrélérer les phénomènes se produisant au niveau du substrat de ceux se produisant au voisinage de la cible. Le bâti est équipé de 3 magnétrons (de diamètre 7,5 cm) disposés en géométrie confocale. L'angle entre la normale au substrat et les magnétrons est de 25° . Ces derniers sont alimentés par des générateurs en DC ou en RF. Le pompage dans l'enceinte et dans le sas d'entrée est assuré par une pompe cryogénique et par une pompe turbo-moléculaire respectivement. Le vide limite dans l'enceinte est d'environ 5.10^{-8} mbar. Un schéma succinct du bâti est présenté figure II.1. Les conditions de dépôt spécifiques des différents échantillons seront précisées dans les

chapitres correspondants aux films étudiés.

II.1 Suivi de la croissance *in situ* et en temps réel : couplage de différents outils de diagnostic

Le bâti de dépôt PUMA a la particularité d'être équipé de hublots périphériques permettant l'installation de différentes techniques de mesure *in situ* et en temps réel. La mesure de courbure (kSA MOSS : Multiple beam Optical Stress Sensor) et la mesure SDRS (Spectroscopie de réflectivité différentielle de la surface) peuvent être couplées comme le montre la figure II.1. L'installation de la mesure de résistivité durant la croissance quant à elle ne permet pas l'utilisation simultanée des deux techniques précédentes. La suite de ce paragraphe est dédiée à la description détaillée de ces trois techniques. Une dernière partie sera consacrée à la description du suivi *in situ* et en temps réel de la croissance par diffraction et réflectivité des rayons X (DRX et XRR).

II.1.1 Mesure de courbure et suivi des contraintes

Le bâti PUMA est équipé d'un dispositif MOSS conçu par k-Space Associates © [123]. Ce dispositif permet à l'utilisateur de suivre l'évolution de la courbure du substrat en cours de croissance et ainsi de la contrainte. Les conventions utilisées pour les mesures de courbure sont rappelées en figure II.2 : une couche en tension engendre une contrainte positive et un rayon de courbure positif tandis qu'une couche en compression induit une contrainte négative et un rayon de courbure négatif.

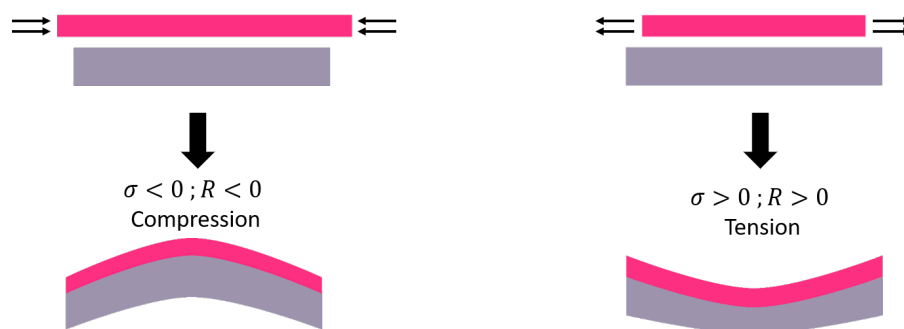


Figure. II.2 – Schéma conventionnel des courbures adoptées par le substrat (gris) et le film (rose) quand ce dernier est en tension ou en compression biaxial dans le plan du substrat.

Dans ce but, le substrat carré est posé sur ses quatre coins et donc libre de tout mouvement. Un réseau de spots laser 3×3 est généré à l'aide d'un faisceau laser (658 nm, 22 mW) traversant deux lames à faces parallèles disposées orthogonalement, puis se

réfléchissant sur le substrat. Les faisceaux réfléchis sont alors recueillis sur une caméra CCD.

La distance entre spots réfléchis est modifiée si l'angle de réflexion est modifié. Cet angle de réflexion est dépendant de la courbure du substrat, la distance entre spots porte donc l'information de la courbure. Le schéma du dispositif est placé en figure II.3.

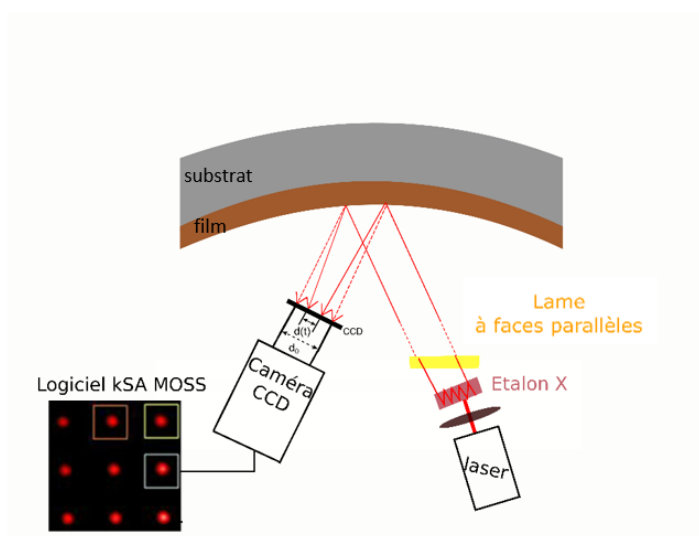


Figure. II.3 – Schéma descriptif de la technique MOSS utilisée pour mesurer les contraintes en cours de dépôt.

Un logiciel de traitement et d'acquisition en temps réel fournit à l'expérimentateur la valeur en cours de croissance du rayon de courbure κ grâce à la relation suivante :

$$\Delta\kappa(t) = -\frac{\delta d(t) \cos(\alpha)}{d_0 2L} \quad (\text{II.1})$$

avec, $\Delta\kappa$ la variation du rayon de courbure du substrat (en m^{-1}); $\delta d(t) = d(t) - d_0$ où $d(t)$ est la distance entre spots mesurée à l'instant t et d_0 la distance de référence initiale entre spots; α l'angle de réflexion et L la distance substrat - caméra. Dans notre cas, $\alpha \sim 0^\circ$ et $L \sim 70 \text{ cm}$.

En considérant le substrat comme une plaque fine isotrope, la théorie des plaques minces élastiques d'un système composite s'applique, on peut poser les hypothèses suivantes :

- L'épaisseur de l'ensemble film/substrat est faible devant ses dimensions latérales (ici épaisseur $\sim 100 \mu\text{m}$ et échantillon de $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$)

II.1 Suivi de la croissance *in situ* et en temps réel : couplage de différents outils de diagnostic

- L'épaisseur du film est faible devant celle du substrat
- Le système possède un plan neutre ne subissant pas de déformation lorsque le substrat se courbe
- La contrainte transversale est nulle, seules les contraintes biaxiales sont ressenties par le système
- Le substrat est homogène et élastiquement isotrope (substrat de Si monocristallin (100))
- L'élasticité linéaire s'applique
- Les déformations sont relativement faibles, le rayon de courbure est de l'ordre du km pour les plus faibles contraintes

On peut relier aisément la courbure du substrat aux contraintes des films minces développées en cours de croissance par la relation développée par Hoffman dérivant de celle de Stoney [124, 125] :

$$\Delta\kappa \simeq \frac{6\frac{F}{w}}{M_S h_S^2} \quad (\text{II.2})$$

Avec, $\frac{F}{w}$ la force par unité de longueur (en $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$); $M_S = \frac{E_S}{1-\nu_S}$ le module biaxial du substrat (en Pa) avec E_S et ν_S le module d'Young et le coefficient de poisson du substrat ; h_S l'épaisseur du substrat (en m).

L'épaisseur du substrat sera donc nécessairement mesurée à chaque acquisition (de l'ordre de $100\ \mu\text{m}$) et le module biaxial M_S sera pris égal à celui des substrats de Si soit $180,3\ \text{GPa}$ [126].

Cette force par unité de longueur peut être reliée d'une part à la contrainte moyenne $\overline{\sigma}_f$ et à l'épaisseur du film h_f selon :

$$\frac{F}{w} = \overline{\sigma}_f \times h_f \quad (\text{II.3})$$

Au delà de la contrainte moyenne, il est possible d'obtenir des informations sur la contrainte instantanée (parfois aussi appelée incrémentale) σ_i à partir de la relation suivante :

$$\frac{d(\frac{F}{w})}{dt} = \sigma_i(h_f) \frac{dh_f}{dt} + \int_0^{h_f} \frac{d\overline{\sigma}_f(z, t)}{dt} dz + \frac{\Delta f}{dt} \quad (\text{II.4})$$

La contrainte σ_i représente la contrainte instantanée due à la formation d'une nouvelle couche élémentaire d'épaisseur dh_f ; le deuxième terme correspond à une modification de la contrainte due à des mécanismes prenant place dans les couches enterrées et le dernier terme permet de rendre compte des sauts de contrainte à la surface et aux interfaces [127–129].

L'ensemble des détails d'analyse d'images des réseaux de spots lasers acquis pendant la mesure et les incertitudes associées ont été explicités dans une thèse précédente [1]. On rappellera ici que les incertitudes sur la contrainte sont de l'ordre de 4% (incertitude principalement apportée par l'erreur de mesure d'épaisseur du substrat) et que la plus faible force mesurable est de $\sim 0,12 \text{ N.m}^{-1}$ correspondant donc à une sensibilité de l'ordre de $\sim 0,5 \text{ GPa}$ pour 2 \AA déposé sur un substrat d'épaisseur $h_s = 100 \text{ }\mu\text{m}$.

II.1.2 Spectroscopie de réflectivité différentielle de la surface (SDRS), propriétés optiques et morphologiques

Cet outil de diagnostic est basé sur le suivi de l'évolution de réflectivité optique du matériau en cours de croissance. Rappelons que les matériaux, selon s'ils sont diélectriques ou bien métalliques, n'ont pas la même réponse optique pour une même sollicitation lumineuse. Pour caractériser cette réponse, on définit la réflectivité R et la transmittance T .

Soit une bicouche représentée figure II.4, prenons pour exemple un métal déposé d'indice optique complexe $N_1 = n_1(\lambda) + ik_1(\lambda)$ sur un substrat d'indice optique complexe $N_2 = n_2(\lambda) + ik_2(\lambda)$.

On définit θ_i comme étant l'angle entre la direction de la lumière incidente et la normale à la surface et θ_j l'angle de réfraction entre l'onde transmise dans le matériau et la normale. La continuité du champ électromagnétique à la traversée de l'interface permet d'obtenir les coefficients complexes de Fresnel, r et t , qui dépendent de la polarisation p (parallèle au plan d'incidence) ou s (perpendiculaire au plan d'incidence). Ils s'expriment alors comme suit :

$$r_{pij} = \frac{n_j \cos \theta_i - n_i \cos \theta_j}{n_j \cos \theta_i + n_i \cos \theta_j}; r_{sij} = \frac{n_i \cos \theta_i - n_j \cos \theta_j}{n_i \cos \theta_i + n_j \cos \theta_j} \quad (\text{II.5})$$

$$t_{pij} = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_j \cos \theta_i + n_i \cos \theta_j}; t_{sij} = \frac{n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_i + n_j \cos \theta_j} \quad (\text{II.6})$$

avec $r_{ij} + t_{ij} = 1$.

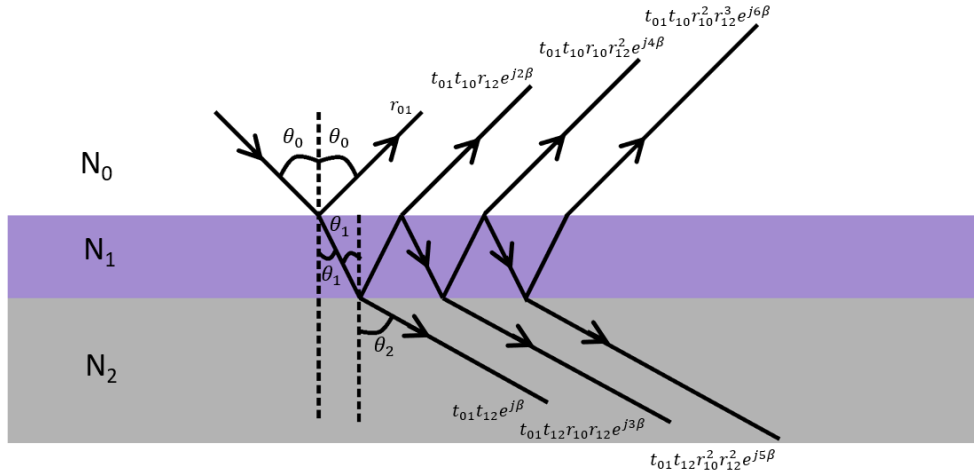


Figure. II.4 – Schéma d'une bicouche constituée de deux matériaux d'indice N_1 et N_2 placés dans un environnement d'indice N_0 . On suppose que $h_1 \ll h_2$ (cas d'un film mince sur un substrat). Le principe de calcul des coefficients de Fresnel après réflexions multiples est indiqué.

On rappelle que la réflectance et la transmittance en énergie sont les coefficients positifs suivants :

$$R_{ij} = r_{ij}r_{ij}^* \quad (\text{II.7})$$

et

$$T_{ij} = 1 - R_{ij} \quad (\text{II.8})$$

Ainsi de l'équation II.5 et II.6 on obtient :

$$T_{ij} = \frac{n_j \cos \theta_j}{n_i \cos \theta_i} |t_{ij}|^2; R_{ij} = |r_{ij}|^2 \quad (\text{II.9})$$

Dans le cas d'une couche fine d'épaisseur δ_1 d'un matériau d'indice N_1 , compris entre deux matériaux d'indice N_0 (environnement) et d'indice N_2 (substrat semi-infini) :

$$T = |t_{012}|^2 = \left| \frac{t_{01}t_{12}e^{j2\beta_1}}{1 + r_{01}r_{12}e^{j2\beta_1}} \right|^2 \quad (\text{II.10})$$

$$R = |r_{012}|^2 = \left| \frac{r_{01}r_{12}e^{j2\beta_1}}{1 + r_{01}r_{12}e^{j2\beta_1}} \right|^2 \quad (\text{II.11})$$

avec j le nombre imaginaire pur et $\beta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} \delta_1 n_1 \cos \theta_1$, représentant le déphasage induit par la traversée de l'onde lumineuse dans le matériau 1. Il est évidemment possible de généraliser cette expression dans le cas de multicouches, le formalisme matriciel étant alors un outil indispensable mais ne sera pas détaillé ici. Le lecteur peut se référer aux

travaux de Abelès et de Azzam *et al.* [130, 131].

Le schéma du matériel optique utilisé dans cette étude a déjà été représenté en figure II.1. Le dispositif de diagnostic *in situ* SDRS est constitué d'une source de lumière placée à angle fixe (une lampe Xénon 150W suffisamment puissante pour éviter les effets de diffusion dus au plasma d'Ar) pouvant être polarisée *s* ou *p* [132, 133]. En pratique, nous utiliserons uniquement la polarisation *p* qui permet une plus grande sensibilité du signal lorsque l'angle incident et réfléchi sont situés à l'angle de Brewster du silicium ($\sim 70^\circ$). Une fibre optique est placée entre la lampe et le polariseur, de même, le signal émis par l'échantillon est reçu sur l'analyseur et transporté par fibre optique jusqu'au spectrophotomètre. Le spectrophotomètre est un modèle QE65000 (Ocean OpticsTM) de gamme spectrale (200-985 nm).

La variation relative de réflectivité est définie comme suit [132–135] :

$$\frac{\Delta R(\lambda)}{R_0(\lambda)} = \frac{R(\lambda) - R_0(\lambda)}{R_0(\lambda)} \quad (\text{II.12})$$

avec $R_0(\lambda)$ et $R(\lambda)$ la réflectivité mesurée du substrat nu et du système (substrat/film) en cours de dépôt.

En pratique, seul le signal sur la gamme spectrale 350 – 800 nm est utilisable ; en effet, en dessous de 350 nm le niveau de bruit est très important en raison du faible niveau de lumière émise dans l'UV par la lampe à Xe, enfin au delà de 800 nm, les pics spectraux caractéristiques de la lampe à décharge de Xe perturbent les mesures [136].

Avant le dépôt, la réflectance $R_0(\lambda)$ qui servira de référence de réflectivité pour l'ensemble du dépôt est obtenue. Puis, au cours du dépôt, la mesure de $R(\lambda)$ en fonction de λ et du temps va permettre de suivre l'évolution de la réflectivité différentielle pendant les différents stades de croissance.

Dans le cas de l'analyse SDRS c'est l'analyse de R qui nous intéresse. À cet effet, la connaissance des indices optiques des matériaux analysés est indispensable et ceux-ci sont mesurés *ex situ* grâce à la technique d'ellipsométrie, largement détaillée dans la thèse de V. Antad [137]. La mesure des indices optiques utiles pour les études qui vont suivre a été réalisée *ex situ* sur deux ellipsomètres différents. Le premier est un GESP5 (Gonio Ellipso Spectro Photomètre) SOPRA équipé d'une lampe à Xénon 75 W de domaine spectral 185-2100 nm. Le spectromètre est équipé d'un double monochromateur, d'un photomultiplicateur (210-900 nm) et d'une photodiode GaInAsP (0,9 μm - 2,0 μm). Le

II.1 Suivi de la croissance *in situ* et en temps réel : couplage de différents outils de diagnostic

deuxième appareillage, plus récent, est un ellipsomètre Woollam M-2000 XI de gamme spectrale 210-1690 nm (lampe Xe 75 W) et équipée d'une caméra CCD pour l'acquisition. Les mesures des indices optiques complexes de métaux déposés sur différents substrats sont tracées figure II.5.

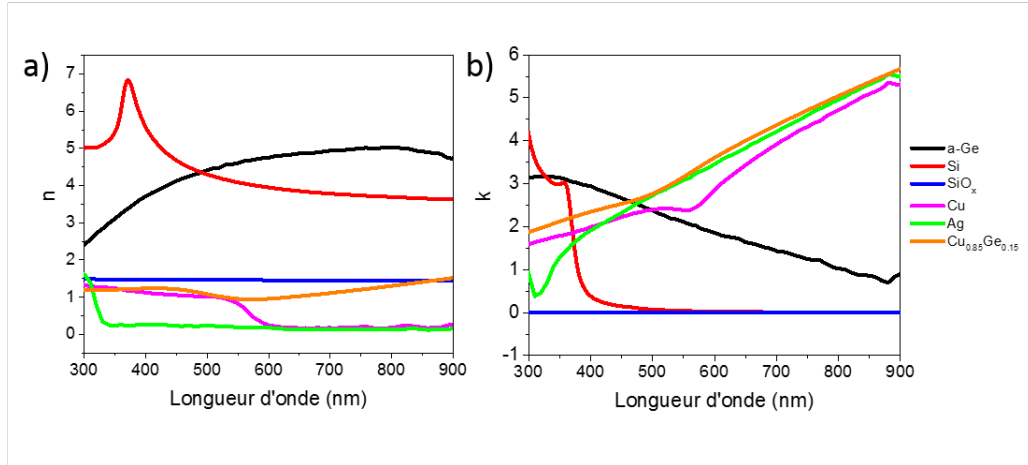


Figure. II.5 – a) et b) Parties réelles et imaginaires de l'indice optique complexe de différents matériaux mesurés par ellipsométrie : Ag, Cu et un alliage Cu₈₅Ge₁₅. Les indices optiques de Si, SiO_x et a-Ge sont également représentés.

Dans le but de déterminer quels types de mécanisme et quel mode de croissance se développent au cours du dépôt, nous allons comparer chaque mesure à un signal simulé, considérant un empilement de couches homogènes selon une croissance parfaitement 2D et obtenu à partir du formalisme des coefficients de Fresnel exposé ci-dessus.

La modélisation du signal de réflectivité n'est pas immédiate du fait du grand nombre d'inconnues expérimentales : angle précis entre les bras optiques, sensibilité au SiO_x natif présent sur notre substrat de Si, comportement optique de la couche, taille des grains, rugosité, *etc.* Afin de décorrélérer les sources d'incertitudes et fixer les paramètres de façon physiquement acceptable, la procédure suivante sera utilisée pour l'ensemble des mesures SDRS réalisées au cours de la croissance des films minces :

1) Détermination de l'angle d'incidence du faisceau : lorsque le film est suffisamment épais, il se comporte comme un film opaque continu et son signal de réflectivité n'est plus impacté par les interfaces plus profondes, il évolue de manière analogue à celui d'une couche 2D. L'épaisseur suffisante de métal pour atteindre cette limite est déterminée grâce à une modélisation. Par exemple, pour *in fine* modéliser la croissance de l'empilement suivant : Ag/SiO_x/Si, il faut déterminer l'épaisseur d'Ag pour laquelle le signal $\Delta R/R_0$

n'est pas modifié par la nature de l'empilement sur lequel il est déposé. L'épaisseur de métal à utiliser varie selon les systèmes et sera précisée au cas par cas. Une fois l'épaisseur limite fixée, le signal expérimental est comparé à la courbe modélisée. Pour déterminer l'angle d'incidence, celui-ci est ajusté entre 69,5 et 70,5°. Cet angle varie très légèrement entre deux campagnes expérimentales.

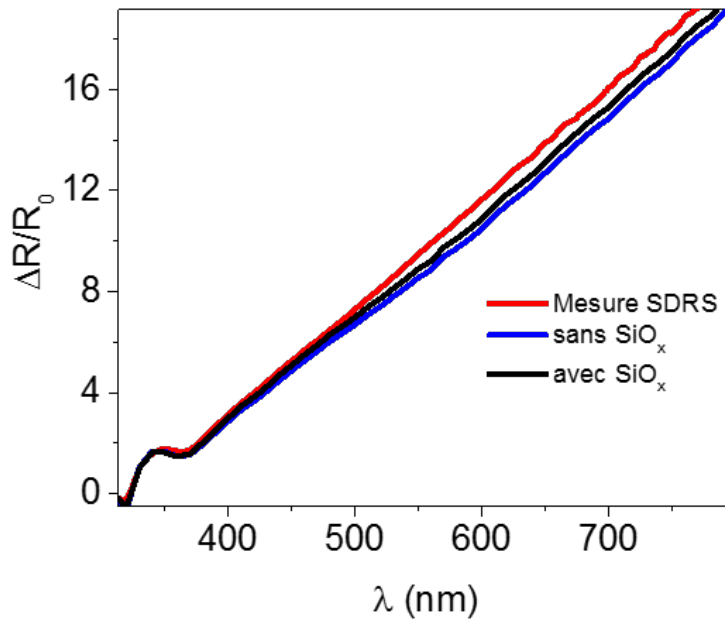


Figure. II.6 – En rouge, mesure SDRS d'un film de 16 nm d'Ag déposé sur SiO_x . En noire et bleue, la modélisation par le modèle en couche 2D du signal avec ou sans prise en compte du SiO_x respectivement.

2) Dépendance au SiO_x : l'angle étant à présent fixé, on cherche à connaître la dépendance de la réponse optique du système à la présence du SiO_x . Pour cela, on modélise le signal optique d'une couche métallique continue de référence d'épaisseur connue (déterminée au préalable grâce à la XRR). Deux modélisations sont réalisées : une en tenant compte du SiO_x et une sans. Pour l'ensemble des films où la croissance a été suivie en SDRS, la modélisation du SiO_x permet une meilleure adéquation entre le signal calculé et expérimental. La figure II.6 montre la mesure SDRS réalisée sur un film continu d'Ag, d'épaisseur 16 nm, déposé sur SiO_x . Le signal expérimental en rouge est comparé aux signaux calculés avec et sans prise en compte du SiO_x (noire et bleue respectivement). On observe un ajustement de meilleure qualité du signal mesuré quand la couche de SiO_x est prise en compte. On précise que dans les cas où l'Ag et le Cu sont déposés sur *a*-Ge, la couche référence utilisée pour cette étape sera la sous-couche de Ge.

Dans notre cas il n'est pas possible d'utiliser le modèle de Yamaguchi [138] pour les croissances 3D considérant des particules métalliques dans un environnement diélectrique. Dans nos études, de nombreux paramètres restent inconnus (rapport d'aspect des particules, taux de couverture du substrat, densité de particules, *etc.*) et la modélisation par ce modèle ne permettrait pas d'obtenir une solution unique et n'est donc pas suffisamment fiable.

Les ajustements sont réalisés grâce à une procédure développée dans le logiciel Igor Pro ©.

II.1.3 Mesure de résistivité électrique et épaisseur caractéristique

Le troisième outil de diagnostic utilisé *in situ* et en temps réel dans le bâti PUMA est une mesure de résistivité électrique des films en cours de croissance. Cette mesure de résistivité vient compléter la mesure de contrainte et de réflectivité des films pour une meilleure compréhension de la dynamique de croissance. La technique de mesure a été développée au sein du laboratoire et est présentée dans la thèse de J.J. Colin [2, 139]. Cette mesure a donc été conçue avec le cahier des charges suivant :

- Le dispositif doit être adapté à la géométrie de la chambre qui permet l'introduction du porte échantillon par le sas.
- Mesure *in situ* et en temps réel.
- Possibilité de mesurer de faibles et fortes résistivités (suivi dès la début de la croissance de l'évolution de la résistivité même dans le cas de substrats très résistifs mais aussi mesure de la résistivité de couches très conductrices dans le cas de croissance de métaux).

Le schéma du dispositif ainsi que les photographies de celui-ci sont placés figure II.7. Ainsi la mesure électrique est basée sur une mesure 4 pointes typiquement utilisée dans le cadre des films minces car idéale pour la mesure de très faibles résistances avec une géométrie de type Van der Pauw [140]. Pour cela, des contacts de 30 nm Ti / 300 nm Au sont préalablement déposés sur les substrats utilisés (Si (100) 350 μm) à l'aide d'un masque. Le nombre de contacts utilisés peut différer selon les acquisitions. Soit le substrat possède 4 contacts ($2,5 \times 2,5 \text{ mm}^2$), soit 2 bandes ($2,5 \times 10 \text{ mm}^2$), la mesure se faisant grâce à des fils en Cu reliés au porte substrat et en contact avec les plots d'Au/Ti. Le porte

Chapitre II. Méthodes expérimentales

objet utilisé est placé figure II.7.c. Ces fils en Cu sont reliés au dispositif de mesure dans la chambre grâce à un collecteur de courant possédant 3 anneaux concentriques en Cu qui viennent affleurer les points de contact des contacteurs de Cu, la dernière piste étant portée à la masse. L'ensemble est relié électriquement à un multimètre digital Keithley 2700. Le multimètre injecte un courant stabilisé de 1 mA entre deux points et la mesure de tension permet de déterminer la résistance absolue R_f .

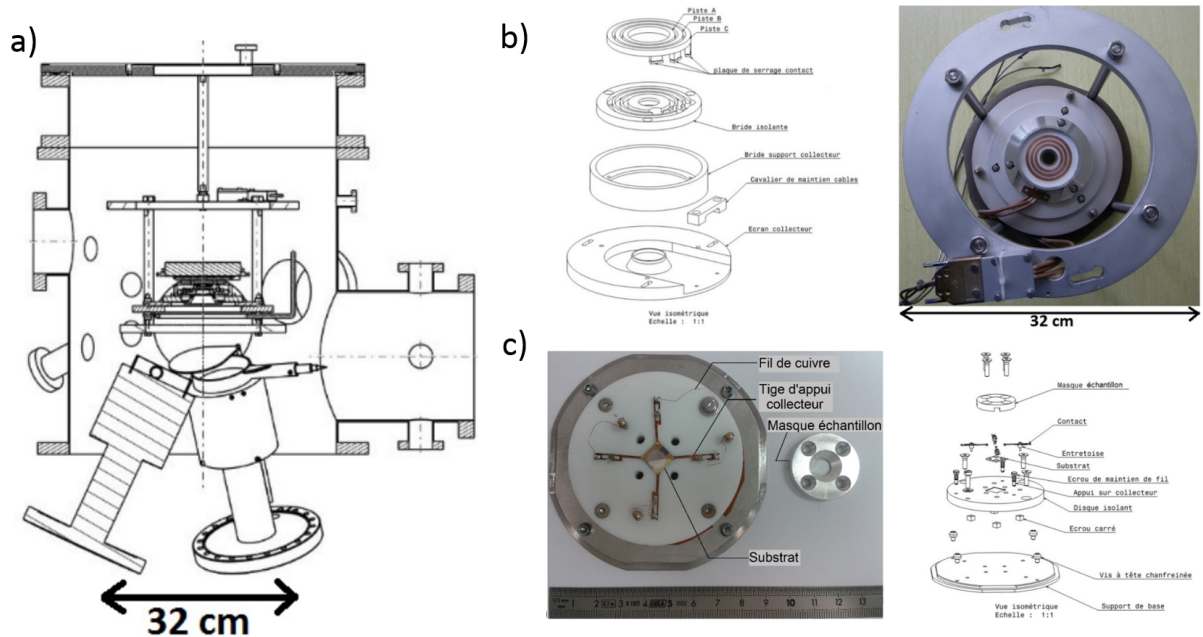


Figure. II.7 – a) Schéma de l'installation dans la chambre de dépôt PUMA du dispositif de résistivité. b) Schéma et photographie du collecteur de courant avec les trois pistes centrales en cuivre. c) Photographie et schéma du porte échantillon permettant de mesurer la résistance de surface de l'échantillon [2].

Un programme LabView permet d'obtenir en temps réel le tracé de la résistance, R_f , lue sur le multimètre Keithley, avec un échantillonnage de 10 points par seconde. Enfin la résistivité ρ du film est donnée par la relation suivante :

$$\rho = h_f \times R_f \times F \quad (\text{II.13})$$

avec h_f l'épaisseur du film et F un facteur de correction géométrique (obtenu par calibration *ex situ*). Dans la suite du manuscrit les courbes ne seront pas corrigées de ce facteur géométrique celui-ci étant proche de 1.

Une courbe de résistance mesurée et la résistivité correspondante obtenues lors d'une croissance typique Volmer-Weber sont données figure II.8. Lors de l'étape de

II.1 Suivi de la croissance *in situ* et en temps réel : couplage de différents outils de diagnostic

nucléation, aucun chemin de conduction ne se forme, la valeur de la résistance reste constante et égale à celle du substrat. L'observation d'une légère diminution de la résistance est possible lors de l'apparition d'un courant tunnel entre îlots ou avec le substrat. Cependant, la résistivité étant proportionnelle à $R_f \cdot h_f$, celle-ci augmente linéairement avec h_f . Puis, lors de l'étape de coalescence, lorsque suffisamment de joints de grains sont formés, un chemin de conduction se forme faisant décroître rapidement et drastiquement la résistivité jusqu'à la valeur adoptée par le métal déposé [141–143]. Cette chute va permettre d'identifier l'épaisseur caractéristique de percolation et ainsi fournir une information sur la dynamique de croissance du film. Cependant, l'interprétation des courbes de résistivité peut ne pas être aussi simple. En effet, des modifications structurales ou microstructurales du réseau cristallin peuvent également influencer la résistance mesurée, on peut citer : la présence d'impuretés chimiques, la présence de défauts ponctuels et linéaires, la présence de joints de grains, la rugosité des films, un changement de phase.

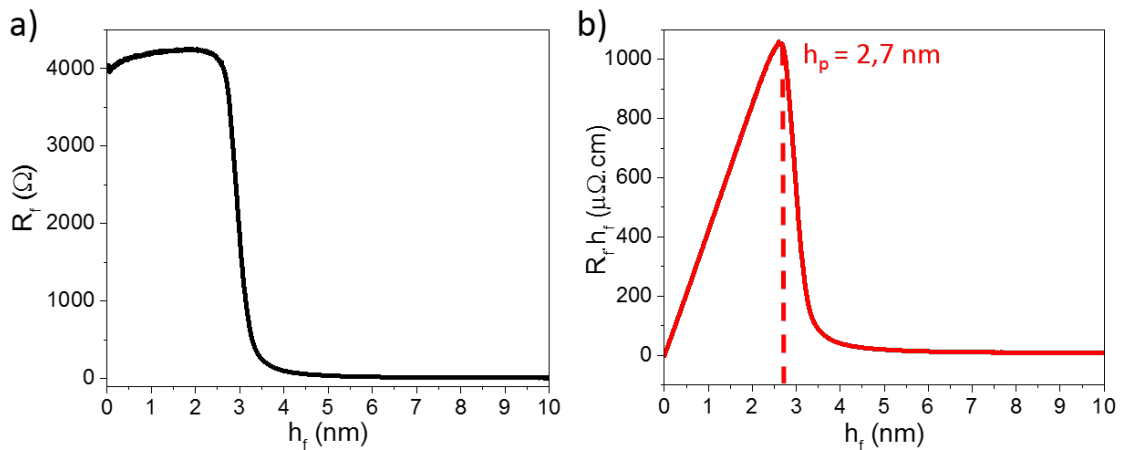


Figure. II.8 – a) Résistance brute mesurée au cours d'un dépôt de Cu. b) Produit $R_f \cdot h_f$ déduit de la courbe a).

Enfin, la reproductibilité des mesures est satisfaisante et permet une détermination de l'épaisseur caractéristique de percolation avec une précision de l'ordre de l'angström. Pour exemple, J.J. Colin montre que différentes mesures de résistivité durant la croissance d'Ag sur tous types de contacts donnent une épaisseur de percolation $h_p = 5,6 \pm 0,1$ nm [2].

II.1.4 Diffraction et réflectivité des rayons X utilisant le rayonnement synchrotron : évolution structurale et morphologique

Dans le chapitre I, nous avons expliqué que des transitions de phase, des modifications de densité, des changements de rugosité peuvent apparaître en cours de croissance et l'identification de ces mécanismes est indispensable à la bonne compréhension de la dynamique de croissance. Malheureusement, si ces différents mécanismes se déroulent uniquement en cours de croissance, les caractériser *a posteriori* ne permet pas de retracer "l'histoire" exacte du film. L'ensemble de ces propriétés microstructurales sont habituellement caractérisées *ex situ* par diffraction et réflectivité des rayons X.

Un suivi en temps réel et *in situ* de l'évolution de ces propriétés microstructurales nécessite l'utilisation d'un rayonnement synchrotron du fait du faible volume diffractant dans les premiers stades de croissance.

Le suivi *in situ* et en temps réel de la réflectivité et de la diffraction des rayons X a été effectué sur un bâti de pulvérisation magnétron, en collaboration avec le groupe de Bärbel Krause au KIT [144], dont la représentation est donnée en figure II.9. Les mesures ont également été couplées avec le dispositif MOSS présenté précédemment.

Deux magnétrons équipés de cible de 2" de diamètre sont montés en haut de la chambre à 19° de la normale au substrat. La distance cible-substrat sera ajustée à chaque campagne expérimentale. Les substrats de Si (100) recouverts de 2 nm d'oxyde natif, de taille 7×12×0,1 mm³, sont placés sur un porte substrat spécialement conçu pour laisser le substrat libre de se courber et permettre le suivi des contraintes en cours de dépôt. Il est également nécessaire d'éviter les effets d'ombrage d'une partie du faisceau X incident ou diffracté d'énergie 10 keV, soit $\lambda = 1,23984 \text{ \AA}$. L'enceinte est équipée de deux fenêtres en Be permettant le passage des photons X incidents, diffractés et réfléchis.

La mesure de réflectivité se fait à angle fixe et l'intensité du signal oscille en fonction de l'épaisseur déposée. L'épaisseur déposée par oscillation, $D_\tau = \frac{\pi}{|k_z|}$, nous permet de déterminer la vitesse de dépôt, R, selon [145] :

$$R = \frac{\pi}{|k_z|\tau} \approx \frac{\pi}{k \sin(\alpha_i)\tau} \text{ pour } \alpha_i \gg \alpha_c \quad (\text{II.14})$$

avec k_z la composante z du vecteur d'onde $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, τ la période des oscillations et α_c l'angle critique de réflexion totale. Les mesures ont été réalisées à $\alpha_i = 1,6^\circ$.

II.1 Suivi de la croissance *in situ* et en temps réel : couplage de différents outils de diagnostic

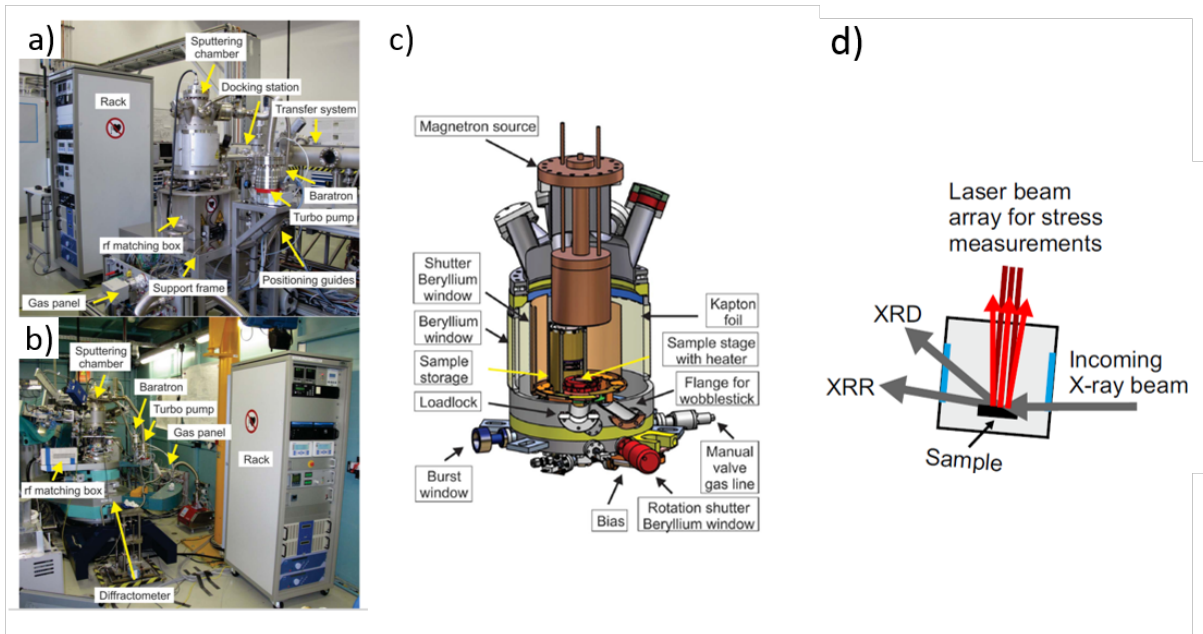


Figure. II.9 – a) et b) Photographies de la chambre de pulvérisation magnétron utilisée pour le couplage des mesures MOSS, XRR, DRX. c) Schéma technique de l'enceinte [144]. d) Schéma du couplage MOSS, DRX et XRR.

Si on considère que les matériaux croissent en adoptant la densité connue du matériau massif, pour une énergie de 10 keV et $\alpha_i = 1,6^\circ$, on trouve que la période d'une oscillation correspond à 2,3 nm pour le Si et le W. Les données de réflectivité X en fonction du temps sont modélisées en utilisant un modèle en couche 2D. La densité de chaque couche est supposée constante, tandis que la rugosité et l'épaisseur seront des paramètres ajustables de la modélisation.

Cette méthode a été utilisée lors d'étude de la croissance de W et d'alliages $W_{1-x}Si_x$ développée dans le chapitre VI. L'ensemble des mesures de DRX *in situ* ont été réalisées au synchrotron SOLEIL, sur la ligne de lumière SixS (Surfaces interfaces x-ray Scattering) équipée d'un diffractomètre permettant l'installation de la chambre de pulvérisation magnétron [146]. La distance cible-substrat est fixée à 129 mm pour la cible de W et à 184 mm pour la cible de Si. Deux détecteurs ont été utilisés simultanément afin de suivre l'évolution dans le temps de la réflectivité et du faisceau diffracté. La réflectivité est mesurée par un scintillateur NaI positionné à 1,035 m de l'échantillon. La diffraction du faisceau est enregistrée grâce à un détecteur 2D (XPAD) placé à 30,8 cm de l'échantillon permettant de suivre l'ensemble des réflexions (110) et (211). L'ensemble des clichés de diffraction montrés dans cette thèse sont corrigés du fond continu dû aux effets de diffusion des fenêtres en Be et du substrat mesuré avant dépôt.

Ce dispositif permet alors le couplage de trois mesures *in situ* et en temps réel (cf. figure II.9.d.), le MOSS, la DRX et la XRR permettant de suivre l'évolution des phases formées, de l'orientation cristalline du film, la densité, la rugosité, l'épaisseur mais également le niveau de contrainte développé par le film.

II.2 Caractérisations morphologiques et microstructurales *ex situ* des films minces

Cette partie présente l'ensemble des techniques expérimentales utilisées au cours de la thèse pour caractériser le plus précisément possible les propriétés microstructurales et morphologiques des films minces déposés par pulvérisation magnétron.

II.2.1 Diffraction et réflectométrie des rayons X

Deux techniques de caractérisation *ex situ* utilisant les rayons X ont été utilisées dans cette thèse, la diffraction et la réflectivité des rayons X, respectivement DRX et XRR. Ces deux techniques étant connues de la communauté des films minces, on donnera simplement les caractéristiques des appareillages utilisés. Dans le cas de la diffraction des rayons X aux grands angles, un diffractomètre D8 Bruker en géométrie Bragg-Brentano a été utilisé. La source est une anticathode de cuivre, à foyer linéaire, opérant à 1,6 kW.

Le détecteur utilisé pour les scans $\omega - 2\theta$ ($\omega = \theta \pm 0,5$ valeur fixée pour éviter les pics parasites du substrat liés aux défauts et aux effets de bords de l'échantillon) est un détecteur LynxEye, utilisé avec un filtre Ni et une fente de 3 mm, intégrant sur une plage angulaire de 2° . Pour l'étude des "rocking curves" c'est à dire des scans en ω à 2θ fixé, un scintillateur NaI a été utilisé. Ce diffractomètre a été utilisé pour caractériser les orientations cristallines de croissance ainsi que la mosaïcité des films.

Pour les mesures de réflectivité spéculaire XRR (mesure à bas angles), un diffractomètre DRX 3000 Seifert équipé d'un foyer linéaire, d'un absorbeur automatique et d'un monochromateur constitué de deux monocristaux de Ge(220) (channel-cut) permettant l'obtention d'un faisceau monochromatique et parallèle a été utilisé. L'installation d'un couteau près de l'échantillon permet d'assurer une illumination constante de la surface de l'échantillon. Une fente anti diffusion de 1 mm et une fente de résolution de 0,07 mm sont placées devant le détecteur (à 220 mm de l'échantillon). L'ensemble des données de réflectivité ont été traitées grâce au logiciel propriétaire Analyze © et modélisées par

II.2 Caractérisations morphologiques et microstructurales *ex situ* des films minces

un formalisme optique dérivant des lois de Fresnel [147–149]. Cette technique permet d’obtenir des informations macroscopiques sur la densité, l’épaisseur et la rugosité des films.

La mesure des déformations du paramètre de maille dans nos films est possible grâce à une analyse par rayons X sur ce même diffractomètre. La méthode des $\sin^2 \psi$ est parfaitement adaptée dans le cas de films polycristallins et texturés, où ψ est l’angle entre la normale à la surface de l’échantillon et la normale au plan (hkl) considéré [150]. Les distances interplans sont mesurées dans différentes directions ψ pour différentes réflexions (hkl) selon la méthode des détections idéales. La valeur du paramètre de maille libre de contrainte est extrait à partir de la direction ψ_0 sans contrainte. Dans le cas du Cu, les constantes élastiques seront prises égales à : $C_{11} = 168$ GPa, $C_{12} = 121$ GPa et $C_{44} = 75$ GPa et l’état de contrainte sera supposé biaxial [151].

II.2.2 Analyse par microscopie électronique en transmission (MET)

Les propriétés microstructurales des films minces ainsi que les morphologies des îlots développées dans les premiers stades de croissance ont été déterminés par microscopie électronique en transmission (MET). Cette partie fera état de la méthode de préparation des échantillons ainsi que des caractéristiques de l’appareillage utilisé.

II.2.2.1 Préparation des échantillons

Deux méthodes de préparation ont été mises en place dans cette étude selon le type de vue souhaitée pour l’analyse MET.

Élément déposé	Puissance de la cible (W)	Tension générateur (V)	Pression de travail (Pa)	Vitesse de dépôt (nm/s)	Temps de dépôt (s)
<i>a</i> -C	150 DC	573	0,2	0,01	400
<i>a</i> -Ge	50 RF	194	0,3	0,06	154

Tableau II.1 – Paramètres de dépôt pour les couches utilisées lors de la préparation d’échantillons sur sel.

Dans le cas des vues planes, typiquement utilisées lors de l’observation des premiers stades de croissance, les échantillons ont été préalablement déposés sur NaCl monocristallin (100). Les substrats de NaCl ont été introduits dans le bâti de dépôt PUMA

sans préparation de surface spécifique. Une sous-couche est préalablement déposée sur le sel, soit de carbone ($a\text{-C}$, $h_{a\text{-C}} = 5 \text{ nm}$) dans le cas d'observations des premiers stades de croissance sur substrat neutre ou de $a\text{-Ge}$ ($h_{a\text{-Ge}} = 9 \text{ nm}$) dans le cas des études de ségrégation et de réactivité chimique. Les films métalliques sont ensuite déposés sur les sous-couches, les conditions de croissance seront détaillées ultérieurement. La couche $a\text{-C}$ sert également de couche protectrice afin de protéger les films métalliques de l'environnement extérieur. Les conditions de dépôt pour ces deux sous-couches sont résumées dans le tableau II.1.

Les échantillons sur NaCl sont ensuite amenés à la surface d'un volume d'eau désionisée, de façon à ce que par capillarité le film se désolidarise du substrat de NaCl. Le film est ensuite récupéré sur une grille de microscopie en Cu et laissé à l'air libre pendant 24 h afin d'évaporer l'eau résiduelle. Ainsi, les vues planes sont constituées de l'empilement schématisé figure II.10.



Figure. II.10 – Schéma d'une vue plane réalisée pour l'observation par MET.

Pour l'élaboration des vues transverses, des lames MET ont été extraites de films minces préalablement étudiés *in situ* et en temps réel. L'extraction des lames a été faite par FIB (Focused Ion Beam) grâce à un appareillage FEI-Helios NanoLab G3 CX DualBeam. La méthode de préparation par FIB suivie fut standard et a déjà été développée au préalable par Langford *et al.*, pour plus de détails le lecteur pourra se référer à leurs travaux [152]. Les ions lourds, ici le gallium, étant fortement accélérés peuvent modifier la nature chimique et microstructurale des échantillons (implantation, amorphisation, *etc.*), il est donc nécessaire de finir l'amincissement des lames à faible tension, selon les matériaux entre 1 et 5 kV.

II.2.2.2 Imagerie et diffraction

Un grand nombre de techniques sont associées à la microscopie électronique en transmission permettant des analyses extrêmement détaillées et précises des matériaux (HRTEM (High-Resolution Transmission Electron Microscopy), EDX (Energy dispersive X-ray spectrometry, HR-STEM (High Resolution Scanning Transmission Electron Mi-

croscopy), EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy), holographie, *etc.*). Les techniques MET utilisées dans ce manuscrit sont : HRTEM filtrée, SAED (Selected Area Electron Diffraction) et STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy). Ces techniques ayant été largement développées dans des ouvrages [153], cette partie ne fera état que du type de microscope utilisé. L'ensemble des analyses de microscopie ont été réalisées sur un JEOL (S)TEM 2200FS. L'émission d'électrons est possible par la présence d'un canon à émission de champ (Shottky FEG pour "Shottky Field Emission Gun"). Le microscope fonctionne avec une tension d'accélération de 200 kV. Il est équipé d'un filtre Omega, positionné entre les lentilles intermédiaires et les lentilles projectrices. Celui-ci permet de filtrer une partie des électrons et ainsi d'acquérir des images avec tous ou une partie des électrons. L'utilisation des électrons n'ayant subi aucune perte d'énergie pour la formation d'images ou de clichés de diffraction permet de s'affranchir des effets de diffusion inélastique. L'ensemble des images HRTEM seront acquises en utilisant uniquement les électrons n'ayant pas perdu (ou très peu) d'énergie.

Un module STEM est également présent (taille de sonde de l'ordre de 1 nm) ainsi qu'un détecteur ADF (Annular Dark Field) et HAADF (High-Angle Annular Dark Field). Le détecteur ADF permet de collecter les électrons diffusés à petits angles, près de l'axe optique, les images sont alors constituées majoritairement de contraste de diffraction. Le détecteur HAADF recueille les électrons diffusés aux grands angles, permettant d'obtenir des images constituées principalement de contrastes chimiques, de densité et d'épaisseur. On notera que le détecteur HAADF est installé relativement haut dans la colonne du 2200FS, ne permettant pas de s'affranchir complètement des contrastes de diffraction sur les images obtenues, même à très faible longueur de caméra (angle de collecte de l'ordre de 40 mrad).

La résolution point à point du microscope est de 0,23 nm et la résolution en énergie est de 0,7 eV. La caméra CCD permettant l'acquisition des images et des clichés de diffraction est constituée de 2048×2048 pixels.

Le post traitement des images a été effectué avec le logiciel Gatan Digital Micrograph 3 © et l'indexation des clichés de diffraction a été possible par la modélisation des différentes structures sur JEMS [154].

II.2.3 Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)

Si la diffraction des rayons X nous permet de connaître l'orientation majoritaire de croissance et nous fournit des informations statistiques, elle ne permet pas, avec les diffractomètres à disposition au laboratoire, de connaître avec précision l'orientation cristalline à une échelle plus locale. Dans le but de connaître l'orientation cristalline de nos grains en surface, une analyse par EBSD sera effectuée. En effet, cette technique reposant sur l'association image/diffraction, la réalisation de cartographies d'échelle micrométrique est possible, avec une résolution latérale de plusieurs dizaines de nanomètres.

La technique EBSD repose sur le phénomène de diffraction des électrons par un cristal. Soit un faisceau d'électrons interagissant avec un matériau cristallin. Les électrons vont alors être diffusés élastiquement et inélastiquement dans toutes les directions. Une partie des électrons primaires va alors être diffractée par les plans cristallins du réseau formant le matériau et ainsi être rétrodiffusés par le matériau. Les conditions de diffraction de ces électrons sont données par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{II.15})$$

avec n l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde des électrons, d_{hkl} la distance interréticulaires entre les plans d'indice de Miller hkl , θ l'angle de diffraction entre le faisceau incident et le plan diffractant hkl .

Ainsi chaque famille de plans va rétrodiffuser des électrons suivant un angle différent. Chaque diffraction, caractérisée par l'angle de Bragg, θ , se produit dans l'ensemble des directions formant ainsi deux cônes, appelés cônes de Kossel, un à l'angle de Bragg θ et un à $90^\circ - \theta$ comme montré sur la figure II.11.a. [155].

Le positionnement d'un écran venant intercepter ces deux cônes de Kossel donne alors lieu à deux lignes parallèles appelées lignes de Kikuchi. L'espacement entre ces deux lignes correspond à la distance angulaire 2θ , elle même proportionnelle à la distance interplans. Ainsi, les clichés EBSD (dont un exemple est placé figure II.11.b.) obtenus en chaque point, sont constitués de plusieurs paires de lignes de Kikuchi, d'une épaisseur caractéristique correspondant à un type de plan en particulier. L'intersection de l'ensemble de ces bandes donne accès à l'axe de zone et l'indexation automatique de l'ensemble du cliché va permettre de déterminer l'orientation du cristal. L'indexation se fait en cours d'analyse, par comparaison à une bibliothèque de données, répertoriant l'ensemble des orientations possibles pour l'ensemble des structures cristallines référencées. Dans notre

II.2 Caractérisations morphologiques et microstructurales *ex situ* des films minces

cas, seules les bibliothèques d'orientations correspondant à la structure cristallographique cubique faces centrées seront appelées. Ainsi, à chaque point de la zone sondée, une cartographie est enregistrée, indexée, fournissant des informations sur la structure cristalline ainsi que son orientation. On notera également qu'en EBSD l'orientation du cristal n'est pas définie par les indices de Miller h, k et l mais avec les angles d'Euler (ϕ_1, Φ, ϕ_2). De plus, cette technique est une technique d'analyse de proche surface. En effet, les électrons participant à la formation des clichés sont les électrons ayant interagi de manière élastique avec le matériau, soit ceux n'ayant pas perdu d'énergie. Ainsi, même si la profondeur de la poire d'interaction des électrons dans le matériau est de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres, les électrons participant aux clichés EBSD de manière effective, sont des électrons ayant perdu moins de 3% de leur énergie initiale et donc provenant de la proche surface (au maximum 100 nm) [156]. Dans le but de limiter le nombre d'électrons diffusés inélastiquement arrivant sur la caméra, l'échantillon devra être incliné à 70° par rapport à la colonne, angle qui permet de conserver une bonne résolution [157, 158].

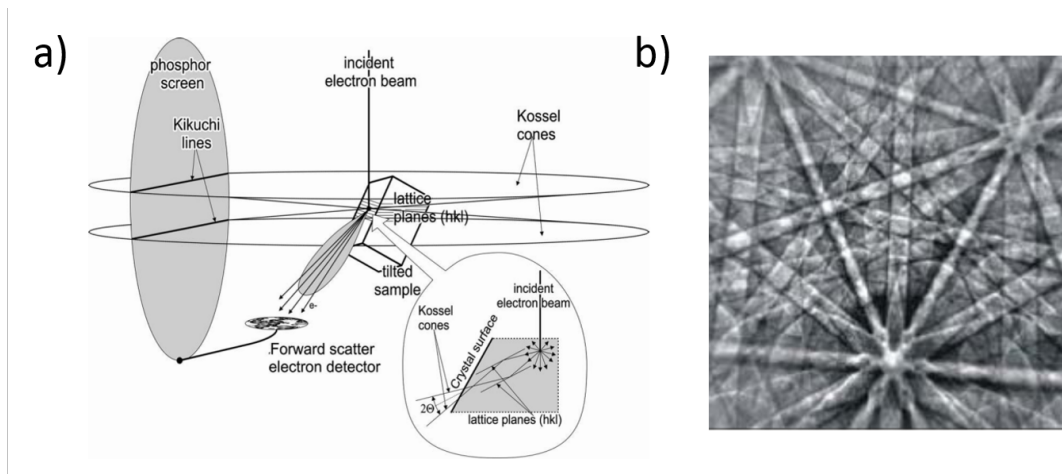


Figure. II.11 – a) Représentation schématique de la technique EBSD [155]. b) Exemple de cliché de diffraction obtenu au cours de l'analyse pour l'indexation.

Cette technique nécessite un état de surface exempt de toute rugosité, oxydation, impureté, *etc.* Cela pose alors un souci dans le cas des films minces, où les épaisseurs déposées sont de l'ordre de la centaine de nanomètres. L'EBS est réalisé dans le microscope électronique à balayage FEI-Helios NanoLab G3 CX DualBeam, équipé d'un ensemble de microanalyse EDAX TEAM Pegasus et d'une caméra rapide HIKARI Super (PV 5500/Su-H). La présence de la colonne ionique Tomahawk va se révéler être une aide précieuse. En effet, avec un courant et une tension contrôlée du faisceau d'ions Ga, il nous sera possible de “nettoyer” la surface par ablation contrôlée de matière. La visualisation

des cartographies obtenues et le post-traitement de ces dernières se feront grâce au logiciel OIM AnalysisTM. Ce logiciel permet la visualisation des images IPF (images Inverse Pôle Figure : coloration des grains en fonction de leur orientation) et des cartographies de phases (coloration des grains en fonction du type de phase). Grâce à différents traitements il sera possible d'obtenir : des figures de pôles, des figures de pôle inversées, des histogrammes de taille de grains, visualisation des différents types de joints de grains selon la désorientation des grains. Tout ceci n'est possible qu'après un nettoyage des cartographies permettant de ne garder que l'information pertinente du cliché EBSD. En effet, lors de l'indexation certains pixels peuvent être non indexés ou bien mal indexés. Une procédure automatique développée par OIM, permet de nettoyer les cartographies des pixels non indexés. De plus, différents paramètres permettent à l'utilisateur de définir la tolérance sur la détection des grains. Dans notre étude, on considérera l'ensemble des grains ayant une taille supérieure à 5 pixels et désorientés de ses voisins de plus de 10° (valeur moyenne obtenue lors de l'étude des mosaïcités cristallines des films).

Chapitre III

Développement d'un code Monte Carlo cinétique (kMC) : vers une modélisation au plus proche de la pulvérisation magnétron

Sommaire

III.1	Algorithmie et ligne temporelle	88
III.2	Définition d'un réseau rigide cubique faces centrées et de ses sites interstitiels	91
III.3	Génération d'un flux d'atomes de Cu réaliste et transport jusqu'au substrat	95
III.3.1	Flux d'atomes incidents	95
III.3.2	Mécanisme "arrivée d'atomes"	99
III.4	Modèle de diffusion utilisé et mécanismes additionnels	103
III.5	Énergie cinétique et dépôt d'énergie : être au plus près des spécificités de la pulvérisation magnétron	105
III.5.1	Mécanisme de diffusion athermique	108
III.5.2	Pulvérisation d'atomes en surface et subsurface	110
III.5.3	Création d'interstitiels	112
III.6	Module pour le calcul de contrainte	112
III.7	Export de données et visualisation	115
III.8	Résultats préliminaires	115

Une partie des travaux de cette thèse a été consacrée au développement d'un code kMC permettant une modélisation 3D de la croissance d'un film mince métallique monocristallin de type CFC, prenant en considération les différentes spécificités de la pulvérisation magnétron. En effet, si le couplage des mesures *in situ* et en temps réel nous permet d'obtenir des informations pertinentes sur la dynamique de croissance des films minces (épaisseurs caractéristiques, mode de croissance, *etc.*), ces mesures ne donnent pas accès aux mécanismes élémentaires de diffusion à l'échelle atomique pilotant les premiers stades de croissance et ainsi les propriétés microstructurales et morphologiques de ces films. L'utilisation du kMC, permettant la simulation depuis les mécanismes atomiques jusqu'aux films minces d'épaisseur nanométrique permet une compréhension de la croissance aux différentes échelles. Dans l'intention de réaliser un code kMC versatile et transférable pour des éléments de fortes et faibles mobilités, le cahier des charges suivant a été établi et schématisé figure III.1 :

- Prise en compte d'un flux d'atomes possédant une distribution énergétique et angulaire au plus proche de celles générées dans notre bâti de dépôt PUMA
- Modélisation des effets de dépôt d'énergie
- Définition d'un réseau rigide tridimensionnel définissant les sites de réseau et les sites interstitiels
- Prise en compte d'un modèle de diffusion aux premiers et aux seconds voisins, y compris la barrière E_{ES} effective pour les diffusions faisant intervenir une descente de terrasse
- Implémentation du mécanisme de désorption

Dans une première partie nous présenterons l'algorithme utilisé, puis nous développerons l'implémentation du réseau rigide et nous rappellerons brièvement comment générer un flux d'atomes possédant des caractéristiques les plus proches possibles de celui produit dans la chambre de dépôt à partir des codes SRIM [159] et SIMTRA [116]. Nous présenterons ensuite le modèle de diffusion utilisé ainsi que les mécanismes implémentés liés au dépôt d'énergie en cours de croissance. Enfin, nous exposerons le modèle cinétique permettant le calcul des contraintes générées en cours de croissance liées à la présence d'un joint de grains.

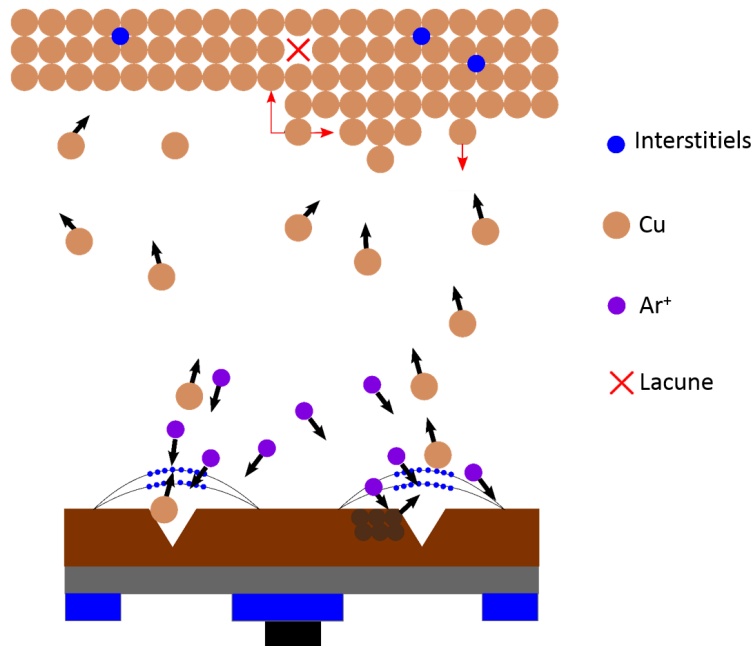


Figure. III.1 – Schéma du cahier des charges établi pour le développement du code kMC.

III.1 Algorithmie et ligne temporelle

Cette partie décrit l'algorithme utilisé par le code au cours des simulations. Nous décrirons brièvement la succession des différentes étapes utiles à la bonne compréhension de ce chapitre. Un bref schéma récapitulatif est placé figure III.2.

La simulation commence par une initialisation des sites du réseau, des mécanismes et de leur énergie, de la distribution SIMTRA (voir partie III.3), des paramètres d'export et des paramètres de croissance (température, vitesse de dépôt, taille de la boîte de simulation). Puis, à chaque site de réseau, le code associe une probabilité d'occurrence pour tous les types de mécanisme implémentés et donc un temps d'occurrence. Il existe trois types de mécanisme :

- “arrivée d'atomes” : arrivée d'un adatome depuis le flux sur la surface
- “diffusion” : mécanismes de diffusion sur la surface et en volume (détails dans la partie III.4)
- “désorption” : mécanisme de désorption d'un adatome en surface

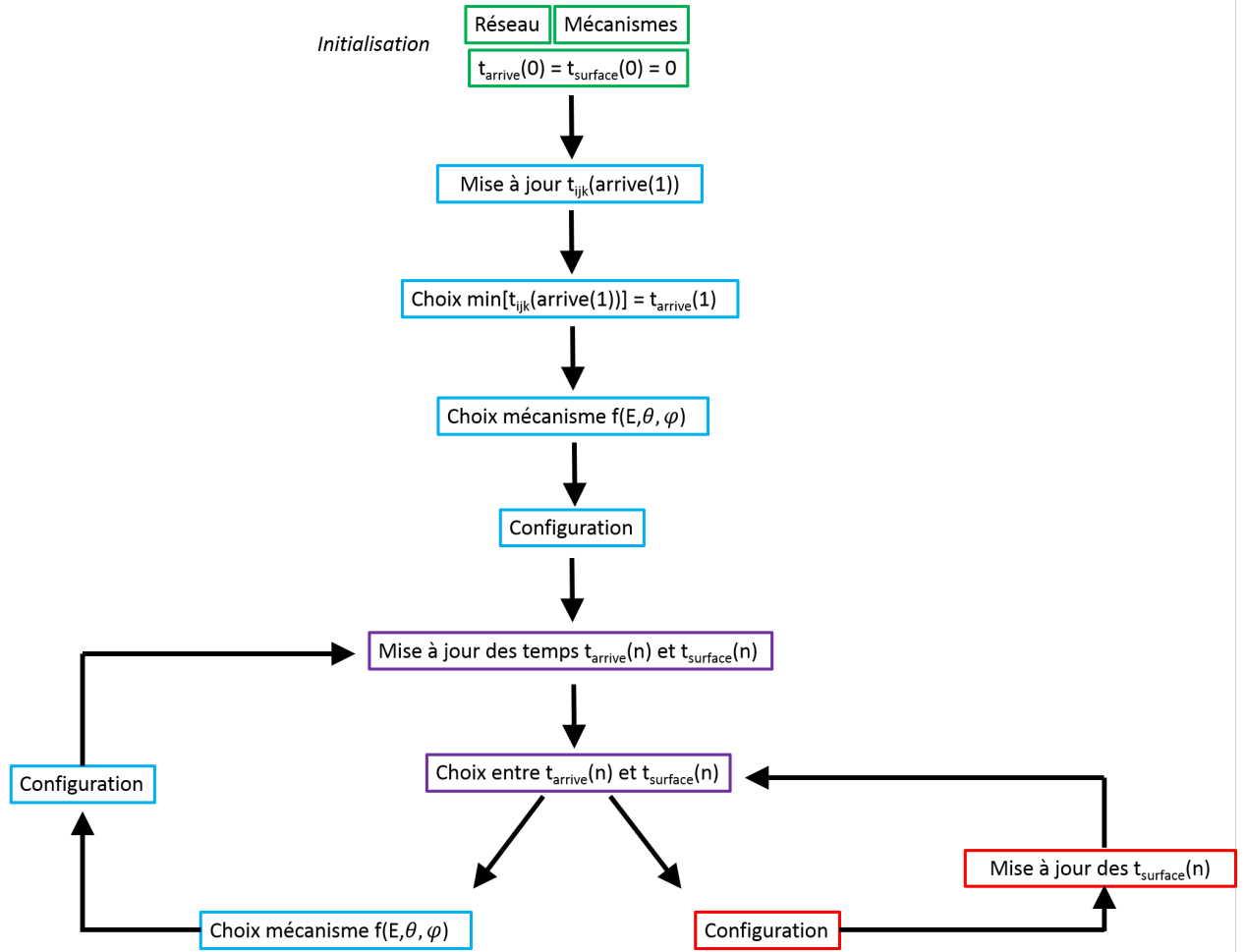


Figure. III.2 – Algorithme de base utilisé pour le développement du kMC permettant une croissance simple d’un métal sur lui-même.

La dynamique temporelle utilisée sera une dynamique événement par événement comme précédemment utilisée par Dkhissi et Estève *et al.* [160, 161]. Pour chaque site de coordonnées (i, j, k) , la liste des mécanismes possibles est réalisée et à chaque mécanisme probable (probable selon les conditions fixées dès le départ) on associe le temps d’occurrence :

$$t_{ijk}(meca(n+1)) = -\frac{\log(Z)}{P(E_{meca})} + t_{surface}(n) \quad (\text{III.1})$$

où $t_{surface}(n)$ est le temps courant déjà écoulé sur la ligne temporelle utilisée pour les mécanismes de diffusion et de désorption, Z un nombre aléatoire, $P(E_{meca})$ la probabilité associée au mécanisme d’énergie E_{meca} .

Les probabilités pour les mécanismes “diffusion” et “désorption” sont initialisées telles que :

$$P(E_{meca}) = \nu e^{-\frac{E_{meca}}{kT}} \quad (\text{III.2})$$

où E_{meca} est l'énergie du mécanisme considéré ; ν la fréquence de vibration du réseau égale à 10^{13} s^{-1} ; k la constante de Boltzmann ; T la température fixée par l'utilisateur en Kelvin.

Ainsi, à chaque site de réseau peuvent être associés plusieurs mécanismes probables et pour chacun d'entre eux un temps d'occurrence, $t_{ijk}(meca(n))$, est calculé. À ce stade, plusieurs mécanismes peuvent être autorisés à se produire sur le même site. Les mécanismes non autorisés à se produire sont affectés d'un temps infini devant les temps de simulation bloquant ainsi leur apparition.

Ensuite, le temps le plus petit parmi les $t_{ijk}(meca(n+1))$ est retenu. Chaque site possède donc un temps $t_{ijk}(n+1)$ qui est sauvegardé dans le calendrier des mécanismes de surface pour le site (i, j, k) . Parmi l'ensemble des temps $t_{ijk}(n+1)$, le plus petit temps est sélectionné et l'on obtient le nouveau pas de temps $t_{surface}(n+1)$, ainsi que les caractéristiques du nouvel événement de surface $n+1$ (son temps d'occurrence, son type et ses coordonnées). Cette procédure nous permet de stocker un seul événement possible par site et ainsi d'économiser de l'espace de stockage.

Le mécanisme "arrivée d'atomes" est indépendant des phénomènes ayant lieu en surface et n'est pas affecté par les différents mécanismes de diffusion et désorption. Ainsi, pour permettre un contrôle précis de la vitesse de dépôt, deux lignes de temps courant sont utilisées : $t_{surface}(n)$ et $t_{arrive}(n)$ permettant au mécanisme "arrivée d'atomes" d'avoir sa propre ligne temporelle, où n est le numéro de l'événement.

Le temps d'occurrence pour le mécanisme "arrivée d'atomes" est quant à lui directement relié à la vitesse de dépôt. À chaque site (i, j) est attribué un temps d'occurrence (la couche d'arrivée k est choisie ultérieurement et sera toujours prise égale à 5 couches au-dessus de la surface la plus haute occupée) de la façon suivante :

$$t_{ijk}(arrive(n+1)) = 2Z \times \frac{1}{R \times tot_i \times tot_j} + t_{arrive}(n) \quad (\text{III.3})$$

avec Z un nombre aléatoire (entre 0 et 1) ; R la vitesse de dépôt (ML/s) ; $tot_i \times tot_j$ le nombre de sites atomiques constituant le réseau sur une monocouche ; $t_{arrive}(n)$ le temps courant écoulé sur la ligne de temps utilisée pour le dépôt. L'introduction d'un nombre aléatoire permet de rendre compte de l'aspect statistique de l'arrivée des atomes. En effet, si l'on connaît la vitesse moyenne de dépôt expérimentale permettant d'obtenir la

III.2 Définition d'un réseau rigide cubique faces centrées et de ses sites interstitiels

fréquence moyenne d'arrivée des atomes, en réalité, l'arrivée des atomes est un processus stochastique. Un facteur 2 est ajouté de manière à ne pas diminuer la valeur du flux fixée par l'utilisateur (Z étant inférieur ou égal à 1).

De la même façon que pour les mécanismes en surface, on ne retient que le plus petit temps d'arrivée pour obtenir le nouveau temps $t_{arrive}(n+1)$ ainsi que les coordonnées de cet événement.

L'événement $n+1$ prenant place est alors l'événement ayant le plus petit temps d'occurrence entre $t_{arrive}(n+1)$ et $t_{surface}(n+1)$. Si le mécanisme correspondant à l'événement sélectionné est le mécanisme "arrivée d'atomes", le code fait appel alors au module permettant de déterminer le type de mécanisme de dépôt qui se produit (voir partie III.5). La configuration du système est alors mise à jour selon le mécanisme choisi pour obtenir la nouvelle configuration atomique du film. Ensuite, l'ensemble des sites impactés par l'arrivée d'un nouvel atome subit une mise à jour des temps d'occurrence pour chaque mécanisme et se voit ré-attribuer un $t_{ijk}(meca(n+2))$. Un nouveau temps d'arrivée $t_{ijk}(arrive(n+2))$ est également attribué au site (i, j) . En effet, l'arrivée d'un nouvel atome peut modifier le calendrier des événements. Il est donc nécessaire de déterminer lesquels sont à présent probables et interdits, et réattribuer les temps d'occurrence associés. Les sites impactés sont les NN (Nearest Neighbors, premiers voisins) et NNN (Next-Nearest Neighbors, seconds voisins) du site d'arrivée ainsi que leurs NN et NNN respectifs. Le code réalise ensuite une nouvelle itération en choisissant le plus petit temps d'occurrence. Si l'événement sélectionné fait intervenir un mécanisme en surface, la nouvelle configuration atomique est mise à jour et l'ensemble des sites impactés par l'événement subit une ré-attribution des temps d'occurrence seulement pour les mécanismes de "diffusion" et "désorption" (soit les NN et NNN du site d'arrivée et du site de départ ainsi que leurs NN et NNN respectifs).

Le critère d'arrêt de la simulation est laissé libre à l'utilisateur. Il pourra être choisi en fonction du nombre d'événements, du temps de dépôt, de l'épaisseur finale, *etc.*

III.2 Définition d'un réseau rigide cubique faces centrées et de ses sites interstitiels

Dans le but de respecter la première condition du cahier des charges décrit dans l'introduction de ce chapitre, le réseau rigide de symétrie CFC doit inclure à la fois les sites de réseau ainsi que les sites octaédriques et tétraédriques de type interstitiel.

Le choix d'un réseau CFC nous a semblé le plus judicieux, en effet il permet une description d'une grande partie des métaux de haute mobilité (tel que le Cu, métal utilisé pour l'ensemble des simulations de ce manuscrit). Le réseau est représenté figure III.3.

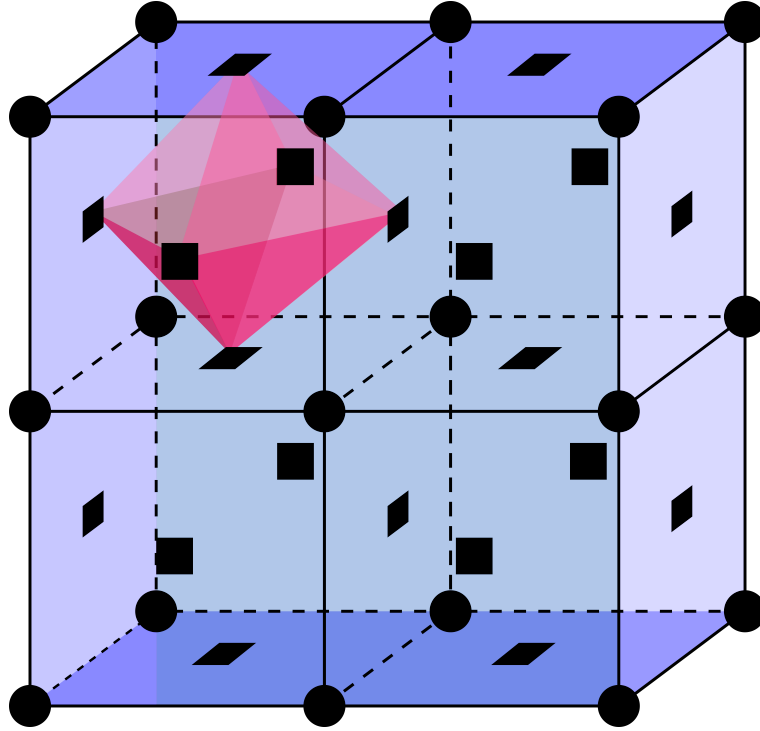


Figure. III.3 – Représentation d'un réseau CFC dont un des sites octaédriques est mis en évidence (rose). Des symboles ronds ont été utilisés pour la représentation des atomes aux sommets de la maille CFC, tandis que les symboles carrés rendent compte des positions aux centres des faces.

Ainsi, un réseau ijk , orthogonal mais non orthonormé, a été utilisé. Les vecteurs de base \vec{i} , \vec{j} , \vec{k} étant définis de la façon suivante :

$$\vec{i} = (1, 0, 0) \text{ et } \vec{j} = (0, 1, 0) \text{ et } \vec{k} = (0, 0, 1)$$

Les normes des vecteurs seront définies de la façon suivante :

$$\|\vec{i}\| = 2 \times \|\vec{j}\| = 2 \times \|\vec{k}\| = a$$

où a est le paramètre de maille du métal de structure CFC considéré.

Nous précisons que les points de ce réseau (i, j, k) (i prenant des valeurs entre 1 et tot_i ; j prenant des valeurs entre 1 et tot_j) ne correspondent pas directement aux

III.2 Définition d'un réseau rigide cubique faces centrées et de ses sites interstitiels

sites de réseau CFC (voir figure III.4.a.). tot_i et tot_j représentent le nombre de sites de réseau total dans la direction \vec{i} et \vec{j} respectivement. On définit une cellule de volume $V = \|\vec{i}\| \times \|\vec{j}\| \times \|\vec{k}\| = \frac{a^3}{4}$, centrée sur chaque site (i, j, k) . Selon la parité de la coordonnée j et k , l'atome de réseau sera placé à des positions différentes dans la cellule :

- j et k de même parité : l'atome est placé dans le coin en bas à gauche de la cellule. Les coordonnées $(i_{atome}, j_{atome}, k_{atome})$ sont obtenues par translation du point (i, j, k) selon le vecteur $(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$ où i, j et k représentent les coordonnées du centre de la cellule, (figure III.4.b., cellule verte)
- j et k de parité différente : l'atome est placé sur le milieu de l'arête en bas de la cellule. Les coordonnées $(i_{atome}, j_{atome}, k_{atome})$ sont obtenues par translation du point (i, j, k) selon le vecteur $(0, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$ où i, j et k représentent les coordonnées du centre de la cellule, (figure III.4.c., cellule violette)

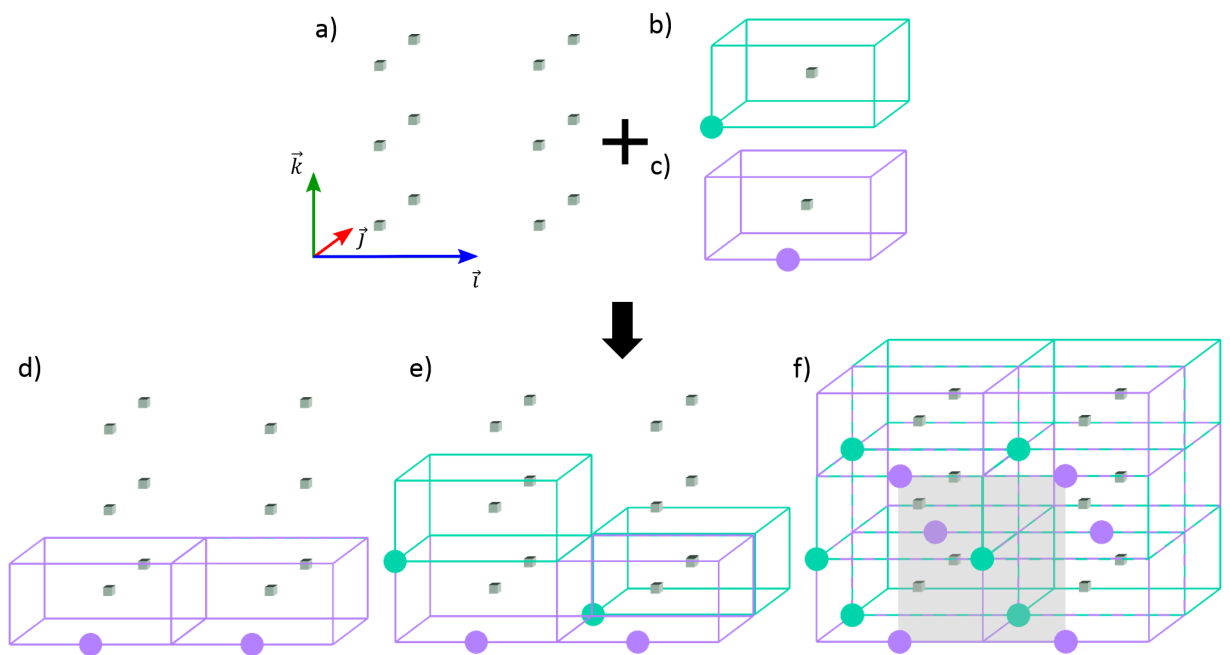


Figure. III.4 – a) Schéma de principe du pavage du réseau CFC à partir d'un réseau de points orthogonal et non orthonormé. On place autour de ces points de réseau deux types de cellules différentes, une verte (atome placé en coin de cellule b) et une violette (atome au milieu d'une arête de cellule c). d), e) et f) montrent le pavage dans l'espace du réseau CFC grâce aux deux types de cellules. La zone grisée met en évidence une face du réseau CFC.

Le maillage est représenté figure III.4, les étapes d) à f) montrent l'alternance des deux types de cellule permettant l'obtention de la maille CFC dans tout l'espace.

Chapitre III. Développement d'un code Monte Carlo cinétique (kMC) : vers une modélisation au plus proche de la pulvérisation magnétron

On associe également à chaque cellule trois sites interstitiels : deux tétraédriques et un octaédrique définis comme sur le schéma III.5. Quelle que soit la parité de la cellule (i, j, k) les sites tétraédriques (au nombre de deux par cellule) sont obtenus par la translation de (i, j, k) selon le vecteur $(-\frac{1}{4}, 0, 0)$ pour l'un et par le vecteur $(\frac{1}{4}, 0, 0)$ pour l'autre. Ces deux sites tétraédriques définissent respectivement les sites appelés "tétra -" et "tétra +".

Dans le cas des sites octaédriques ils sont définis en fonction de la parité des coordonnées j et k :

- j et k de même parité : le site octaédrique est placé sur le milieu de l'arête en bas de la cellule. Les coordonnées $(i_{octa}, j_{octa}, k_{octa})$ sont obtenues par translation du point (i, j, k) selon le vecteur $(0, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$.
- j et k de parité différente : le site octaédrique est placé dans le coin en bas à gauche de la cellule. Les coordonnées $(i_{octa}, j_{octa}, k_{octa})$ sont obtenues par la translation du point (i, j, k) selon le vecteur $(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$.

Ainsi, la définition d'une cellule parallélépipédique centrée sur un site (i, j, k) , permet de définir 4 classes d'objets différentes (atome de site, site octa, site tétra +, site tétra -) associées à une seule et même coordonnée mais possédant des propriétés qui sont propres à chacune des classes (coordinence, liste des mécanismes probables, occupation). En pratique, nous définirons des pointeurs à chaque point (i, j, k) du réseau possédant les propriétés suivantes :

- Occupation du site de réseau (0 ou 1)
- Occupation du site octaédrique (0 ou 1)
- Occupation des sites tétraédriques, tétra + (0 ou 1) et tétra - (0 ou 1)
- Coordinence aux premiers (1 à 12) et seconds voisins (1 à 6) du site de réseau
- Coordinence des sites tétraédriques (1 à 4)
- Coordinence des sites octaédriques (1 à 6)
- Nombre de sites interstitiels remplis autour du site de réseau (0 à 14)

III.3 Génération d'un flux d'atomes de Cu réaliste et transport jusqu'au substrat

Enfin, un module indépendant a été mis au point permettant de reconnaître la formation de trois facettes caractéristiques en cours de croissance : (100), (110) et (111). L'ensemble des configurations possibles pour les facettes ont été implémentées (une par une (par exemple pour (001) les configurations (010) et (100) sont également implémentées). En un point donné i, j, k , le module analyse l'environnement autour de ce point, c'est à dire qu'il identifie les sites occupés autour de ce point et compare l'environnement avec les configurations implémentées. Ainsi, il détermine si ce point est situé sur une facette et si oui, de quel type.

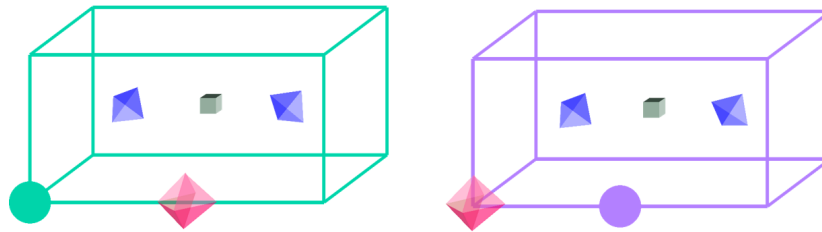


Figure. III.5 – Définition des sites tétraédriques et octaédriques dans les deux types de cellule. Les sites octaédriques sont représentés en rose et les tétraédriques sont représentés en violet.

III.3 Génération d'un flux d'atomes de Cu réaliste et transport jusqu'au substrat

III.3.1 Flux d'atomes incidents

La figure III.6 représente la géométrie typique utilisée lors de la croissance par pulvérisation magnétron. Pour générer un flux d'atomes dans la chambre de dépôt, cette technique est basée sur la génération d'un plasma d'Ar dans la chambre. Ce plasma est alors plus ou moins confiné près de la cible selon la tension électrique appliquée à la cathode et la configuration des lignes de champs magnétiques (magnétron compensé ou décompensé). Nous prendrons ici le cas du métal Cu.

Les ions Ar^+ , après avoir été accélérés au niveau de la gaine cathodique, vont alors bombarder la cible de Cu, phénomène qui va alors émettre différentes particules en direction du substrat :

- Ions Ar^+ rétrodiffusés

Chapitre III. Développement d'un code Monte Carlo cinétique (kMC) : vers une modélisation au plus proche de la pulvérisation magnétron

- Électrons secondaires
- Atomes de Cu pulvérisés
- Ions Cu^{2+} et Cu^+

L'ensemble de ces particules sont réparties selon une distribution angulaire et énergétique qui dépendra des paramètres utilisés pour l'émission d'atomes de Cu (puissance du générateur, pression dans l'enceinte, configuration du magnétron, tension de polarisation appliquée au niveau du substrat, *etc.*).

Le code kMC qui a été développé tient compte des distributions angulaires et énergétiques des particules à l'approche du substrat qui sont réalistes par rapport à notre chambre de dépôt. Dans le but de modéliser ces distributions qui ont un rôle majeur sur les premiers stades de croissance et donc sur les microstructures des films, nous avons utilisé successivement les codes SRIM [159] et SIMTRA [116] qui ont fait déjà leurs preuves pour décrire la distribution des atomes pulvérisés au niveau de la cible et le transport en phase gazeuse des particules de la cible jusqu'au substrat.

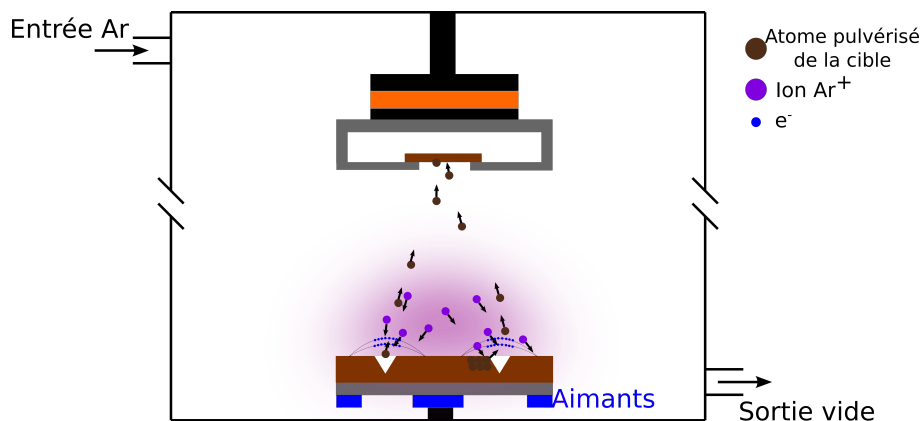


Figure. III.6 – Schéma de principe de la génération d'un flux d'atomes à partir d'un plasma d'argon.

Le code SRIM, (the Stopping and Range of Ions in Matter) développé en 1983 par Ziegler et Biersack, est un code de Monte Carlo utilisant l'approximation des collisions binaires. Ce code va permettre de modéliser les chocs produits par les atomes d'Ar sur la cible de Cu et ainsi d'obtenir le type, l'angle d'arrivée sur le substrat et l'énergie des particules pulvérisées, des atomes d'Ar rétrodiffusés ainsi que les ions implantés. Pour cela, l'utilisateur choisit les caractéristiques des ions incidents (nature, énergie, angle d'incidence) et de la cible (nature, épaisseur, énergie de liaison en volume et en surface,

III.3 Génération d'un flux d'atomes de Cu réaliste et transport jusqu'au substrat

énergie seuil de déplacement). Le code choisi aléatoirement un paramètre d'impact, b , pour chaque particule du gaz et résout simplement l'équation classique de diffusion dans le cas de chocs entre deux particules.

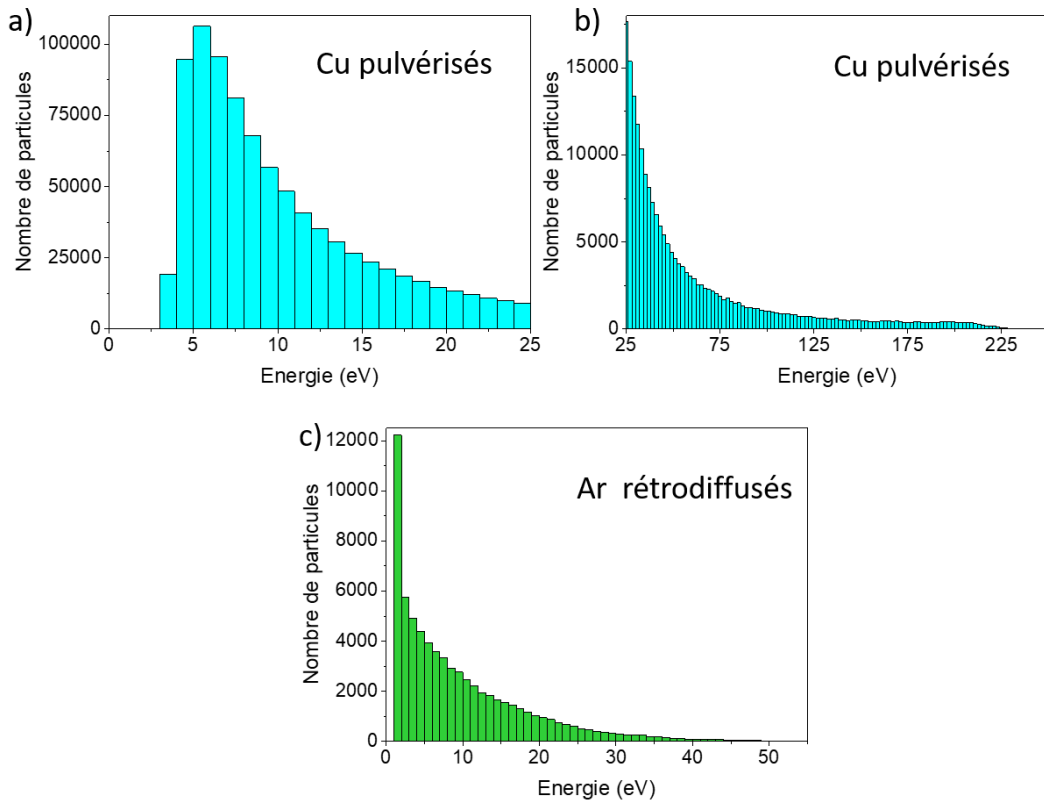


Figure. III.7 – Distribution énergétique des atomes de Cu pulvérisés de basses énergies a) et de hautes énergies b) ainsi que des ions Ar rétrodiffusés c) pour une énergie incidente des ions Ar^+ de 263 eV.

Dans ce cadre, la cible est considérée amorphe, les effets de canalisation ne pourront donc pas être pris en compte pendant une simulation SRIM. Dans le cas des cascades de collisions et de la création de défauts dans le matériau, le modèle de Kinchin et Pease est implémenté dans le code SRIM [162]. Dans notre cas, afin de permettre la modélisation d'un flux d'atomes ayant des caractéristiques les plus proches possibles de celui expérimental, on ne s'intéressera qu'à la distribution en énergie et en angle des espèces neutres pulvérisées de la cible. Un exemple de distribution est donné en figure III.7, dans le cas d'une cible de Cu (d'énergie seuil de déplacement 29 eV) pulvérisée par des ions Ar^+ d'énergie 263 eV. La distribution en énergie des espèces Cu présente un maximum entre 5 et 6 eV (figure III.7.a.) et décroît au delà. Certaines espèces présentent tout de même des énergies supérieures à 225 eV (figure III.7.b.). La distribution en énergie

des espèces Ar rétrodiffusées est similaire à celle des espèces Cu, l'énergie maximale étant de 50 eV (figure III.7.c.).

Cette distribution en énergie des espèces Cu va ensuite servir de fichier d'entrée à des simulations SIMTRA [116], permettant de rendre compte des chocs balistiques subis par les atomes pulvérisés lors de leur transport en phase gazeuse jusqu'au substrat. Ce code utilise également la théorie classique des chocs binaires entre l'atome éjecté de la cible et les atomes d'Ar.

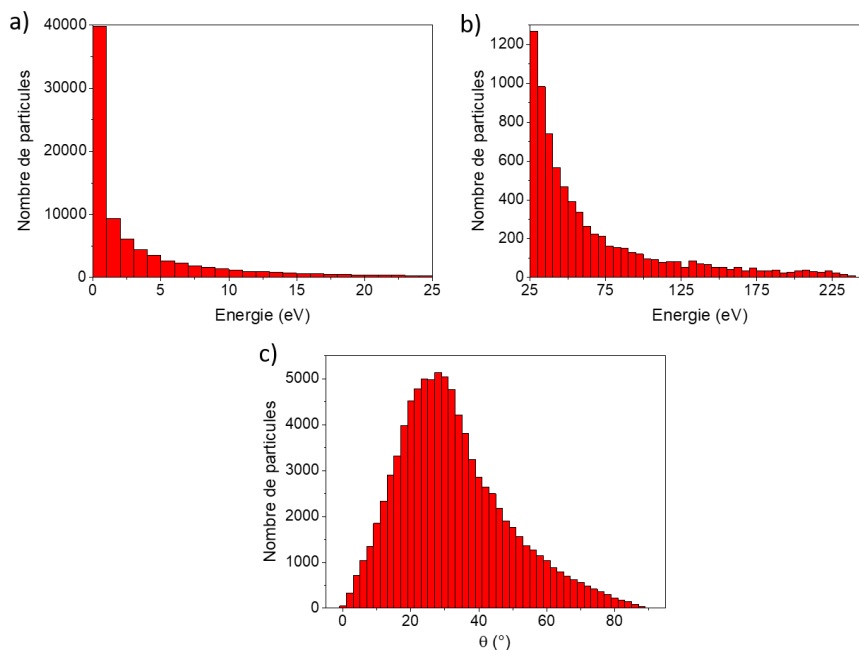


Figure. III.8 – Distributions énergétiques de basses énergies a) et de hautes énergies b) et angulaire c) des atomes de Cu au niveau du substrat pulvérisés par des ions Ar à 263 eV à une pression de 0,3 Pa. La distance cible substrat est de 18 cm.

Les particules sont considérées neutres et ne subissent que des chocs élastiques avec les atomes du gaz utilisé. À partir des distributions angulaires et énergétiques des espèces générées au niveau de la cible par le code SRIM, le code SIMTRA considère que la trajectoire des atomes est une succession de trajectoires linéaires. Chacune d'entre elles est initiée par un nouveau choc entre particules modifiant l'angle de la trajectoire et l'énergie de la particule métallique. La géométrie de la chambre et la pression à l'intérieur sont donc implémentées par l'utilisateur et permettent l'obtention des distributions angulaires et énergétiques des particules métalliques arrivant sur le substrat. Le libre parcours moyen des particules est calculé en considérant le gaz d'atomes soit immobile soit en mouvement selon l'énergie cinétique de l'atome métallique. Des exemples de

distributions angulaires et énergétiques d'atomes de Cu au niveau du substrat sont placés figure III.8.

La distribution en énergie présente un maximum à basse énergie < 1 eV, puis décroît drastiquement. Certaines espèces Cu conservent tout de même une énergie supérieure à 225 eV. La distribution angulaire quant à elle présente un maximum vers 25° , conséquence directe de la géométrie de la chambre qui présente un angle de 25° entre la cible et le substrat.

III.3.2 Mécanisme “arrivée d'atomes”

Lors d'une modélisation de croissance par le code kMC développé, si l'événement “arrivée d'atomes” est sélectionné, le code procède de la façon suivante :

- Les coordonnées i et j de la particule sont celles choisies préalablement lors de la mise à jour du calendrier d'événements (voir la partie III.1). La coordonnée k sera prise égale à 5 couches au dessus de la couche la plus haute occupée de la boîte de simulation.
- Sélection d'une trajectoire rectiligne jusqu'au site d'arrivée ainsi que de l'énergie de la particule en accord avec la distribution SIMTRA : le code sélectionne aléatoirement une particule de la distribution SIMTRA et les angles ϕ et θ associés pour déterminer sa trajectoire comme schématisé figure III.9.
- Recherche d'un site d'arrivé dans un rayon de capture r_0 autour de la trajectoire et respectant une règle de contact :

En cours de croissance, la morphologie de surface va évoluer et la particule arrivant proche du substrat n'interagit plus seulement avec une surface plane, mais avec une surface pouvant présenter des colonnes, des facettes, *etc.* Les effets d'ombrage créés par les colonnes en cours de croissance ont déjà été mis en exergue dans de précédentes études et impactent fortement les morphologies des films [118, 163]. La rugosité de surface va alors influencer le nombre de sites de surface accessibles, modifiant ainsi le potentiel énergétique moyen ressenti par la particule en comparaison avec une surface plane. Ce potentiel de surface va ainsi faire dévier la particule de sa trajectoire initiale définie par les angles ϕ et θ . La rugosité peut ombrer le site d'arrivée initialement défini par une trajectoire rectiligne en attirant en amont la particule sur un site stable. Pour prendre en compte cet effet, l'implémentation

d'un paramètre (rayon) de capture, r_0 s'est trouvée indispensable.

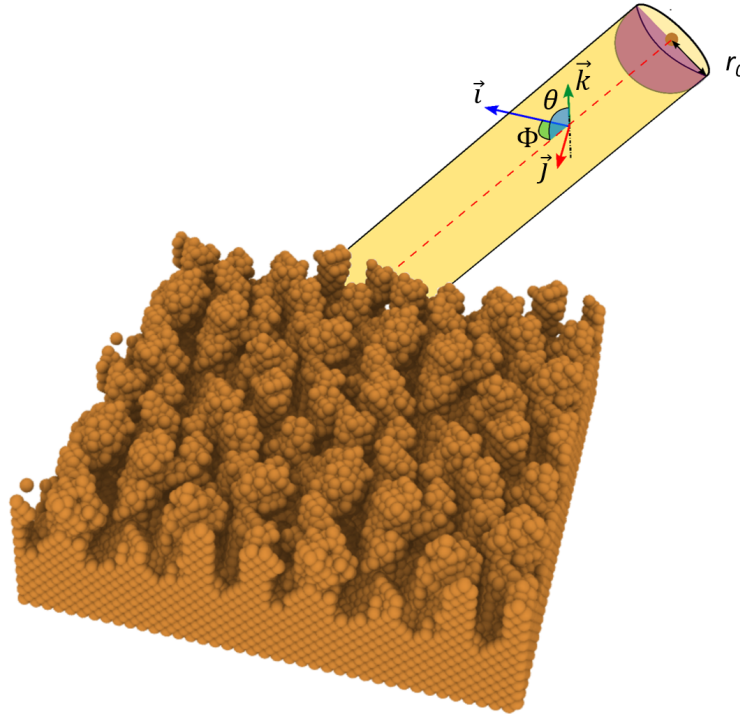


Figure. III.9 – Schéma du cylindre de révolution défini par la trajectoire de la particule et par le rayon de capture r_0 . L'angle θ est l'angle entre la trajectoire et la normale à la surface du substrat et l'angle ϕ est défini par l'angle entre le vecteur \vec{i} et la projection de la trajectoire dans le plan (\vec{i}, \vec{j}) . r_0 est le rayon de capture. L'hémisphère sondé par le code lors de la recherche de sites stables est représenté en violet.

Depuis les coordonnées (i, j, k) , le code va vérifier, pas à pas, la stabilité des sites le long de la trajectoire de la particule et appartenant à ce cylindre. Dans notre cas, la stabilité est uniquement définie par la coordonnée des sites et on impose une règle de contact avec la surface pour l'ensemble des mécanismes, similaire à celle imposée par Huang et Gilmer dans le code ADEPT [111]. On appellera règle de contact avec la surface, le fait qu'un atome puisse arriver sur un site vide (par diffusion ou dépôt) si et seulement si le site d'arrivée possède une coordonnée aux premiers voisins supérieure ou égale à trois.

Ainsi, à partir de la coordonnée de départ de l'atome, on définit un hémisphère de rayon r_0 et orienté vers l'avant de la trajectoire, les sites respectant la règle de contact et appartenant à cet hémisphère sont alors répertoriés. Parmi ces derniers, le premier site rencontré le plus stable, c'est à dire le plus coordonné, est ensuite sélectionné comme site d'arrivée. Si différents sites possèdent cette même

III.3 Génération d'un flux d'atomes de Cu réaliste et transport jusqu'au substrat

coordination et sont à la même distance le long de la trajectoire, le site est choisi aléatoirement de façon équiprobable. Dans le cas où aucun site stable n'est trouvé dans cette hémisphère, l'atome se déplace le long de sa trajectoire (descend vers le substrat d'une valeur Δz) puis on réitère le processus précédemment décrit jusqu'à ce que le code trouve un site d'arrivée stable.

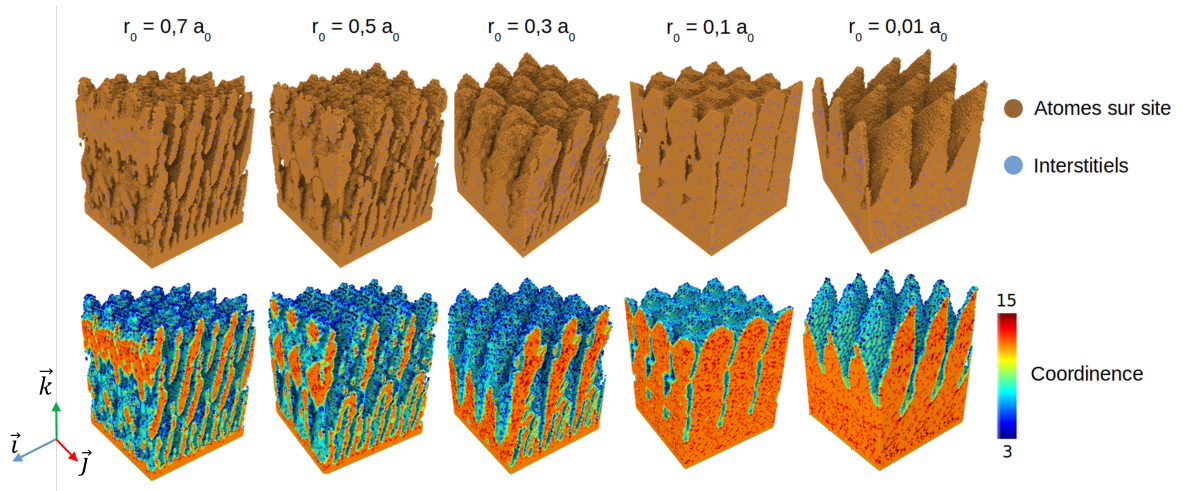


Figure. III.10 – Films de Cu, d'épaisseur 150 ML (soit 27 nm), obtenus par simulation kMC avec différents rayons de capture (indiqué au dessus de chaque image). Les conditions de simulation sont $R = 100\,000$ ML/s, $P = 0,3$ Pa, $T = 300$ K. La première ligne d'images représente le type d'atomes déposés : atome de Cu déposé sur site de réseau (marron), atome de Cu occupant un site interstitiel (bleu). La deuxième ligne représente la coordination des atomes selon l'échelle de couleurs placée à droite des images. Toutes les boîtes de simulation ont été dupliquées pour une meilleure visualisation 3 fois dans la direction \vec{i} et \vec{j} .

Le rayon de capture r_0 sera donc fixé par l'utilisateur selon le matériau simulé. Pour exemple, dans le cas de la simulation de la croissance de films de TiN, dans le programme MODENA [118], le rayon de capture est égal à la distance entre premiers voisins Ti-Ti. Dans le cas du Cu, différents rayons de capture ont été testés, pour $r_0 \in [0,01 a_0; 0,7 a_0]$, avec une vitesse de dépôt de $R = 100\,000$ ML/s, $T = 300$ K et une distribution angulaire et énergétique SIMTRA obtenue à 0,3 Pa. Les films obtenus par simulation, d'une épaisseur de 150 ML (soit 27 nm), sont représentés figure III.10 pour les 5 rayons de capture testés.

Le rayon de coupure utilisé par le logiciel de visualisation pour la coordination a été pris égal à $2,6 \text{ \AA}$, distance légèrement supérieure à la distance premiers voisins mais inférieure à celle des seconds voisins. Des coordinences supérieures à 12 sont observées pour tous les rayons de capture ce qui atteste la présence d'interstitiels dans les couches. Cela montre également que le rayon de capture, r_0 , n'a aucune

influence sur la formation des interstitiels. Pour les r_0 supérieurs à $0,3 a_0$, on observe une morphologie très colonnaire, la largeur des colonnes n'excédant pas la dizaine de plans atomiques. De plus, la hauteur des colonnes n'est pas égale à l'épaisseur du film. On verra dans la suite du manuscrit que tous les films déposés dans la chambre de dépôt PUMA sont très denses et présentent dans la majorité des cas des grains de hauteur correspondant à l'épaisseur du film, avec peu de re-nucléation de grains dans l'épaisseur. Les films obtenus lors de simulation avec la plus faible valeur de r_0 que nous avons utilisée, $0,01 a_0$, contiennent moins de porosité mais présentent une morphologie de surface très surprenante (non observée sur nos films expérimentaux) et peu de facettes émergent en surface. Pour r_0 équivalent à $0,3 a_0$, si la structure est moins poreuse que pour $0,5 a_0$, il persiste de la re-nucléation de grains dans l'épaisseur entraînant la formation de colonnes qui n'émergent pas à la surface. De plus, il est difficile d'identifier des facettes à l'aplomb des colonnes. Le film déposé avec le rayon de capture égal à $0,1 a_0$, placé figure III.10 et III.11, développe une porosité moins importante que pour les autres films, de plus, des facettes (111) et quelques facettes (100) sont nettement visibles en surface, ce qui est en accord avec la thermodynamique qui prévoit l'émergence des plans denses en surface (plans (111) pour les métaux CFC). Ce sera donc ce rayon de capture, $0,1 a_0$, qui sera utilisé pour simuler la croissance du Cu.

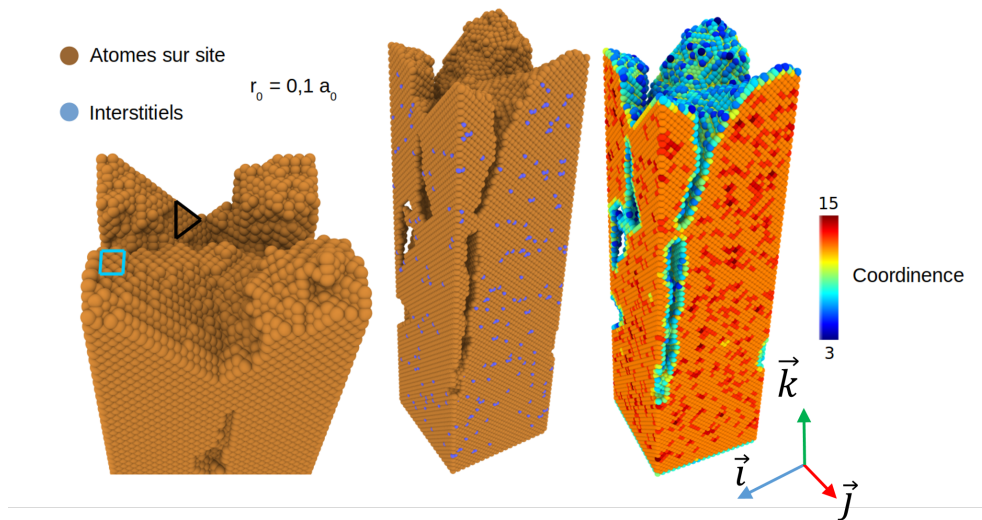


Figure. III.11 – Film de Cu obtenu par modélisation kMC, d'épaisseur 150 ML (soit 27 nm), $r_0 = 0,1 a_0$, $R = 100\ 000$ ML/s, $P = 0,3$ Pa, $T = 300$ K. Deux types de représentation sont utilisés. La première selon le type d'atomes déposés : atome de Cu déposé sur site de réseau (marron), atome de Cu sur un site interstitiel (bleu). La deuxième selon la coordination des atomes selon l'échelle de couleurs placée à droite des images. Le triangle noir (resp. rectangle bleu) met en évidence la formation de facettes d'orientation (111) (resp. (100)).

- Mécanisme de dépôt d'énergie décrit dans la partie III.5.

III.4 Modèle de diffusion utilisé et mécanismes additionnels

Les modes de croissance développés en cours de simulation vont être directement corrélés aux mécanismes de diffusion de surface et de volume implémentés dans le code. Le choix a été fait de ne pas implémenter chaque mécanisme de diffusion un par un, mais de réaliser un modèle de diffusion général pilotant les probabilités des mécanismes de diffusion dans l'ensemble des directions de l'espace. Le modèle de diffusion permet la diffusion aux premiers voisins, NN (Nearest Neighbors), ainsi qu'aux seconds voisins dans le plan de la surface initiale, NNN (Next Nearest Neighbors) et prend en compte l'existence d'une barrière supplémentaire effective en descente de terrasse, la barrière E_{ES} [164–167]. En effet, celle-ci joue un rôle important sur les modes de croissance et peut être responsable de certaines transitions de mode de croissance 2D vers 3D. Le modèle de diffusion s'exprime alors de la façon suivante :

$$E_{diff} = E_{mig} + \Delta NN \times E_{coh1} + \Delta NNN \times E_{coh2} + E_{ES} + E_{interstitiel} \quad (\text{III.4})$$

avec E_{diff} l'énergie d'activation du mécanisme de diffusion considéré, E_{mig} l'énergie d'activation de diffusion d'un adatome isolé sur une surface (100), $\Delta NN(N)$ la différence de coordinence aux premiers voisins (aux seconds voisins) entre le site d'arrivée et le site de départ, E_{coh1} l'énergie de liaison aux premiers voisins, E_{coh2} l'énergie de liaison aux seconds voisins, E_{ES} l'énergie liée à la barrière E_{ES} , $E_{interstitiel}$ l'énergie d'un atome en position interstitiel.

E_{mig}	E_{coh1}	E_{coh2}	E_{ES}	$E_{interstitiel}$
0,45 eV [168]	0,3 eV [169]	0,1 eV [118]	0,07 eV	3,05 eV [170]

Tableau III.1 – Valeur des différentes énergies utilisées dans le modèle de diffusion.

Dans le cas du Cu, les valeurs des différentes énergies sont placées dans le tableau III.1. La littérature ne nous a pas permis de converger vers une valeur unique de la barrière E_{ES} , elle a donc été fixée arbitrairement. Différentes simulations ont été réalisées, avec des barrières E_{ES} variant de 0 à 0,1 eV, les films obtenus avec la valeur 0,07 eV présentent les morphologies les plus réalistes. De plus, déterminer l'énergie de liaison aux seconds voisins nécessiterait une étude approfondie en DFT, chose qui n'a pas été envisagée au cours de cette thèse. La valeur a donc été fixée à 0,1 eV, valeur trois fois

moins élevée que l'énergie de liaison aux premiers voisins. Ce ratio des énergies a déjà été utilisé par Nita *et al.* dans le code MODENA, où le modèle de diffusion est similaire à celui développé dans cette thèse. Expérimentalement, les films minces de Cu sont rarement déposés sur substrat de Cu (100) mais plutôt sur un substrat de Si recouvert de sa couche d'oxyde native (2 nm) et qui possède une structure amorphe. Dans le but de se rapprocher au mieux de notre système expérimental et sachant que la barrière d'énergie pour diffuser en surface sur SiO_x est plus faible, la valeur de E_{mig} a été fixée à 0,3 eV pour la diffusion sur la substrat.

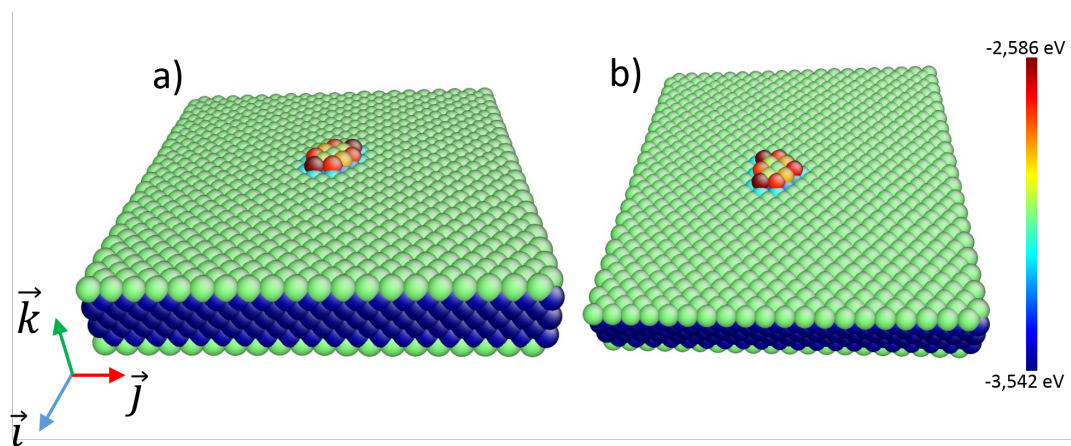


Figure. III.12 – a) et b) Configurations stables des terrasses implémentées dans le kMC. Elles sont constituées de 11 atomes et le code couleur représente leur énergie potentielle.

De plus, la barrière E_{ES} ne doit être effective que dans le cas d'un mécanisme faisant intervenir une descente de marche. C'est à dire quand la diffusion de l'atome se produit depuis une terrasse. Afin de connaître les configurations atomiques stables d'une terrasse, des calculs de dynamique moléculaire ont été réalisés. Pour cela, nous avons considéré le dépôt d'atomes de Cu sur une surface de Cu (100), de dimension infinie en \vec{i} et \vec{j} . Les atomes déposés forment alors une terrasse en deux dimensions et on peut considérer que cette terrasse est dite stable, quand au moins l'un des atomes de celle-ci ne subit plus les effets de bords de terrasse et retrouve une énergie potentielle égale à celle des atomes de la surface infinie. Dans ce cadre, le nombre d'atomes N_0 minimal nécessaire à la stabilité de la terrasse est $N_0 = 11$. Les calculs de dynamique moléculaire ont été réalisés avec le code LAMMPS [96], en choisissant le potentiel de Baskes et Foiles [171] à 0 K, en minimisant uniquement l'énergie grâce à un gradient conjugué. Le critère de convergence utilisé est de 0 pour la variation d'énergie $\Delta E/E$ et de 10^{-6} pour la somme des forces exercées sur chacun des atomes entre deux itérations. Une fois N_0 trouvé, plusieurs configurations de terrasse sont possibles pour un même nombre d'atomes. L'ensemble des configurations stables sont implémentées dans le code kMC et sont exposées figure

III.5 Énergie cinétique et dépôt d'énergie : être au plus près des spécificités de la pulvérisation magnétron

III.12. Ces deux configurations sont relativement similaires, seule la position de l'un des atomes en rouge foncé est modifiée entre les deux configurations a. et b. (voir figure III.12).

Ainsi, si un atome est isolé sur une terrasse, l'énergie de diffusion nécessaire à la descente de cette terrasse est donc imputée de la valeur E_{ES} . De plus, seuls les atomes constituants des sites interstitiels occupés auront leur énergie de diffusion pondérée par $E_{interstitiel}$.

Nous précisons que le mécanisme de diffusion n'est autorisé uniquement que dans le cas où le mécanisme ne modifie pas la règle de contact avec la surface pour l'ensemble des atomes du film ; c'est à dire que tous les atomes possèdent une coordinence supérieure ou égale à 3 après l'événement de diffusion, si ce n'est pas le cas on attribue un temps d'occurrence infini à ce mécanisme.

On notera que la diffusion aux seconds voisins permet de prendre en compte implicitement la diffusion des dimères. En effet, des études ont déjà montré que la diffusion des dimères en surface se fait par rotation de ces derniers sur la surface, en déplaçant un atome après l'autre et par conservation d'une liaison entre les deux atomes du dimère [172].

Enfin, un mécanisme supplémentaire et indépendant du modèle de diffusion est implémenté, le mécanisme de désorption. Ce mécanisme est autorisé pour l'ensemble des adatoms en surface et l'énergie d'activation associée à ce mécanisme est de $E_{desorp} = 0,8 \text{ eV}$. Cette énergie a été fixée arbitrairement car nous n'avons pas trouvé de valeur unique dans la littérature [168, 173]. On précise que l'atome désorbé est perdu pour la simulation et n'est pas réinjecté dans les distributions angulaires et énergétiques du flux.

III.5 Énergie cinétique et dépôt d'énergie : être au plus près des spécificités de la pulvérisation magnétron

Il a été précédemment évoqué que la pulvérisation magnétron est la source de dépôt de particules énergétiques pouvant drastiquement modifier les microstructures et les morphologies des films. En effet, l'énergie cinétique de la particule va engendrer des mécanismes additionnels qui ne prennent pas place dans le cas d'un flux thermalisé. Dans le but de modéliser ces mécanismes et comprendre leur corrélation avec les microstructures

développées, l'influence de l'énergie de la particule est donc prise en compte lors de l'événement "arrivée d'atomes" grâce à un module supplémentaire et indépendant. Cette énergie est celle associée à la particule sélectionnée dans la distribution SIMTRA. Afin de prendre en compte les principales conséquences du dépôt d'énergie, trois mécanismes supplémentaires identifiés dans la littérature comme résultant du dépôt d'énergie ont été implémentés [49, 174] :

- Repulvérisation d'atomes constituant le film mince en cours de croissance

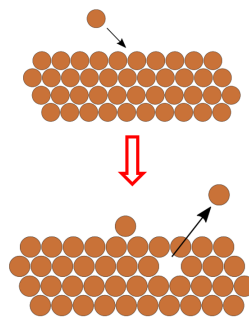


Figure. III.13 – Schéma du mécanisme de pulvérisation en (sub-)surface

- Diffusion athermique, c'est à dire que l'atome peut, dès son arrivée, diffuser en surface sur une longue distance (supérieure à la diffusion aux seconds voisins).

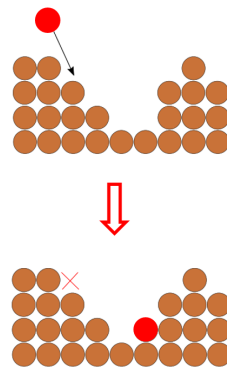


Figure. III.14 – Schéma d'une diffusion athermique. La particule rouge correspond à la particule incidente, la croix rouge correspond au site d'arrivée attendu sans diffusion athermique.

III.5 Énergie cinétique et dépôt d'énergie : être au plus près des spécificités de la pulvérisation magnétron

- Création d'interstitiels en subsurface en sites tétraédriques ou octaédriques

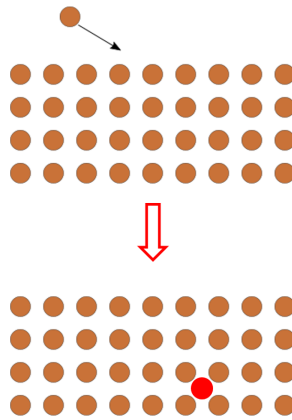


Figure. III.15 – Schéma d'une création d'interstitiel.

Le schéma III.16 expose les conditions permettant de déterminer quel mécanisme de dépôt d'énergie est le plus probable en se basant sur l'énergie seuil de déplacement, E_d , du matériau (ici le Cu où E_d sera pris égale à 24 eV [175–177]).

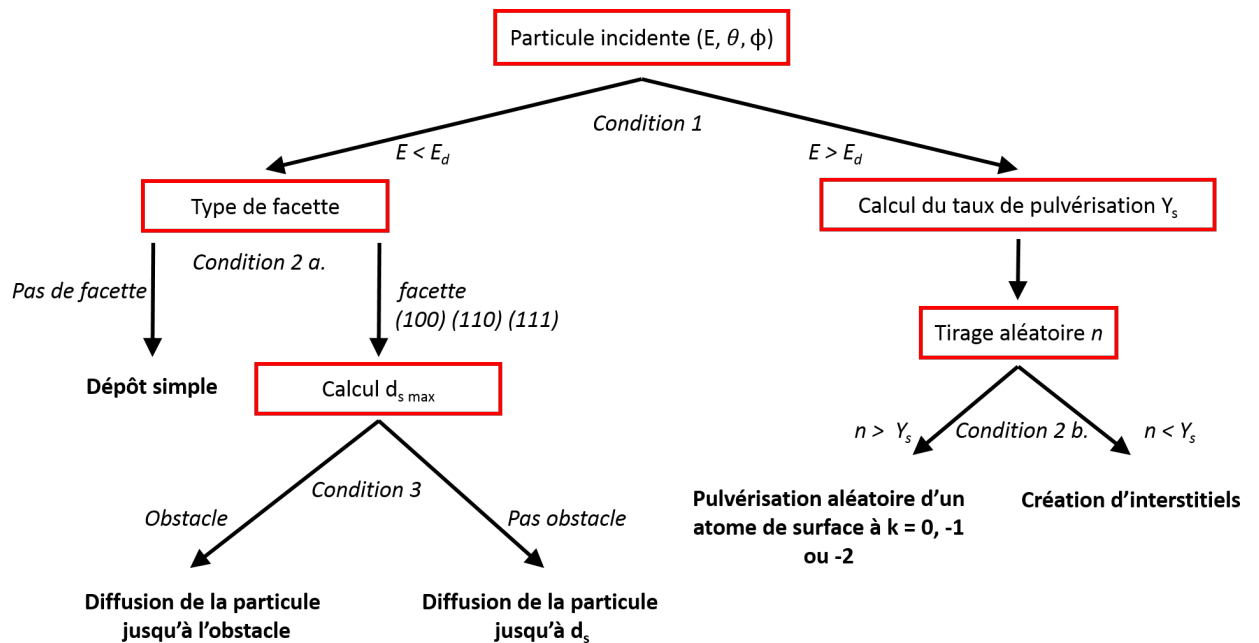


Figure. III.16 – Schéma des conditions implémentées permettant de choisir le type de mécanisme à l'arrivée d'un atome sur la surface.

III.5.1 Mécanisme de diffusion athermique

Le mécanisme de diffusion athermique, ou diffusion à longue distance, se traduit ici par la diffusion instantanée d'un atome lors de son arrivée sur la surface. Ce mécanisme ne sera considéré que pour les énergies E inférieures à l'énergie seuil de déplacement E_d ce qui constitue la condition numéro 1. On considère donc que les autres mécanismes, pulvérisation et création d'interstitiels, sont prépondérants pour des énergies cinétiques supérieures à E_d .

La condition numéro 2 a. est la suivante : l'atome doit être arrivé sur une facette stable (100), (110) ou (111) afin de trouver un chemin de diffusion. Ainsi quatre choix s'offrent alors : l'atome n'est pas sur une facette, il est sur une facette (100), sur une facette (110) ou bien (111). Dans le cas où l'atome n'est pas sur une facette, l'atome ne diffuse pas et reste sur son site d'arrivée (i, j, k) . Si l'atome est sur une facette, le code calcule la distance d_s , que l'atome peut parcourir par diffusion sur cette facette. Cette distance est dépendante de l'angle d'incidence θ , de l'énergie de la particule E et du type de facette. Le paramètre d_s est obtenu grâce au modèle développé par Zhou *et al.* pour le Cu par calcul de dynamique moléculaire [174]. Le modèle s'exprime analytiquement :

$$d_s(\theta, E) = zE^\lambda \theta^\mu \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\theta}{\theta_m}\right)^\mu\right] \quad (\text{III.5})$$

Avec θ l'angle entre la normale à la facette et la trajectoire de la particule, E l'énergie de la particule incidente, et θ_m une variable s'exprimant selon $\theta_m = 81,0 - 30,0 \times e^{-0,18E}$. Le tableau ci-dessous résume les valeurs des variables z, λ, μ .

Type de facette	z (en Å/eV)	λ	μ
(100)	$1,03 \times 10^{-10}$	1,02	5,54
(110)	$4,03 \times 10^{-12}$	1,37	6,08
(111)	$4,11 \times 10^{-7}$	1,09	6,08

Tableau III.2 – Valeur des paramètres z, λ, μ pour le calcul de la distance d_s [174].

On considérera que la particule diffuse en conservant sa trajectoire initiale, le vecteur trajectoire étant projeté sur la facette d'arrivée. Une fois la projection calculée et la distance d_s déterminée, les coordonnées (i_s, j_s, k_s) du site d'arrivée après diffusion sont alors connues. Cependant, il est possible qu'il existe des obstacles entre le site d'arrivée initial (i, j, k) et celui prédit après diffusion (i_s, j_s, k_s) . La présence d'obstacles constitue alors la condition 3. En effet, des atomes préalablement déposés peuvent se trouver sur le chemin de la particule ou bien la facette peut ne pas être assez étendue (bords de marche par exemple). Dans ce cas, l'atome diffuse jusqu'à l'obstacle rencontré et s'arrête. Pour

III.5 Énergie cinétique et dépôt d'énergie : être au plus près des spécificités de la pulvérisation magnétron

cela, le code vérifie les coordinences de l'ensemble des sites compris entre le site d'arrivée initial et final ((i, j, k) et (i_s, j_s, k_s)) et les compare à la valeur de coordinnence initiale. Soit 4 pour une diffusion sur une facette (100), 5 pour (110) et 3 pour (111). Si un site possède une coordinnence différente de celle du site d'arrivée initial alors l'atome s'arrête sur ce site.

Cette méthode permet de considérer les diffusions rapides dues aux fortes énergies cinétiques des particules incidentes. En effet, le temps courant de la simulation n'est pas impacté par cette diffusion, seul le temps associé à l'événement "arrivée d'atomes" est incrémenté au temps courant. Ainsi pour un même temps de croissance simulé, le film ayant été simulé avec la diffusion athermique activée sera plus dense que celui simulé sans cette diffusion.

Les valeurs prises par d_s pour les différentes facettes considérées sont représentées figure III.17. La figure rend compte de la différence significative des valeurs prises par d_s selon la facette considérée. En effet, la valeur maximale de d_s est égale à 70 Å pour la facette (111) et de l'ordre de seulement 25 Å pour la facette (110). Pour l'ensemble des facettes, la valeur de d_s augmente à la fois avec l'énergie E et l'angle d'incidence θ .

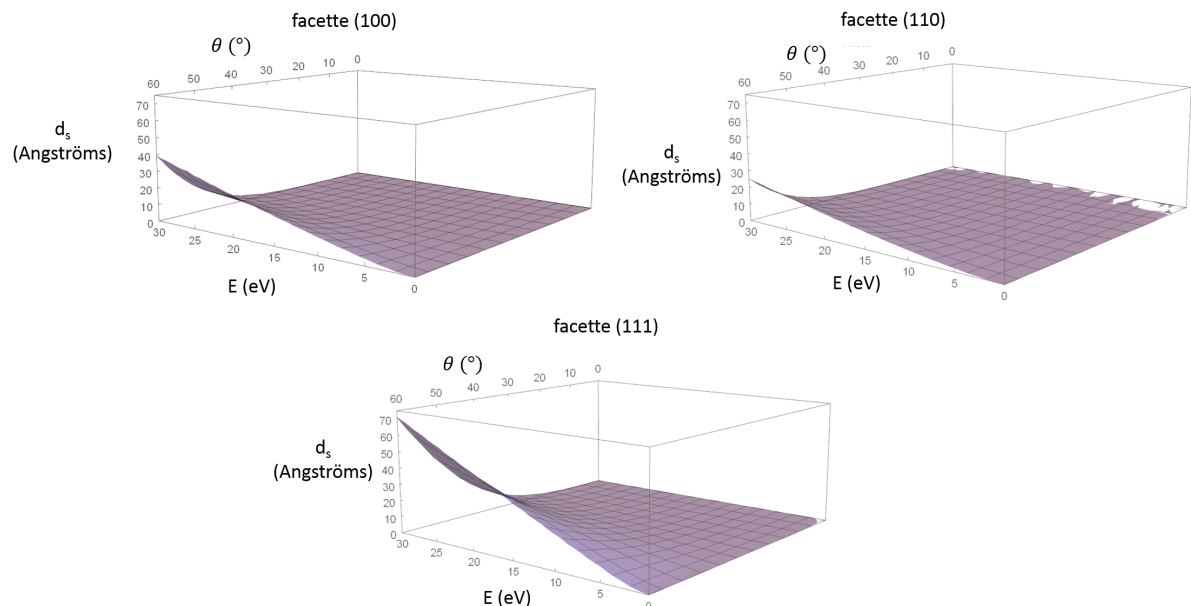


Figure. III.17 – Variation de la longueur de diffusion athermique d_s en fonction de l'angle θ et de l'énergie E de la particule incidente pour les trois types de facettes considérées d'une surface de Cu.

III.5.2 Pulvérisation d'atomes en surface et subsurface

Dans le cas où l'énergie de la particule incidente est supérieure à l'énergie seuil de déplacement E_d (condition 1), nous avons considéré deux mécanismes possibles : la pulvérisation de (sub)surface et la création de défauts en site interstitiels. Une fois la condition 1 testée, le code va calculer la probabilité de pulvérisation, Y_s , liée à l'arrivée de la particule sur la surface. Ce taux est compris entre 0 et 1 (0 : 0% de chance qu'un atome soit pulvérisé, 1 : 100% de chance qu'un atome soit pulvérisé). La probabilité Y_s est calculée à partir du modèle proposé par Zhou *et al.* obtenu pour du Cu par dynamique moléculaire [49] et s'exprime selon :

$$Y_s(E, \theta) = Y_s(\theta) \frac{Y_s(E)}{Y_s(E = 50 \text{ eV})} \quad (\text{III.6})$$

où

$$Y_s(\theta) = p + p \sin[\theta_0 + (90 - \theta_0) \left(\frac{\theta}{\theta_m}\right)^\lambda] \quad (\text{III.7})$$

Les valeurs des différents paramètres sont répertoriées dans le tableau III.3 :

Type de facette	θ_m (°)	θ_0 (°)	p	λ
(100) et (110)	40,0	-57,5	0,31	1,61
(111)	35,0	-54,1	0,17	1,18

Tableau III.3 – Valeur des paramètres $\theta_m, \theta_0, p, \lambda$ pour le calcul de Y_s .

On exprime également :

$$Y_s(E) = p \cdot \exp\left[-\left(\frac{E_f}{E}\right)^\lambda\right] \quad (\text{III.8})$$

Les valeurs des différents paramètres sont répertoriées dans le tableau III.4 :

Type de facette	p	E_f (en eV)	λ
(100) et (110)	1,02	36,00	2,08
(111)	0,58	39,86	2,35

Tableau III.4 – Valeur des paramètres p, E_f, λ pour le calcul de Y_s .

La figure III.18 montre les variations de Y_s en fonction de θ et E . On constate que les évolutions de Y_s sont assez complexes et dépendantes de la facette sur laquelle l'atome se dépose. Les valeurs de Y_s acceptent cependant la même expression analytique pour les trois facettes considérées, seules les variables adoptent des valeurs différentes. On remarquera que la distribution est principalement modulée par l'angle θ . Pour un angle θ fixe, l'augmentation de l'énergie mène simplement à une augmentation de la probabilité

III.5 Énergie cinétique et dépôt d'énergie : être au plus près des spécificités de la pulvérisation magnétron

de pulvérisation. Les deux distributions présentées acceptent toutes les deux un premier maximum pour un angle θ voisin de 40° puis un second pour une angle proche de 90° .

Un nombre aléatoire est ensuite tiré (entre 0 et 1), s'il est inférieur à Y_s la condition 2 b. est remplie et l'événement "pulvérisation" se produit. Si le nombre aléatoire est supérieur à Y_s , la condition 2 b. n'est pas remplie et le mécanisme de création d'interstitiels est alors sélectionné comme le montre le schéma figure III.16. Ce mécanisme sera décrit dans le paragraphe suivant. Dans le cas où le mécanisme de pulvérisation est sélectionné, la particule arrive donc sur son site d'arrivée de coordonnées (i, j, k) et va pulvériser un atome. L'atome pulvérisé sera choisi aléatoirement parmi les atomes de la surface et de la sous-surface. Il aura des coordonnées i, j égales à la particule incidente et sa coordonnée k est choisie par tirage aléatoire entre les couches $k, k-1, k-2$ ¹, soit dans les trois premiers plans de surface où k est la coordonnée du site d'adsorption (on note que la particule incidente peut alors être elle-même pulvérisée correspondant au phénomène de réflexion par une surface [49]). Dans le cas où l'atome sélectionné pour la pulvérisation forme à l'aide d'autres atomes un site interstitiel occupé, l'atome en interstitiel prend la place de l'atome pulvérisé. En effet, il est peu probable qu'un interstitiel reste en site tétraédrique (ou octaédrique) si un des atomes formant ce site est manquant. Enfin, la particule pulvérisée ne sera plus considérée dans le calcul, elle n'est pas réinjectée dans les distributions constituant le flux.

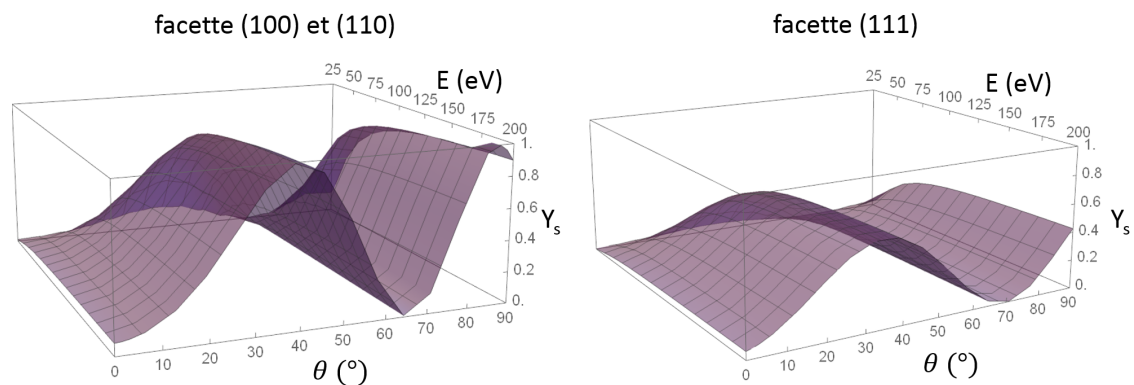


Figure. III.18 – Évolution de Y_s en fonction de l'angle θ et de l'énergie E de la particule incidente pour les trois types de facettes considérées d'une surface de Cu.

1. Cette plage a été déterminée par simulation SRIM.

III.5.3 Création d'interstitiels

Dans le cas où la condition 2 b. n'est pas remplie et pour $E > E_d$, le mécanisme "création d'interstitiels" est sélectionné (voir figure III.15). L'atome va donc être placé dans un site interstitiel disponible dans la subsurface. Les interstitiels étant très mobiles et instables dans le cas des métaux de fortes mobilités, il est très rarement observé des interstitiels en proche surface, ces derniers s'annihilant rapidement en surface [178] (de la même façon qu'un interstitiel est peu stable près d'une lacune, d'où la définition de volume de recombinaison [179]). Ainsi, les interstitiels créés seront au moins à $k - 5$ (où k est la coordonnée du site d'arrivée en surface). De plus, du fait de la forte mobilité des défauts, les agrégats d'interstitiels sont souvent observés et plus stables que les interstitiels ponctuels [180]. Ainsi, la recherche du site où placer l'interstitiel se fait de la façon suivante :

1) On cherche le site A de coordonnées $(i, j, k - 5)$.

2) Parmi les premiers voisins du site A, on cherche la cellule de coordonnée (i', j', k') possédant encore un site interstitiel disponible (soit tétra+, tétra- ou octa vide et avec l'ensemble des sites de réseau nécessaires à former le site occupé). On cherche à maximiser les clusters d'interstitiels, on choisit aléatoirement parmi les cellules ayant le plus d'interstitiels.

3) Si des cellules trouvées possèdent un seul site interstitiel libre, l'atome est placé sur un des sites. Si plusieurs sites interstitiels sont disponibles, on tire aléatoirement le type de site occupé.

4) Si aucune cellule ne possède de sites interstitiels disponibles, alors on cherche une cellule comprise entre $k - 5$ et 1 de coordonnées (i, j) possédant un site interstitiel disponible (soit tétra+, tétra- ou octa vide et avec l'ensemble des sites de réseau nécessaire à former le site occupé).

III.6 Module pour le calcul de contrainte

Afin de modéliser la contrainte engendrée par la présence d'un joint de grain selon le modèle proposé par Chason [57], un module calculant cette contrainte a été développé en collaboration avec E. Chason lors d'un séjour de quatre mois à l'université de Brown, aux États-Unis [181]. Ce module a été conçu pour permettre l'étude spécifique des

contraintes engendrées par la présence d'un joint de grains et n'est pas interfacé avec une distribution SIMTRA. Le flux est donc normal à la surface et le rayon de capture r_0 est fixé à 0. Ce module va permettre de calculer et de suivre l'évolution de la contrainte développée dans le film due à la diffusion des adatoms depuis la surface vers un joint de grains. À cette fin, la périodicité du cristal a été rompue lors des calculs kMC pour conceptualiser un joint de grains. Le code conserve sa périodicité selon l'axe \vec{i} mais n'est plus périodique suivant \vec{j} . Ici, le joint de grains n'est pas réellement modélisé (figure III.19), le réseau rigide ne permettant pas de représenter des zones hors réseau (le joint de grains étant considéré comme une zone de transition entre deux cristaux parfaits). Le joint de grains est simplement représenté par la rupture de périodicité. Dans ce cadre, lorsque la simulation démarre, le joint de grains est donc déjà pré-existant et une contrainte de tension σ_T liée à la formation de ce joint de grains lui est associée à l'instant $t = 0$.

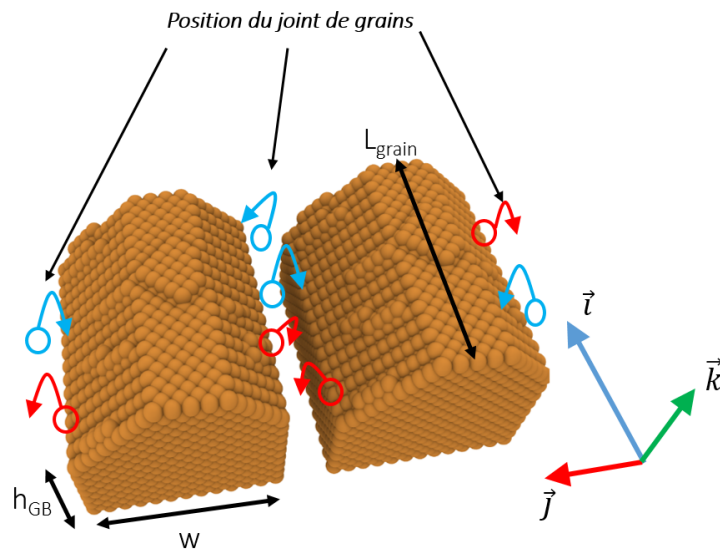


Figure. III.19 – Schéma de l'introduction de deux mécanismes supplémentaires liés à l'existence d'un joint de grains. Pour plus de visibilité, le grain a été dupliqué dans la direction \vec{j} avec le logiciel de visualisation pour permettre au lecteur de mieux se représenter le joint de grains. En rouge, le mécanisme de diffusion vers le joint de grains et en bleu, le mécanisme de diffusion en dehors du joint de grains.

L'utilisation de ce module induit l'existence de deux mécanismes de diffusion supplémentaires comme schématisé figure III.19. Les atomes en surface, au bord du joint de grains (*i.e.* les atomes situés sur le plan atomique le plus proche du joint de grains), et possédant une coordinence inférieure à 6 peuvent diffuser dans le joint de grains.

Chapitre III. Développement d'un code Monte Carlo cinétique (kMC) : vers une modélisation au plus proche de la pulvérisation magnétron

L'énergie associée à ce mécanisme est fixée arbitrairement à 0,52 eV (valeur permettant d'activer de nombreuses fois ce mécanisme pour l'ensemble des vitesses de dépôt testées sur des temps de calcul raisonnables). En pratique, lorsqu'un atome diffuse dans le joint de grains, il ne fait plus partie de la structure du film mince (tout comme une désorption) et le compteur, appelé N_{GB} , comptabilisant le nombre d'atomes bloqués dans le joint de grains est mis à jour.

Le deuxième mécanisme est la diffusion des atomes en dehors du joint de grains vers la surface. Le code n'ayant pas de traçabilité des atomes dans le joint de grains, ce sont les sites en surface et en bord du joint de grains qui vont posséder une probabilité non nulle de recevoir un atome provenant du joint de grains. La force motrice de cette diffusion est la contrainte engendrée par les atomes coincés dans le joint de grains. Dans un premier temps, le calcul de la contrainte est donc réalisé dès lors que le premier mécanisme de diffusion dans le joint de grains est activé et s'exprime selon [181] :

$$\sigma_i = \sigma_T - N_{GB}E \frac{a^3}{L_{grain}h_{GB}w} \quad (\text{III.9})$$

Avec σ_i la contrainte instantanée du film en GPa, σ_T la contrainte de tension liée à la formation du joint de grains, prise égale à 1 GPa (ordre de grandeur attendu expérimentalement), E le module d'Young du film égal à 124 GPa, a le paramètre de maille égal à 3,615 Å, L_{grain} la longueur du joint de grains selon \vec{i} , h_{GB} la hauteur du joint de grains et w la largeur du grain selon \vec{j} .

Ainsi, la probabilité que les atomes diffusent en dehors du joint de grains est calculée de la façon suivante :

$$P(E_{eff}, \sigma) = N_0 \nu e^{-\frac{E_{eff} + \sigma \Omega}{kT}} \quad (\text{III.10})$$

Avec E_{eff} la barrière d'énergie pour sortir du joint de grains fixée arbitrairement à 0,8 eV, N_0 la fraction d'atomes autorisés à sortir du joint de grains (en accord avec l'étude de Chason et Bower [181]), ν la fréquence de vibration du réseau (fixée à $10^{13} s^{-1}$), Ω le volume atomique d'un atome de Cu (correspondant à 1/4 de la maille de Cu), k la constante de Boltzmann, T la température en K.

Si un atome diffuse en dehors du joint de grains, le nombre d'atomes N_{GB} , la contrainte ainsi que $P(E_{eff}, \sigma)$ sont mis à jour. De cette façon, l'évolution de la contrainte est suivie du début jusqu'à la fin de la simulation par la relation III.9.

III.7 Export de données et visualisation

L'utilisateur aura tout d'abord le choix d'exporter l'ensemble des coordonnées (x, y, z) des atomes constituant le film sous un fichier d'extension .cfg, extension communément utilisée par les logiciels de visualisation. Le fichier est constitué de l'ensemble des coordonnées réduites des atomes (coordonnée réelle normalisée par les dimensions de la boîte de simulation), de leur masse atomique et des dimensions de la boîte de simulation. Les deux logiciels de visualisation utilisés dans ce manuscrit sont AtomEye [182] et Ovito [183]. Les deux logiciels permettent de visualiser le film mince en cours de croissance grâce à une large gamme de critère de visualisation : type d'atomes, coordinence, centrosymétrie, énergie potentielle, *etc.*

Ce type de fichier peut être généré périodiquement en fonction du temps courant ou bien du nombre d'événements. La périodicité d'écriture des fichiers peut-être linéaire ou bien exponentielle.

De la même manière, un fichier .txt est mis à jour à chaque événement répertoriant le numéro de l'événement, les coordonnées du site sélectionné, le type d'événement, le temps courant, la contrainte, le nombre d'atomes pulvérisés et le nombre d'atomes coincés dans le joint de grains. Ces options sont évidemment choisies librement par l'utilisateur.

III.8 Résultats préliminaires

Cette partie présente des résultats préliminaires obtenus avec le code kMC, mettant en évidence la capacité de ce dernier à reproduire correctement une croissance de type VW, ainsi que les différents stades associés à cette croissance. De plus, nous verrons en quoi l'implémentation des mécanismes de dépôt d'énergie permet une simulation au plus proche de l'expérimentale.

Les calculs présentés dans cette partie seront réalisés à l'aide d'une distribution SIMTRA, pour une vitesse de dépôt de $R = 1\,000$ ML/s, la barrière E_{ES} égale à 0,07 eV et un paramètre de capture de $r_0 = 0,1 a_0$. La boîte de simulation est de $20a_0 \times 20a_0$.

Les différents stades d'une croissance de type VW, (*i.e.* nucléation ($h_f = 0,5$ ML (soit 0,1 nm)), percolation ($h_f = 1$ ML (soit 0,2 nm)), et continuité ($h_c = 4,7$ ML (soit 0,9 nm))) sont imagés sur la figure III.20. On note que les épaisseurs caractéristiques de chacun des stades sont très largement sous-estimées par rapport aux valeurs obtenues dans le cas des dépôts DCMS. L'ordre de grandeur pour les simulations kMC est de

Chapitre III. Développement d'un code Monte Carlo cinétique (kMC) : vers une modélisation au plus proche de la pulvérisation magnétron

l'ordre de la monocouche (ML), soit de l'angström, tandis que les épaisseurs sont de l'ordre du nanomètre expérimentalement. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cela : vitesse de dépôt utilisée, taille des boîtes de simulation, oubli d'un mécanisme important de croissance, sur ou sous-estimation d'une énergie de diffusion, *etc.*

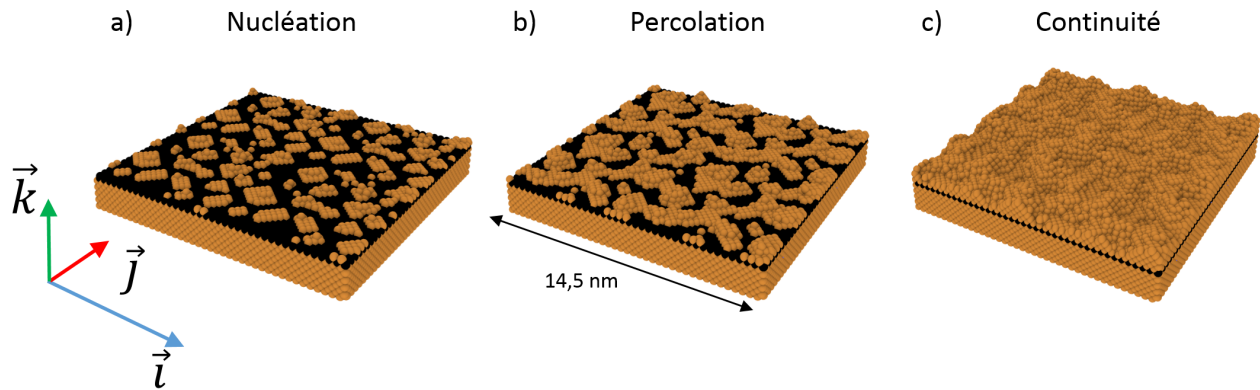


Figure. III.20 – Modélisation des premiers stades de croissance de Cu. Les stades de a) nucléation ($h_f = 0,5$ ML (soit 0,1 nm)), b) percolation ($h_f = 1$ ML (soit 0,2 nm)) b), et c) continuité ($h_c = 4,7$ ML (soit 0,9 nm)) sont présentés. Les conditions périodiques en \vec{i} et en \vec{j} permettent de représenter les films dupliqués une fois dans chaque direction pour plus de visibilité. Les atomes noirs appartiennent au plan atomique de la surface initiale.

Malheureusement, la taille des boîtes de simulation ne pouvant être augmentée et la vitesse de dépôt diminuée pour des raisons de temps de calcul, ces hypothèses n'ont pas pu être validées. Cependant, l'observation des différents stades caractéristiques d'une croissance VW est possible au cours d'une simulation kMC.

Trois simulations sont présentées figure III.21, une simulation réalisée avec l'ensemble des mécanismes de dépôt d'énergie autorisés (création d'interstitiels, re-pulvérisation, diffusion athermique), une simulation avec uniquement le mécanisme de diffusion athermique activé et une simulation où les mécanismes de dépôt d'énergie sont tous interdits. On remarque que la densité d'îlots diminue lors de l'activation des mécanismes de dépôt d'énergie, menant à des îlots plus grands pour une même épaisseur déposée. Dès le stade de nucléation des îlots sur la surface, on observe une quantité d'adatoms libres en surface moins importante sur les films déposés avec les mécanismes de dépôt d'énergie activés que celui simulé sans ces mécanismes. Les atomes possédant une coordinence inférieure à 5^2 sont mis en valeur en rose. Ils représentent 23, 13 et 14% pour les images a., b., et c. de la figure III.21 respectivement. En effet, on peut voir que les germes nucléés

2. On rappelle qu'un adatome libre sur une surface (100) possède une coordinence NN de 4.

en surface, dès 0,2ML déposés, sont plus grands quand les mécanismes liés au dépôt d'énergie sont activés. Le rond rouge sur les images indique le plus grand îlot formé en surface. Lorsque l'ensemble des mécanismes de création de défauts sont activés, cet îlot est constitué de 14 atomes de Cu (figure III.21.c.) tandis qu'on en dénombre seulement 10 quand ces mécanismes sont inhibés (figure III.21.a.). Cet effet est dû au mécanisme de diffusion athermique, qui permet aux atomes ayant assez d'énergie, de diffuser plus rapidement sur la surface, jusqu'à rencontrer un germe déjà nucléé. On notera que sur la figure III.21.c., le carré bleu indique un site de réseau vacant, anciennement occupé par un atome de la surface de départ, celui-ci ayant été re-pulvérisé au cours de la simulation.

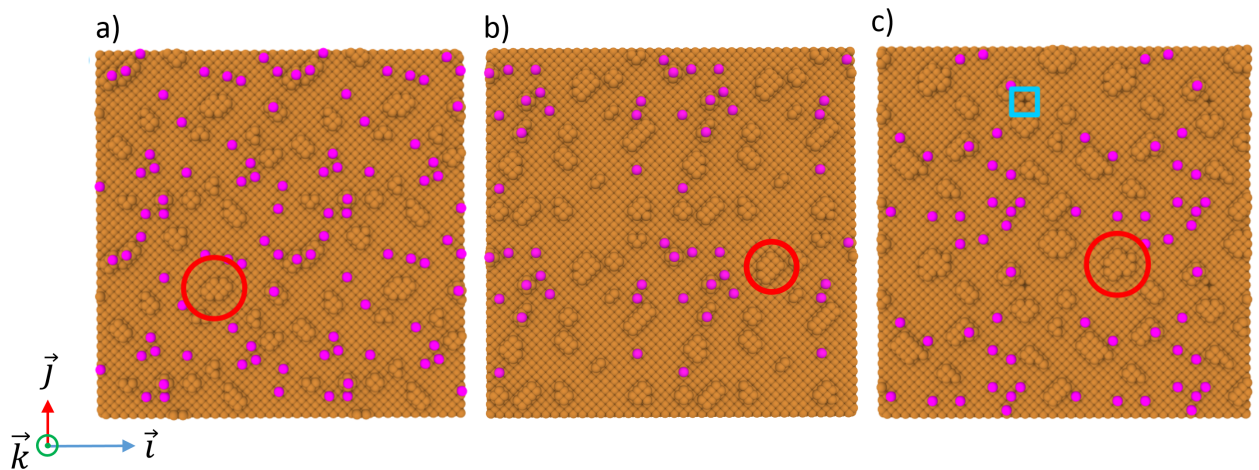


Figure. III.21 – Modélisation d'un film de Cu d'épaisseur 0,2 ML (soit 0,04 nm). Les atomes en rose représentent les atomes ayant une coordinence inférieure à 5 et représentent donc les adatoms isolés sur une surface (100). En a) la croissance du Cu est simulée sans les mécanismes de dépôt d'énergie, en b) seule la diffusion athermique est activée, en c) tous les mécanismes de dépôt d'énergie sont activés. Le plus grand îlot nucléé en surface est entouré en rouge pour chaque cas et sur l'image c) le carré bleu met en valeur un site de réseau laissé libre dû à la re-pulvérisation d'un atome. Les conditions périodiques en \vec{i} et en \vec{j} permettent de représenter les films dupliqués une fois dans chaque direction pour plus de visibilité.

La figure III.22 présente les films de Cu après 0,1s de dépôt soit une épaisseur de 100 ML (soit 18 nm), avec les trois conditions de simulation présentées ci-dessus. Le critère de visualisation utilisé est celui de la coordinence, variant de 3 à 18 (3, coordinence minimale acceptée pour un atome, 18 correspond par exemple à un atome possédant l'ensemble de ces sites premiers voisins d'occupés et 6 interstitiels autour de lui). On voit une influence importante sur la morphologie du film entre les trois conditions de simulation. Dans le cas où le dépôt d'énergie n'est pas pris en compte, le film développe un pore ouvert de plusieurs plans atomiques de large (~ 7 ML (soit 1,3 nm)). L'activation de la diffusion athermique permet de réduire la taille des pores du

Chapitre III. Développement d'un code Monte Carlo cinétique (kMC) : vers une modélisation au plus proche de la pulvérisation magnétron

film (2-3 plans atomiques) et d'obtenir des colonnes facettées en surface. La présence de la pulvérisation et de la formation d'interstitiels en supplément de la diffusion athermique, engendre une même dimension des pores ouverts (seulement 2-3 plans atomiques) mais amorce la formation de petites porosités fermées. Malgré la re-pulvérisation de 1% des atomes déposés, la présence d'amas d'interstitiels mène à des zones très denses, les atomes possèdent alors des coordinences supérieures à 12, pouvant parfois atteindre 18.

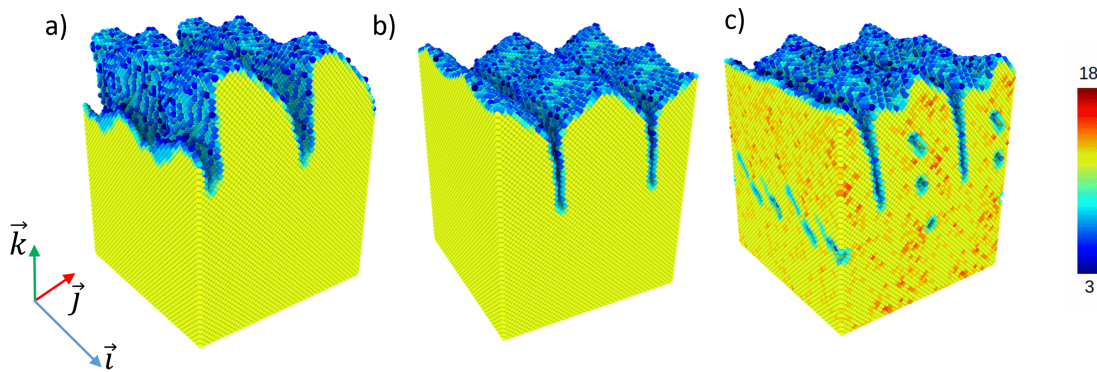


Figure. III.22 – Modélisation d'un film de Cu d'épaisseur 100 ML (soit 18 nm). En a) la croissance du Cu est réalisée sans les mécanismes de dépôt d'énergie, en b) seule la diffusion athermique est activée, en c) tous les mécanismes de dépôt d'énergie sont activés. Les conditions périodiques en \vec{i} et en \vec{j} permettent de représenter les films dupliqués une fois dans chaque direction pour plus de visibilité.

Dans le cas de croissance métallique de Cu, on observe rarement (voire jamais) de pores ouverts³ en surface et les films sont généralement, même après relaxation des contraintes générées au cours de la croissance, en compression. La compression de ces films est signe d'une densité élevée, fait appuyé par les densités trouvées expérimentalement par XRR qui sont toujours très proches de la valeur référencée pour un massif parfait. Ainsi, l'implémentation des mécanismes induits par le dépôt d'énergie, phénomène caractéristique de la pulvérisation magnétron, permet une modélisation des morphologies des films plus proche de l'expérience.

3. On peut noter que ces pores sont tiltés par rapport à la normale à la surface, dû à l'angle existant entre le substrat et la cible qui impacte les distributions angulaires des espèces obtenues par SIMTRA.

Résumé

- Code kMC développé pour reproduire l'homoépitaxie du Cu (100) dans le cas d'une croissance par pulvérisation magnétron
- Le réseau rigide :
 - Réseau CFC, orienté (100)
 - Définition des sites octaédriques et tétraédriques
 - Reconnaissance des facettes (100), (110) et (111)
- Modèle de diffusion général aux NN et NNN :
 - Barrière E_{ES} pour la descente de terrasse
 - Énergie de diffusion en surface du substrat variable
- Distribution angulaire et énergétique des particules : simulation SIMTRA possible
- Interaction entre la surface et la particule en phase gazeuse
- Mécanismes de dépôt d'énergie
 - Si $E < E_d$
 - Diffusion athermique sur les facettes
 - Si $E > E_d$
 - Pulvérisation
 - Création d'interstitiels
- Module pour le calcul des contraintes associées à la présence d'un joint de grains

Chapitre IV

Cinétique de croissance du Cu,
interdépendance entre vitesse de dépôt,
énergie déposée et mécanismes de croissance

Sommaire

IV.1 Description de la croissance typique du Cu	124
IV.1.1 Couplage de mesures <i>in situ</i> et d'observations microscopiques : dynamique de croissance du Cu	124
IV.1.2 Discussion de la croissance Volmer Weber du Cu : une croissance typique d'un élément de forte mobilité	128
IV.2 Vitesse de dépôt et premiers stades de croissance : une in- fluence contestable	130
IV.3 Interdépendance complexe entre vitesse de dépôt, propriétés microstructurales et contraintes intrinsèques	134
IV.3.1 Évolution non monotone de la contrainte stationnaire avec la vitesse de dépôt	134
IV.3.2 Dépendance de la microstructure à la vitesse de dépôt	136
IV.3.3 Mécanismes de croissance et cinétique : scénarii possibles	142
IV.3.4 Cinétique de croissance et développement des contraintes par simulation kMC : mécanisme de diffusion dans les joints de grains	145
IV.3.4.1 Morphologie de croissance	146
IV.3.4.2 Évolution des contraintes	149
IV.4 Influence du dépôt d'énergie : corrélation microstructure et contrainte	155
IV.4.1 Approche expérimentale : HiPIMS vs DCMS et tension de po- larisation	155
IV.4.2 Simulation kMC et mécanisme de dépôt d'énergie : influence de la distribution énergétique du flux incident	160
IV.4.2.1 Morphologie obtenue à énergie fixe	161
IV.4.2.2 Discussion et pertinence de l'absence de distribution énergétique	163

Comprendre la cinétique de croissance des films minces constitue un enjeu important dans le contrôle des propriétés des films, depuis la microstructure jusqu'aux contraintes résiduelles développées. Cependant, cet enjeu soulève plusieurs difficultés du fait de l'interdépendance qui existe entre les différents paramètres de dépôt sur la cinétique. En effet, la cinétique de croissance est impactée par :

- Puissance de la cible, qui détermine le flux de particules
- Pression dans l'enceinte, qui modifie la distribution angulaire et en énergie du flux de particules
- Tension de polarisation, qui module l'énergie des espèces
- Température du substrat, qui impacte les mécanismes de diffusion en surface et en volume
- Période de temporisation, qui permet une relaxation des contraintes intrinsèques
- ...

La cinétique de croissance va elle-même influencer différentes caractéristiques des films :

- Mode de croissance
- Taille de grains
- Rugosité de surface
- Contrainte résiduelle
- Mécanismes de relaxation de contrainte
- Défauts créés
- ...

Le but de ce chapitre est de comprendre l'influence de la vitesse de dépôt et de l'énergie des espèces déposées sur la cinétique de croissance. Une description précise des mécanismes atomiques possiblement mis en jeu et les propriétés des films y sera réalisée afin de mettre en place les scénarii possibles de croissance conduisant à une meilleure compréhension de la corrélation cinétique/propriétés. En préambule à cette étude et afin de permettre une bonne appréhension de ce chapitre au lecteur, une première partie sera consacrée à la description de la croissance d'un système élémentaire, le Cu, métal de forte mobilité utilisé dans cette étude.

IV.1 Description de la croissance typique du Cu

IV.1.1 Couplage de mesures *in situ* et d'observations microscopiques : dynamique de croissance du Cu

Dans le but de mieux comprendre les premiers instants de la croissance du Cu, le suivi simultané de la courbure et de la SDRS, puis dans un deuxième temps de la résistivité (figure IV.1), a été réalisé durant la croissance d'un film de Cu sur SiO_x natif, à pression d'argon fixée à 0,3 Pa, T = 300 K. Le substrat est porté à la masse et la puissance est de 30 W DC correspondant à une vitesse de dépôt fixe de R = 0,07 nm/s.

La mesure de contrainte obtenue par MOSS révèle un comportement typique Compression-Tension-Compression (C-T-C), traduisant une croissance VW (3D ou en îlots), un pic de tension est observé pour $h_c = 9$ nm. Au tout début de la croissance, une légère force compressive est observée, atteignant $F/w = -0,23 \pm 0,01$ N/m. F/w devient positive pour $h_f \geq 4$ nm. Cependant, de par le niveau de bruit relativement élevé de la courbe, il est difficile d'estimer avec précision l'épaisseur pour laquelle la contrainte instantanée σ_i passe de compression à tension. Le changement de signe de σ_i étant relié à l'étape de coalescence des îlots, on considérera que dans notre cas, elle débute à $3 \pm 0,5$ nm. Lorsque h_f augmente, la contrainte en tension augmente jusqu'à la valeur maximale de $F/w = 2,7$ N/m pour $h_c = 9$ nm. Une fois ce maximum atteint, σ_i redevient négative. L'évolution de la contrainte à forte épaisseur ($h_f > 50$ nm) sera discutée ultérieurement dans la partie IV.3.1.

Le développement d'une croissance VW est confirmé par les données SDRS. Comme on peut l'observer sur la figure IV.1.c., pour $h_f = 2$ nm, le signal expérimental en rouge est très différent du signal calculé en pointillés noirs. Ce signal est calculé en considérant une couche de Cu 2D parfaite. Un pic de réflectivité est observé pour le signal expérimental aux alentours de $\lambda = 650$ nm. Ce pic est relativement large et présente une légère inflexion à $\lambda = 540$ nm. Ce large pic est associé à une résonance de plasmons de surface localisées (LSPR, Localized Surface Plasmon Resonance) typiquement observée pour des nanoparticules ou des îlots métalliques isolés provoquant l'absorption de la lumière pour une longueur d'onde spécifique [136, 184, 185].

Les caractéristiques de cette résonance, telles que l'amplitude, la position mais encore la largeur sont corrélées aux indices de réfraction complexes du film métallique, du substrat et du milieu environnant. Si la résonance dépend donc des propriétés intrinsèques du métal et du substrat, elle est aussi dépendante des morphologies développées par le film.

IV.1 Description de la croissance typique du Cu

L'arrangement spatial, la taille et la forme des particules ont une forte influence sur les caractéristiques de la LSPR [185]. La légère inflexion observée, pour $\lambda = 540$ nm, est quant à elle reliée aux transitions interbandes du Cu [186].

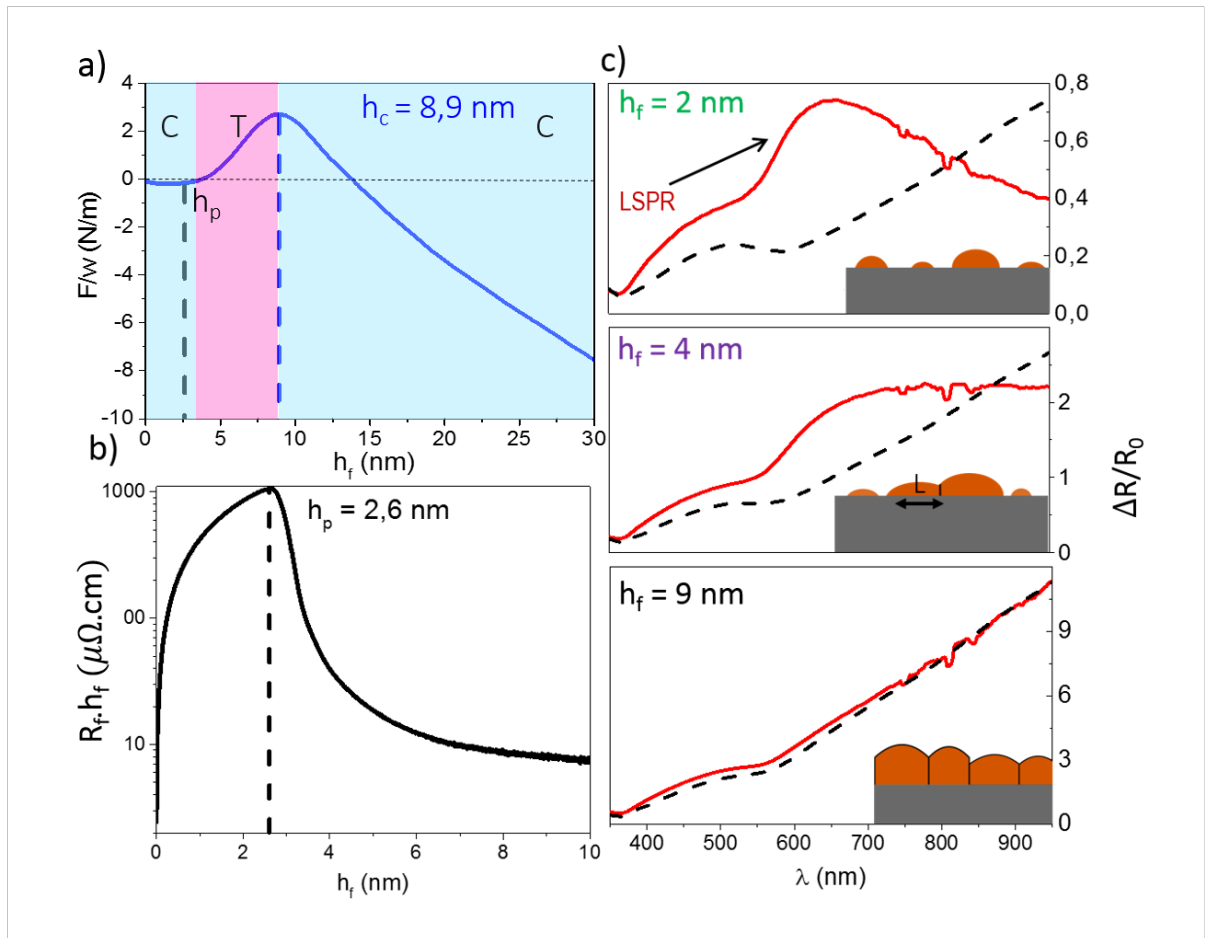


Figure. IV.1 – a) Évolution de la force par unité de longueur, F/w , en fonction de l'épaisseur déposée h_f de Cu. h_p et h_c sont indiquées en noir et bleu (respectivement). La succession C-T-C est également mise en valeur (bleu/rose/bleu). b) Évolution de la résistivité, $R_f \cdot h_f$ de l'échantillon en fonction de h_f , h_p est indiquée en pointillés noirs. c) Mesure SDRS en fonction de la longueur d'onde pour $h_f = 2, 4, 9$ nm. La présence d'une LSPR est indiquée par une flèche pour $h_f = 2$ nm. Un schéma de la morphologie du film est indiqué pour chaque épaisseur.

Lorsque l'épaisseur de Cu augmente, la LSPR devient de plus en plus large et se décale vers les grandes longueurs d'onde (voir courbe à $h_f = 4$ nm). La disparition progressive d'un maximum sur les courbes $\Delta R/R_0$ est associée au stade de coalescence, stade qui est le siège d'attraction entre îlots et de la formation de joints de grains. Pour $h_c = 9$ nm, le signal expérimental et calculé se superposent, ce qui signifie que le film de Cu est continu d'un point de vue optique. Cette épaisseur coïncide avec la position du pic

Chapitre IV. Cinétique de croissance du Cu, interdépendance entre vitesse de dépôt, énergie déposée et mécanismes de croissance

de tension observé par MOSS à 9 nm. Cette superposition traduit donc la fin du stade de coalescence et le début de la continuité, ce fait ayant déjà été observé précédemment pour d'autres métaux de fortes mobilités [22].

L'évolution du produit $R_f.h_f$ en fonction de h_f est placée figure IV.1.b. On rappelle que le produit $R_f.h_f$ est proportionnel à la résistivité du film. Durant le stade de nucléation et avant le stade de coalescence, il n'y a pas de chemin de conduction possible pour les électrons en surface, ainsi R_f reste égale à la résistance électrique du substrat soit $\sim 10\text{ k}\Omega$. Le produit $R_f.h_f$ augmente donc linéairement avec l'épaisseur déposée. Lorsque $h_f = h_p = 2,6\text{ nm}$, la résistance électrique décroît drastiquement et rapidement, attestant de la formation d'un chemin de conduction dans le film de Cu. Ceci est associé au phénomène de percolation du film, stade de la croissance où assez d'îlots ont coalescé pour permettre la formation d'un chemin de conduction sur la surface complète de l'échantillon. Ce stade coïncide avec le début du régime présentant une contrainte instantanée en tension (région en rose sur la figure IV.1.a.). La détection de ce stade de percolation vient renforcer le scénario d'une croissance VW posé par la mesure de contrainte et de réflectivité optique. Ainsi, comme évoqué dans l'état de l'art, la complémentarité de ces trois méthodes permet un suivi complet et détaillé de l'ensemble des stades se déroulant lors d'une croissance VW.

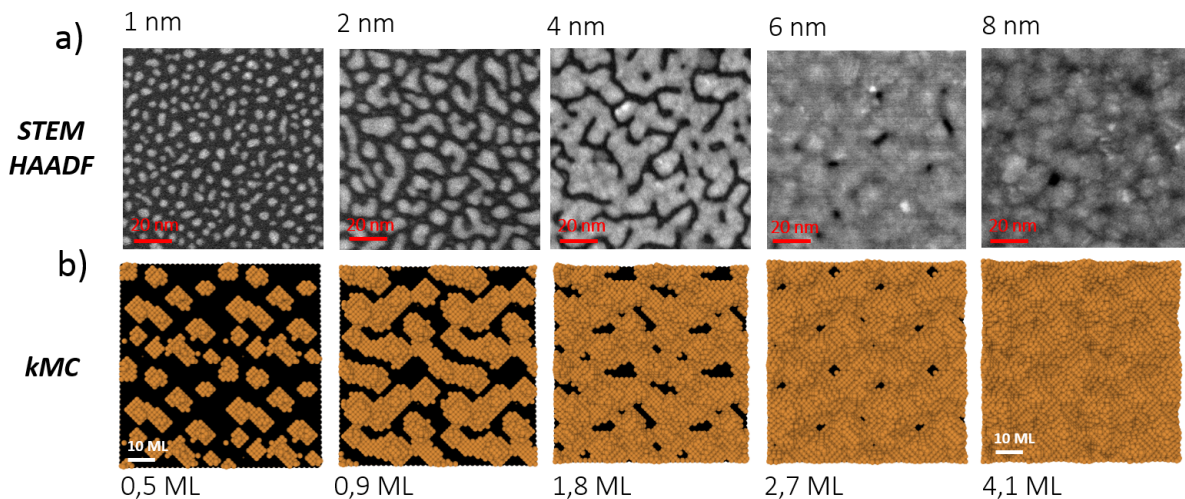


Figure. IV.2 – a) Micrographies STEM-HAADF de films de Cu d'épaisseur $h_f = 1, 2, 4, 6$ et 8 nm déposés sur $a\text{-C}$. La taille de sonde utilisée est de $0,07\text{ nm}$ et la longueur de caméra égale à 15 cm . b) Modélisation numérique par kMC d'un film de Cu déposé à $T = 300\text{ K}$ et $R = 100\text{ ML/s}$. Les images ont été extraites pour $0,5; 0,9; 1,8; 2,7$ et $4,1\text{ ML}$ (soit $0,1; 0,2; 0,3; 0,5$ et $0,7\text{ nm}$).

IV.1 Description de la croissance typique du Cu

Si les mesures *in situ* sont des outils très puissants pour obtenir des informations sur la dynamique de croissance des films, elles ne sont cependant pas des observations directes de la morphologie et de la microstructure des systèmes étudiés. Des observations STEM-HAADF (figure IV.2.a.) ont donc été réalisées sur des vues planes de films de Cu, d'épaisseur $h_f = 1, 2, 4, 6$ et 8 nm, déposés dans les mêmes conditions, mais sur une sous-couche de *a*-C. On précise qu'une étude préliminaire *in situ* par MOSS et résistivité a été réalisée lors de la croissance de Cu sur un autre substrat neutre, *a*-C [187]. Elle montre que la cinétique de croissance des films de Cu est similaire sur *a*-C et sur SiO_x , en effet les différents stades clés de la croissance prennent place aux mêmes épaisseurs et les amplitudes des contraintes développées au pic de tension et post-continuité sont similaires. On considère donc que les observations faites *ex situ* sur *a*-C sont directement représentatives de la croissance sur SiO_x .

Les micrographies STEM révèlent que la croissance débute par la nucléation de nanoparticules en surface, en bon accord avec la détection d'une résonance plasmon. On note que les îlots possèdent des distributions en taille et en forme très hétérogènes ne permettant pas une modélisation du signal SDRS avec les considérations simples du modèle de Yamagushi [138]. Dès 2 nm, on observe des particules de forme allongée et plus étendue attestant d'un début de coalescence entre îlots. La densité de particules présente sur la surface continue de diminuer pour $h_f = 4$ nm, le stade de percolation étant dépassé, un chemin de conduction est observé sur la micrographie. Pour $h_f = 8$ nm on peut distinguer une couche quasi-complète avec quelques zones non recouvertes, en bon accord avec les mesures *in situ* pour lesquelles la continuité du film de Cu est observée à 9 nm. On notera que des renforcements de contraste blanc sont observés sur les micrographies STEM-HAADF dus à des zones plus épaisses et/ou une contribution des électrons diffractés.

La modélisation de la croissance du Cu par le code kMC pour une vitesse de 100 ML/s à $T = 300$ K et 0,3 Pa permet d'extraire les images de la figure IV.2.b. La continuité du film a lieu plus tôt dans le cas de la simulation, à 4,1 ML, (soit 0,7 nm)¹. En conservant ce ratio $h_{c(kMC)}/h_{c(exp)}$, on peut extraire les différents stades expérimentaux à 1, 2, 4, 6 et 8 nm de la simulation kMC à 0,5 ; 0,9 ; 1,8 ; 2,7 et 4,1 ML (soit 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,5 et 0,7 nm), respectivement. La simulation kMC est en bon accord avec les observations STEM où chacun des stades nucléation (présentant également des îlots de taille et de forme hétérogène), coalescence, percolation et continuité sont observés.

1. Les fortes différences observées sur les épaisseurs caractéristiques de croissance entre l'expérimental et la modélisation sont principalement attribuées aux vitesses de dépôt extrêmement élevées utilisées pour avoir un temps de calcul réalisable.

Les micrographies STEM-HAADF, la modélisation kMC ainsi que les mesures *in situ* et en temps réel attestent d'une croissance typique VW pour le Cu sur substrat neutre (soit SiO_x soit *a*-C) présentant les différents stades caractéristiques de la croissance 3D : nucléation / coalescence / percolation ($h_p(\text{exp}) \sim 3 \text{ nm}$) / continuité ($h_c(\text{exp}) = 9 \text{ nm}$).

IV.1.2 Discussion de la croissance Volmer Weber du Cu : une croissance typique d'un élément de forte mobilité

La partie précédente a mis en évidence que le dépôt de films de Cu par pulvérisation magnétron sur des substrats neutres développe un mode de croissance de type VW. Ce mode de croissance est caractéristique des éléments de haute mobilité, en accord avec de précédentes études [23, 24, 48, 68, 188–190]. Pour nos conditions, soit $R = 0,07 \text{ nm/s}$, $P = 0,3 \text{ Pa}$ et $T = 300 \text{ K}$, nous obtenons une valeur $h_c = 9 \text{ nm}$. Pour un film pur de Cu, l'épaisseur correspondant à la continuité du film est en accord avec les valeurs trouvées par Friesen *et al.* [188] et Pletea *et al.* [48], soit $h_c = 8$ et 9 nm pour de l'évaporation et de la pulvérisation magnétron, respectivement, à des températures similaires. De plus, la valeur de $h_c = 7 \text{ nm}$ a été trouvée par Cemin *et al.* pour du Cu déposé par HiPIMS sur un substrat placé à la masse dans notre chambre de dépôt [191]. Nous discuterons dans un premier temps des effets de mobilité des espèces, puis de la vitesse de dépôt sur les différents stades de croissance. Les effets de dépôt d'énergie seront abordés dans les parties IV.4.1 et IV.4.2.

De nombreuses études ont montré l'importance de la mobilité des adatoms sur la dynamique de croissance des films minces. Une façon de quantifier cette mobilité est de se référer à la température homologue, définie par $T_h = T_s/T_M$, où T_s est la température du substrat et T_M la température de fusion du matériau composant le film. Pour des films minces d'Ag, d'Au et de Pd déposés par pulvérisation magnétron à 300 K , correspondant à des températures homologues de 0,24; 0,22 et 0,16 respectivement, Abadias *et al.* trouvent des épaisseurs de continuité de 16,5; 10,5 et 6 nm respectivement [15] et des épaisseurs de percolation déduites de mesures SDRS égales à 7,5; 5,8 et 1,6 nm respectivement [22].

Ainsi, l'épaisseur de percolation et de continuité des films semblent évoluer de façon monotone avec la température homologue, T_h . Ceci se confirme dans cette étude, où l'évolution des contraintes au cours de la croissance par pulvérisation magnétron d'une série de films minces métalliques, à même pression de travail (0,3 Pa), a été suivie par MOSS (voir figure IV.3).

IV.1 Description de la croissance typique du Cu

Les quatre métaux, Ag, Cu, Au et Pd présentent le même comportement C-T-C typique de la croissance 3D et on trouve que $h_c = 12,1; 8,9; 7,6$ et 6 nm, respectivement. On observe que l'épaisseur de continuité du Cu est très proche de celle trouvée pour l'Au ($T_h = 0,22$), ces deux métaux présentant des températures homologues égales et comprises entre celle du Pd ($T_h = 0,16$) et celle de l'Ag ($T_h = 0,24$) (figure IV.3). Une étude précédente réalisée par Abermann *et al.* [17], sur des films d'Ag, Au et Cu déposés par évaporation thermique, révèle une évolution similaire de h_c en fonction de T_h à celle observée en pulvérisation magnétron. Les valeurs absolues sont légèrement décalées vers des épaisseurs plus importantes pour l'évaporation. Cette observation est également en bon accord avec Grachev *et al.* [185] qui comparent les morphologies de croissance et les épaisseurs caractéristiques pour des films d'Ag déposés, soit par évaporation, soit par pulvérisation magnétron.

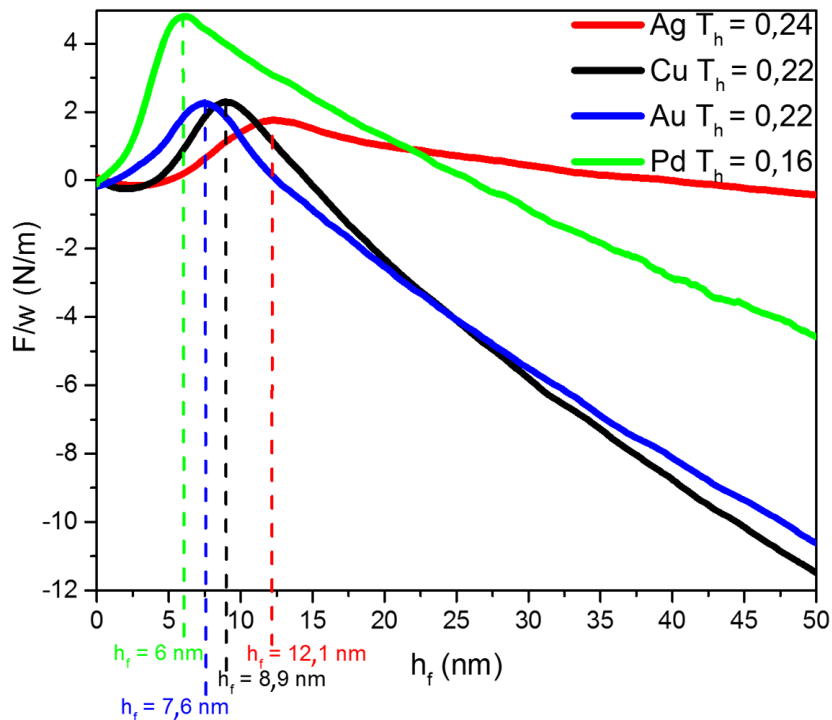


Figure. IV.3 – Mesure de F/w en fonction de h_f lors de la croissance d'un film de Ag (rouge, $R=0,06$ nm/s), de Cu (noire, $R=0,07$ nm/s), d'Au (bleue, $R=0,08$ nm/s) et de Pd (verte, $R = 0,07$ nm/s). Les températures homologues T_h de chacun des éléments sont indiquées dans la légende.

Leurs mesures révèlent le même mode de croissance VW pour les deux techniques,

cependant la morphologie des nanoparticules durant le stade de coalescence est différente et un décalage de h_c vers les plus faibles épaisseurs est observé dans le cas du dépôt par pulvérisation magnétron comparativement à l'évaporation. Ceci pose l'hypothèse du rôle du dépôt d'énergie sur les premiers stades de croissance. Ce point sera abordé dans la partie IV.4.2. L'augmentation de la température homologue se traduit par une augmentation de la mobilité des adatoms en surface et donc d'une augmentation des longueurs de diffusion ce qui retarde le stade de percolation et de continuité du film. La barrière d'énergie des adatoms pour diffuser en surface, qui est implicitement reliée à T_h , est donc plus faible pour les matériaux à bas point de fusion tel que Ag (comparativement au Pd). Ainsi, les adatoms arrivant en surface vont privilégier la diffusion sur la surface jusqu'à un bord d'îlot plutôt que la nucléation de nouveaux germes avec d'autres adatoms isolés. De plus, il est attendu que la densité d'îlot diminue avec l'augmentation de T_h , impliquant ainsi un retard de la percolation et consécutivement de la continuité.

Cependant, une justification uniquement basée sur l'évolution de T_h n'est pas suffisante pour expliquer la différence existante entre les valeurs de h_c des films Au et Cu, caractérisés par la même valeur de T_h . D'autres paramètres, tels que l'anisotropie de diffusion, la barrière ES, la cinétique, *etc.*, ont également un impact sur la dynamique de croissance des films et les morphologies. La suite de ce chapitre sera consacrée à l'étude de l'impact de la vitesse de dépôt et de l'énergie sur la microstructure et les différents stades de croissance des films de Cu.

IV.2 Vitesse de dépôt et premiers stades de croissance : une influence contestable

Nous nous intéresserons ici à l'impact de la vitesse de dépôt sur les premiers stades de croissance. Pour cela, une série de films minces de Cu a été déposée, à $T = 300$ K et $P = 0,3$ Pa, le substrat est relié à la masse. Les vitesses de dépôt et les puissances de la cible de Cu correspondantes sont résumées dans le tableau IV.1.

Puissance cible Cu DC (W)	30	100	200	300
Vitesse de dépôt, R (nm/s)	0,07	0,19	0,41	0,55

Tableau IV.1 – Puissance de la cible de Cu et vitesse de dépôt correspondante pour les films déposés pour l'étude.

Les mesures *in situ* de résistivité et de contrainte pendant les premiers stades de croissance sont montrées figure IV.4.a. et b. À noter que pour les mesures MOSS, la

IV.2 Vitesse de dépôt et premiers stades de croissance : une influence contestable

rotation du porte-objet a été utilisée pour permettre une meilleure homogénéité des couches à plus fortes épaisseurs ($R_{rot} = 0,15$ tours/min). La mesure de contrainte pour l'ensemble des vitesses de dépôt révèle un comportement C-T-C, avec l'existence d'un pic de tension, attestant d'une croissance VW quelle que soit la vitesse de dépôt utilisée. Indépendamment de la valeur de R, l'épaisseur de percolation h_p se situe autour de 2,6 nm. Ainsi, la formation d'un chemin de conduction sur la surface ne semble pas être impactée par la vitesse de dépôt.

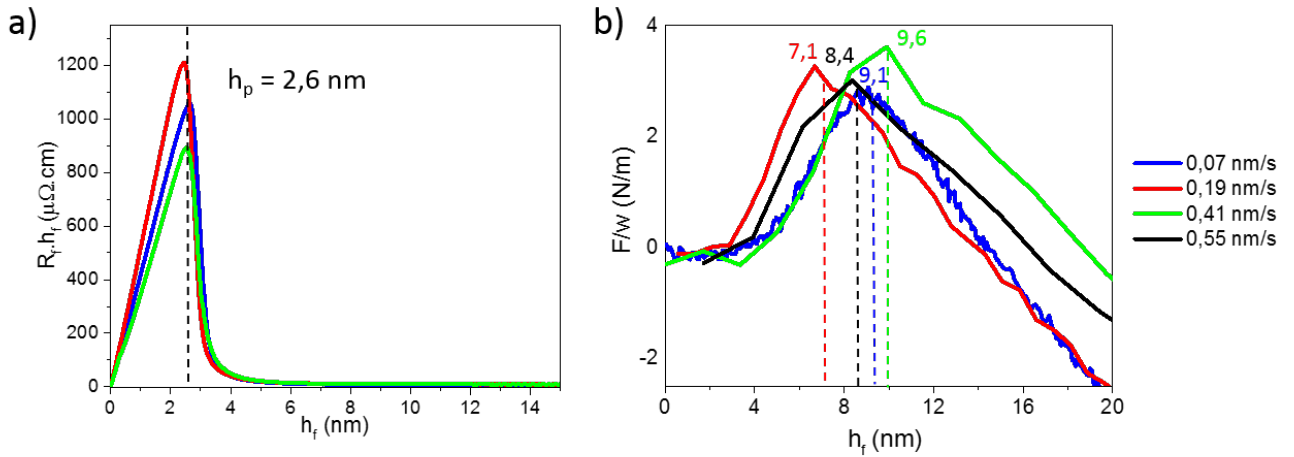


Figure. IV.4 – Évolution de a) la résistivité et b) F/w en fonction de h_f pour différentes vitesses de dépôt des films de Cu. h_p est indiquée en pointillés noirs et les valeurs de h_c sont indiquées pour chaque mesure de F/w .

La position du pic de tension quant à elle fluctue de 7,1 à 9,6 nm en fonction de R. Du fait de la non monotonie de cette évolution, il n'est pas possible de tirer des conclusions quant à l'influence de la vitesse de dépôt sur les mécanismes menant au stade de continuité. De plus, le "trigger" associé à la mesure de courbure quand la rotation du porte objet est activée est assez faible : 4 secondes, fréquence bien inférieure (16 fois) à la fréquence d'acquisition normale, soit 4 points par seconde. Ainsi il n'est pas possible d'obtenir avec précision h_c et nous considérerons donc qu'aucun impact significatif de la vitesse de dépôt est observé sur le stade de continuité.

Ainsi, le mode de croissance du Cu est Volmer-Weber quelque soit la vitesse du flux. Nous noterons cependant que notre plus basse vitesse de dépôt ($R = 0,07$ nm/s) fait déjà partie des régimes cinétiques rapides. Des études réalisées au laboratoire [192, 193], à de plus faibles vitesses de dépôt montrent un décalage de l'ensemble des stades de croissance

Chapitre IV. Cinétique de croissance du Cu, interdépendance entre vitesse de dépôt, énergie déposée et mécanismes de croissance

vers les plus fortes épaisseurs lors d'une augmentation de la vitesse de dépôt. Ces études mettent en évidence une dépendance de l'épaisseur de continuité, h_c , avec la vitesse de dépôt par une loi puissance, soit $h_c \sim R^{-0,1}$. Ainsi, pour les vitesses de dépôt élevées l'influence de R sur l'épaisseur de continuité est moins marquée.

La question de l'interdépendance entre la vitesse de dépôt et les premiers stades de croissance dans le cas du Cu reste ouverte. Des simulations kMC ont été réalisées sur des gammes de vitesse de dépôt R élevées, R compris entre 100 et 100 000 ML/s, à $P = 0,3$ Pa, $T = 300$ K et pour une distribution angulaire et énergétique des particules du flux incident correspondant à celui du bâti de dépôt PUMA (distribution SIMTRA de référence). Les épaisseurs de continuité extraites des simulations kMC réalisées sont résumées dans le tableau IV.2.

Vitesse de dépôt R (ML/s)	100	1 000	10 000	100 000
h_c (ML/nm)	4,1/0,74	3,9/0,70	4,1/0,74	4,7/0,85

Tableau IV.2 – Épaisseurs de continuité obtenues par simulations kMC pour des films de Cu modélisés à différentes vitesses de dépôt.

De la même manière que par l'approche expérimentale, l'épaisseur de continuité ne semble pas évoluer de façon monotone avec la vitesse de dépôt. On note que pour chaque vitesse de dépôt les films possèdent un taux d'interstitiels de l'ordre de 2% et un taux de repulvérisation de 1%. Ces deux mécanismes ne sont donc pas impactés par la modification de la vitesse de dépôt.

Cependant, les simulations apportent un élément de réflexion supplémentaire. La figure IV.5 montre des différences significatives sur la morphologie des îlots en surface avant la continuité, ($h_f = 1$ ML (soit 0,2 nm)). Le code couleur utilisé permet de rendre compte de la coordinence des atomes selon l'échelle de couleur représentée, le plan noir quant à lui correspond aux atomes constituant le plan de la surface initiale. Pour $R = 100$ ML/s, les germes en surface développent de nombreuses facettes (100) "propres", c'est à dire de larges terrasses avec des bords réguliers dus à la faible vitesse de dépôt (zone bleue claire bordée de rangées d'atomes colorées en bleu foncée). Très peu d'adatoms (coordinence inférieure à 4, couleur bleue très foncée) sont observés, signe que les atomes ont eu le temps de diffuser en surface pour trouver un site stable. L'augmentation de la vitesse de dépôt conduit à une augmentation des adatoms peu coordonnés en surface et sur les facettes (100). Ces facettes sont de moins en moins larges avec des contours de plus en plus irréguliers. Celles-ci sont donc moins visibles sur les images présentées à $R = 10\ 000$ ou $100\ 000$ ML/s.

IV.2 Vitesse de dépôt et premiers stades de croissance : une influence contestable

La vitesse de dépôt influe donc sur la morphologie des germes en surface : en effet, plus R est grand, plus la quantité d'adatoms libres de diffuser en surface est importante. Ceci diminue les longueurs effectives de diffusion des adatoms en surface et augmente ainsi la rugosité de surface à l'échelle des terrasses. Ce nombre d'adatoms augmentant avec la vitesse de dépôt se traduit par une augmentation du potentiel chimique en surface. Cette observation est en bon accord avec les travaux de Röst *et al.* [25] qui se basent sur ce constat pour construire leur modèle de développement des contraintes en cours de croissance.

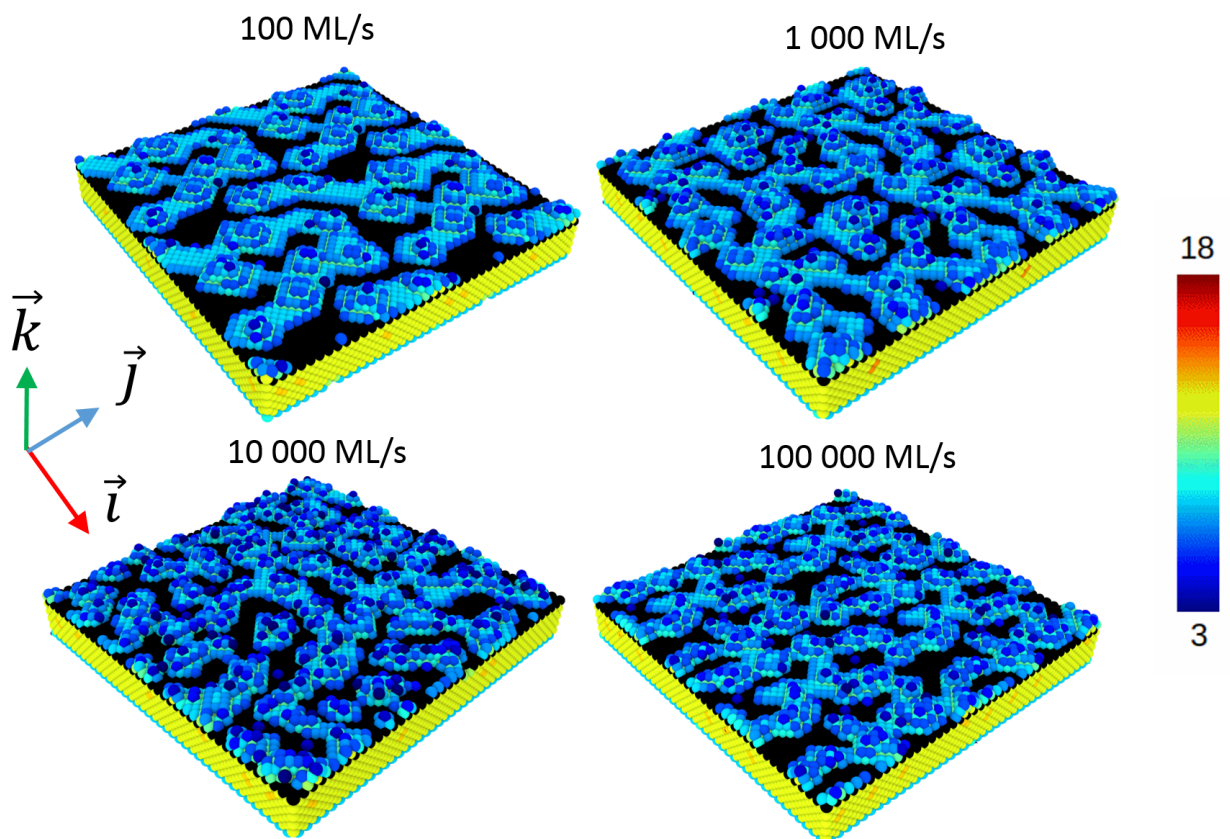


Figure. IV.5 – Simulations kMC de films de Cu pur pour une épaisseur nominale de 1 ML (soit 0,2 nm) à différentes vitesses de dépôt comprises entre 100 et 100 000 ML/s. Le code couleur correspond à la coordinence des atomes selon l'échelle représentée. Le plan en noir correspond au plan de la surface initiale. Pour une meilleure visualisation, la boîte de simulation initiale ($40 \times 40 \text{ ML}^2$ (soit $7,2 \times 7,2 \text{ nm}^2$)) a été dupliquée une fois dans les directions \vec{i} et \vec{j} .

Ainsi, dans la gamme des fortes vitesses de dépôt ($R > 0,05 \text{ nm/s}$), les résultats obtenus expérimentalement ou par modélisation numérique ne semblent pas mettre en

évidence une dépendance significative des épaisseurs de percolation et de continuité à la vitesse de dépôt. Cependant, la rugosité des films et le potentiel chimique de surface, avant d'atteindre la continuité, semblent être augmentés avec R.

IV.3 Interdépendance complexe entre vitesse de dépôt, propriétés microstructurales et contraintes intrinsèques

Nous nous intéresserons dans cette partie uniquement à l'impact de la vitesse de dépôt sur les propriétés des films minces de Cu après le stade de continuité.

IV.3.1 Évolution non monotone de la contrainte stationnaire avec la vitesse de dépôt

La figure IV.6.a. présente le suivi de F/w en fonction de h_f pour des films relativement épais de Cu ($h_f \sim 280$ nm) déposés aux différentes vitesses de dépôt étudiées précédemment (voir tableau IV.1). $\bar{\sigma}_f$ et σ_i ont été extraits pour les différents films et à différentes épaisseurs afin d'obtenir les graphiques en figure IV.6.b. et c. respectivement. Le suivi des contraintes révèle que les films minces ne développent pas un régime stationnaire. En effet, on observe que l'amplitude de la contrainte de tension σ_i diminue avec l'épaisseur déposée. De plus, pour le cas particulier de la plus basse vitesse de dépôt, soit $R = 0,07$ nm/s, σ_i bascule de compression à tension pour une épaisseur $h_f = 160$ nm (voir figure IV.6.a.). Cette transition de l'état de contrainte ne se produit que pour la plus basse vitesse étudiée. Ceci traduit l'existence d'une compétition entre mécanisme de génération de contrainte de compression et de tension. Les évolutions de σ_i et $\bar{\sigma}_f$, reportées figure IV.6.b. et c. sont similaires : elles mettent en évidence l'existence d'une contrainte de compression maximale pour $R \sim 0,2$ nm/s. Les valeurs de σ_i et $\bar{\sigma}_f$ sont cependant différentes et l'ensemble des valeurs de σ_i , pour h_f et R données, sont supérieures à $\bar{\sigma}_f$. On note même une inversion de signe entre σ_i et $\bar{\sigma}_f$ pour $R = 0,07$ nm/s à $h_f = 270$ nm. Ainsi, même si les mécanismes se produisant en surface génèrent une contrainte de tension, le bilan de l'ensemble des mécanismes prenant place en surface et dans les couches enterrées au cours de la croissance génère un bilan total en compression.

Dans le but de mieux comprendre quels types de mécanisme sont responsables de ces bilans de contrainte dans le stade post-continuité, nous avons tenté de quantifier la

IV.3 Interdépendance complexe entre vitesse de dépôt, propriétés microstructurales et contraintes intrinsèques

contribution due à l'incorporation d'atomes dans les joints de grains d'après le modèle de Chason *et al.* [43]. On rappelle que Chason *et al.* expriment la contrainte en cours de croissance de la manière suivante (pour plus de détails le lecteur peut se référer au Chapitre I, partie I.1.3.2) :

$$\sigma_i = \sigma_c + (\sigma_T - \sigma_c)e^{-\frac{\beta D}{LR}} \quad (\text{IV.1})$$

Le but étant de comprendre l'évolution de la contrainte durant la croissance en fonction de la vitesse de dépôt, nous avons fixé σ_c et σ_T de façon à obtenir une amplitude de contrainte proche de nos valeurs expérimentales. La valeur de D a été prise égale à $5,5.10^3 \text{ nm}^2/\text{s}$, valeur utilisée par Kaub *et al.* lors de l'étude de la corrélation entre vitesse de dépôt, pression et taille de grains dans les films de Cu déposés par pulvérisation [61]. La taille de grains L a été fixée à 30 nm, la contrainte de compression σ_c égale au minimum de contrainte observée soit -0,22 GPa, la contrainte de tension, σ_T est fixée à 0,03 GPa et le facteur βD a été fixé arbitrairement à $9 \text{ nm}^2/\text{s}$.

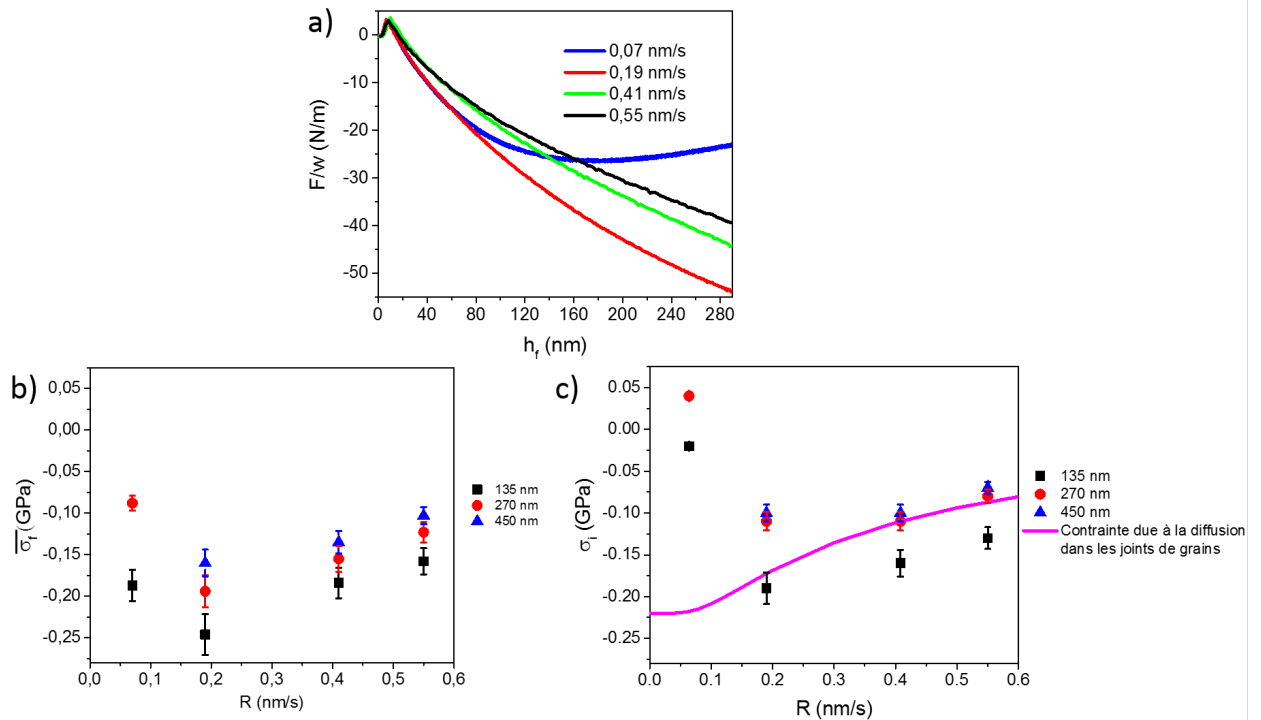


Figure. IV.6 – a) Mesure de F/w en fonction de h_f pour différentes vitesses de dépôt. b) et c) Valeurs des contraintes moyennes, $\bar{\sigma}_f$, et instantanées, σ_i , en fonction de la vitesse de dépôt pour différents h_f . La courbe en rose sur la graphique c) représente l'évolution des contraintes d'après le modèle de Chason, avec $\sigma_c = -0,22 \text{ GPa}$, $\sigma_T = 0,03 \text{ GPa}$, $L = 30 \text{ nm}$, $\beta D = 9 \text{ nm}^2/\text{s}$ et $D = 5,5.10^3 \text{ nm}^2/\text{s}$ [43].

Pour $R > 0,07$ nm/s, l'évolution de σ_i a une tendance proche de celle prédite et calculée par le modèle de Chason *et al.*. Cependant, cela ne semble pas être le cas pour $R = 0,07$ nm/s. Ainsi, le modèle de diffusion dans les joints de grains ne suffit pas à expliquer l'évolution de contrainte observée pour les films de Cu déposés à faible vitesse. Partant du constat d'une mauvaise description par le modèle de Chason de l'évolution des contraintes dans le Cu en fonction de la vitesse de dépôt, une caractérisation de la microstructure de nos films sera effectuée pour permettre une discussion plus complète des mécanismes pilotant la croissance.

IV.3.2 Dépendance de la microstructure à la vitesse de dépôt

La structure cristalline des films a été investiguée par DRX et la figure IV.7 représente les diffractogrammes ($\omega - 2\theta^2$) ainsi que les "rocking curves" (mesure ω à 2θ fixé) des différents films déposés.

L'apparition de pics de diffraction à $43,40^\circ$ et $50,55^\circ$ traduit une orientation (111) et (200) des plans de Cu. Des diffractogrammes réalisés sur une plus grande plage angulaire ont montré la présence de l'ensemble des orientations cristallines du CFC, dont les réflexions (311) et (220), mais l'intensité de ces pics reste faible par rapport aux pics (200) et (111), ces orientations ne seront donc plus discutées par la suite. Le ratio des intensités $I_{(111)}/I_{(200)}$ étant supérieur au ratio attendu pour un diffractogramme de poudre (~ 2), la texture des films est majoritairement (111) (voir figure IV.7.b.).

Ceci est typiquement attendu dans le cas des métaux CFC par des considérations purement thermodynamiques, en effet, les plans (111) possèdent la plus faible énergie de surface ($\gamma_{111} = 0,69$ eV ; $\gamma_{110} = 1,33$ eV ; $\gamma_{100} = 0,85$ eV [194]). De plus, la figure IV.7.b. représente l'évolution de ce ratio pour les différentes vitesses de dépôt. On observe une augmentation significative de la texture (111) avec l'augmentation de la vitesse de dépôt. Les largeurs à mi-hauteur (FWHM) des "rocking curves", en figure IV.7.c., varient de 12° à 8° pour une vitesse de dépôt variant de 0,07 nm/s à 0,41 nm/s. Elle augmente légèrement pour $R = 0,55$ nm/s, mais nous retiendrons que la tendance générale est une amélioration de la mosaïcité lorsque la vitesse de dépôt est augmentée.

Ainsi, une modification de la vitesse de dépôt induit des modifications cristallographiques non négligeables sur les films de Cu. On observe que l'augmentation du flux améliore la cristallinité des films, en termes de texture et de mosaïcité. L'orientation des films devient très majoritairement (111) et la mosaïcité mesurée en DRX est plus fine

2. avec $\omega = \theta - 0,5$

IV.3 Interdépendance complexe entre vitesse de dépôt, propriétés microstructurales et contraintes intrinsèques

à fortes vitesses de dépôt. Plusieurs changements microstructuraux peuvent expliquer ce dernier constat : une quantité de défauts moins importante, une augmentation de la taille des grains, *etc*. D'un point de vue thermodynamique, il est surprenant d'améliorer la cristallinité des films avec une quantité d'atomes plus importante en surface. En effet, le système étant d'autant plus hors équilibre que le flux est élevé, les atomes ont peu de temps pour diffuser en surface ou le long des facettes. Dans ce cas, le développement des plans de faibles énergies de surface ne devrait plus être favorisé.

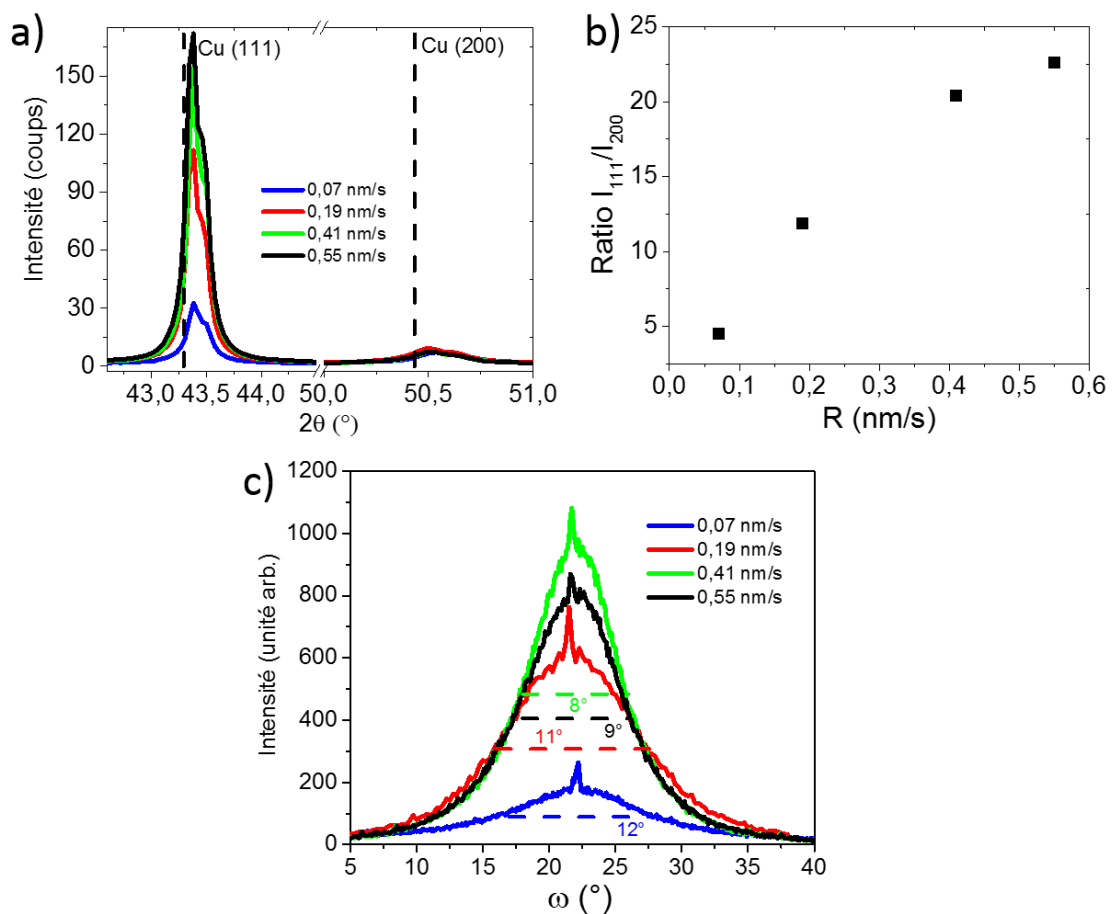


Figure. IV.7 – a) Diffractogrammes ($\omega - 2\theta$) des films de Cu déposés pour différentes vitesses de dépôt. b) Ratio des intensités des pics correspondant à la diffraction des plans (111) et (200). c) Mesures ω à $2\theta = 43,40^\circ$ permettant de sonder la mosaïcité des plans (111) des films de Cu. Le pic étroit visible en position symétrique (sommet de la “rocking curve”) est un artefact expérimental et ne doit pas être pris en compte.

Une analyse EBSD sur les films de Cu de 150 nm d'épaisseur, déposés avec trois vitesses de dépôt différentes, $R = 0,07$; $0,41$; et $0,55$ nm/s est présentée en figure IV.8. Les clichés EBSD attestent de grains majoritairement équiaxes (ne présentant pas d'allongement préférentiel dans le plan). Le premier constat est le renforcement d'une

Chapitre IV. Cinétique de croissance du Cu, interdépendance entre vitesse de dépôt, énergie déposée et mécanismes de croissance

texture majoritairement (111) avec l'augmentation de la vitesse de dépôt (la coloration bleue des grains devient privilégiée). On constate également que la quantité de grains maclés diminue avec l'augmentation de la vitesse de dépôt. Un exemple de grain maclé sur la figure IV.8.c. est entouré en blanc. Ces macles sont des macles de type $\Sigma 3$ typique dans les matériaux de type CFC [195]. Malheureusement une étude plus quantitative de ces cartographies, telle qu'extraire la taille des grains, n'a pas pu être réalisée.

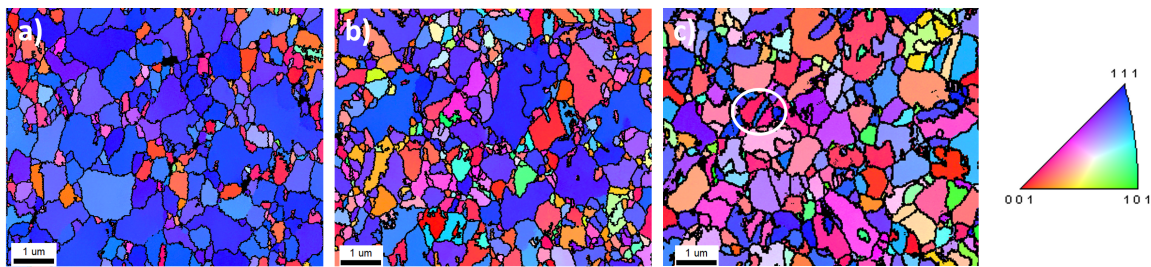


Figure. IV.8 – a) b) et c) Cartographies IPF (Inverse Pole Figure) de films de Cu, $h_f = 150$ nm, pour des vitesses de dépôts de $R = 0,55$; $0,41$ et $0,07$ nm/s respectivement. Le rond blanc met en évidence un grain maclé.

La figure IV.9 présente quatre cartographies réalisées sur le même film de Cu avec $h_f = 150$ nm et $R = 0,07$ nm/s. Deux campagnes expérimentales ont été réalisées, à 3 mois d'écart et pour chaque campagne deux traitements ont été réalisés. Un premier traitement considère les macles des grains comme des grains à part entière. Le deuxième traitement différencie le grain originel de la partie maclée puis colore la partie maclée de la même couleur que le grain originel sur les cartographies IPF (Inverse Pôle figure). Ce dernier traitement permet d'éviter une surestimation du nombre de grains par le logiciel. Par exemple, sans traitement particulier, le grain entouré en blanc sur la figure IV.8.c. serait comptabilisé trois fois. La partie colorée en rose correspond au grain originel et la partie en bleue à la partie du grain maclée. Ainsi pour un seul grain, trois zones bien distinctes sont détectées. Ainsi, selon le traitement utilisé, les histogrammes de taille de grains vont être drastiquement différents.

Les cartographies figure IV.9 à traitement équivalent, montrent des changements de microstructure entre deux campagnes EBSD (mai et juillet 2019). Les cartographies présentent des grains de plus grandes tailles sur la session de juillet 2019 (figure IV.9.c. et d.) comparativement à la session de mai 2019 (figure IV.9.a. et b.). Les histogrammes de tailles de grains ont été extraits sur les cartographies a. et c. On voit un net décalage de la distribution vers les grandes tailles de grains entre l'échantillon analysé en mai et

IV.3 Interdépendance complexe entre vitesse de dépôt, propriétés microstructurales et contraintes intrinsèques

en juillet 2019. La taille moyenne a quant à elle évolué de 0,22 à 0,54 μm entre mai et juillet.

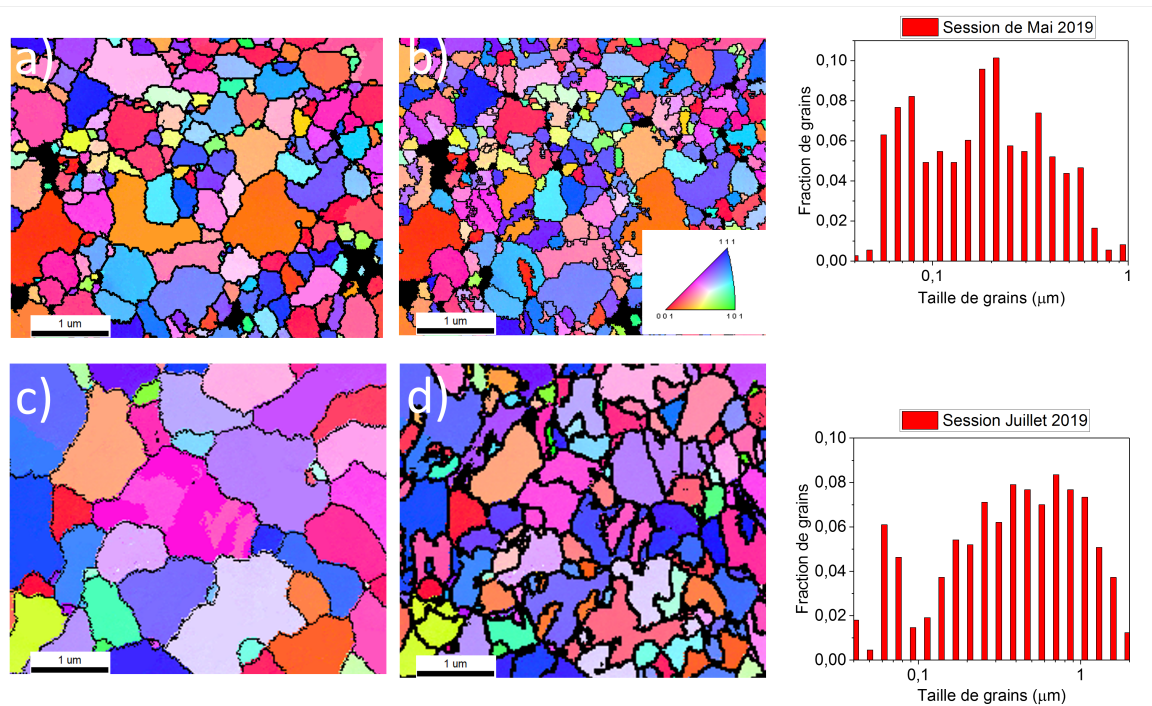


Figure. IV.9 – Cartographies IPF d’un film de Cu pour $h_f = 150 \text{ nm}$ et $R = 0,07 \text{ nm/s}$. Les cartographies correspondent à une campagne EBSD réalisée en mai 2019 a) et b) et en juillet 2019 c) et d). Deux types de traitement ont été utilisés, un traitement considérant les macles comme des grains à part entière b) et d) et un traitement “nettoyant” les macles des cartographies a) et c). Les histogrammes de grains associés aux cartographies IPF obtenues lors des deux campagnes ont été extraits après le traitement nettoyant les macles des cartographies. Les traits noirs correspondent aux joints de grains de désorientation supérieure à 10° .

Cette augmentation de la taille des grains entre mai et juillet 2019 met en évidence une évolution de la microstructure dans le temps de l’échantillon déposé à $R = 0,07 \text{ nm/s}$. La texture semble toutefois ne pas être impactée par le temps. Aucune campagne EBSD n’ayant été menée sur cet échantillon immédiatement après sa croissance, nous ne pouvons tirer de conclusion quant à la “réelle” taille des grains responsable des contraintes mesurées en cours de croissance. Même si l’évolution dans le temps de la taille des grains est moins marquée pour les films déposés à plus forte vitesse nous ne prendrons pas le risque de discuter la taille de leurs grains³. L’évolution de cet échantillon peut être engendrée par une contamination (due à l’atmosphère résiduelle) des films en cours de croissance modifiant la mobilité des joints de grains à température ambiante. Gottstein *et al.* ont déjà montré que la mobilité des joints de grains dans certains métaux, était favorisée en présence d’impuretés [196]. De plus, l’Ag, métal de forte mobilité tout

3. L’évolution moins marquée pour les autres vitesses est certainement due à un état de compression des films contrairement à celui déposé à $R = 0,07 \text{ nm/s}$ qui est en tension.

Chapitre IV. Cinétique de croissance du Cu, interdépendance entre vitesse de dépôt, énergie déposée et mécanismes de croissance

comme le Cu, en présence d'oxygène développe une croissance de grains significative ainsi qu'un changement de texture (afin de minimiser l'énergie élastique du système, les grains orientés (100) deviennent majoritaires) [197]. Enfin, le phénomène de croissance de grains post-dépôt, apparaissant sur des échelles de temps plus longues, a déjà été mis en exergue par Yu *et al.* [64] par l'observation d'un phénomène de relaxation non réversible à la reprise de croissance. La taille des grains et les rugosités des films n'étant pas accessibles par voie expérimentale dû à la forte réactivité du Cu avec l'atmosphère résiduel, une approche numérique permet de compléter cette étude microstructurale.

Les simulations kMC pour les vitesses de dépôt 1 000, 10 000 et 100 000 ML/s ont été réalisées jusqu'à 50 ML (soit 9,0 nm) d'épaisseur. Les représentations 3D de ces films, en figure IV.10, montrent des morphologies différentes selon la vitesse de dépôt.

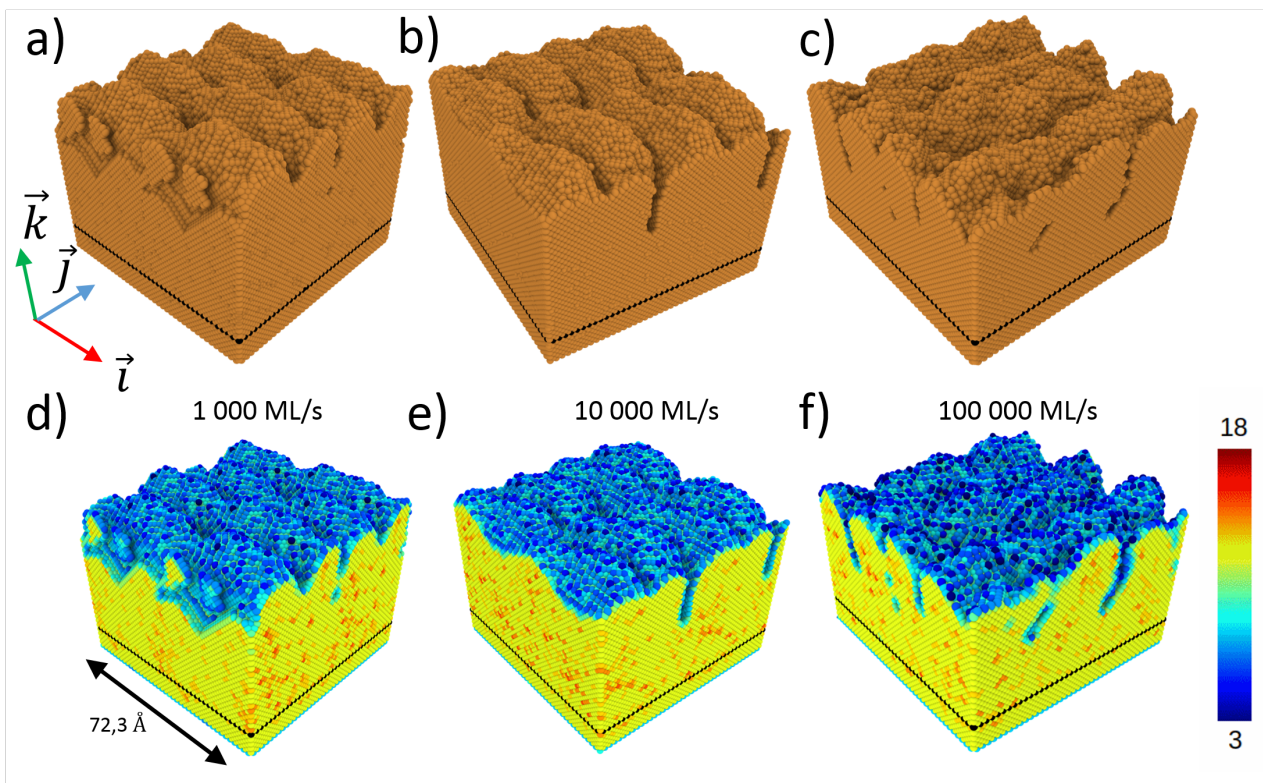


Figure. IV.10 – Films de Cu (001) de 50 ML (soit 9,0 nm) d'épaisseur, obtenus par modélisation kMC pour $R = 1\,000$, $10\,000$, $100\,000$ ML/s. Pour a) b) et c) les atomes de Cu sont représentés en marrons, seuls les atomes appartenant au plan de la surface initiale sont noirs. Pour d), e) et f) les atomes sont colorés selon leur coordinence suivant l'échelle de couleur représentée. Pour une meilleure visualisation, la boîte de simulation initiale (40×40 ML² (soit $7,2 \times 7,2$ nm²)) a été dupliquée une fois dans les directions \vec{i} et \vec{j} .

On note que le taux de pulvérisation et d'interstitiels sont les mêmes pour les trois films

IV.3 Interdépendance complexe entre vitesse de dépôt, propriétés microstructurales et contraintes intrinsèques

et indépendants de la vitesse de dépôt, soit environ 1 et 6%, respectivement. Les zones de fortes densités dues à la présence d'interstitiels sont réparties aléatoirement dans le film de Cu. Les films déposés à 10 000 et 100 000 ML/s semblent cependant développer de plus grandes porosités ouvertes que celles développées par le film déposé à $R = 1\,000$ ML/s. De plus, les morphologies de surface sont également différentes d'un film à l'autre. Pour plus de détails, des profils ont été extraits et représentés figure IV.11. Les profils extraits montrent une augmentation de la taille latérale des colonnes avec la vitesse de dépôt depuis 17 ML (soit 2,5 nm) jusqu'à 38 ML (soit 6,8 nm). La morphologie est également impactée par la cinétique de croissance : le film déposé avec la vitesse la plus grande développe un profil de surface relativement plat à l'émergence des colonnes tandis que les deux autres films présentent un grand nombre de facettes (111) et (100). On note que les morphologies des films déposés à 1 000 et 10 000 ML/s sont assez similaires. Dans le cadre des simulations kMC, nous ne pouvons pas observer le phénomène de croissance de grains celui-ci n'étant pas pris en compte explicitement dans le code.

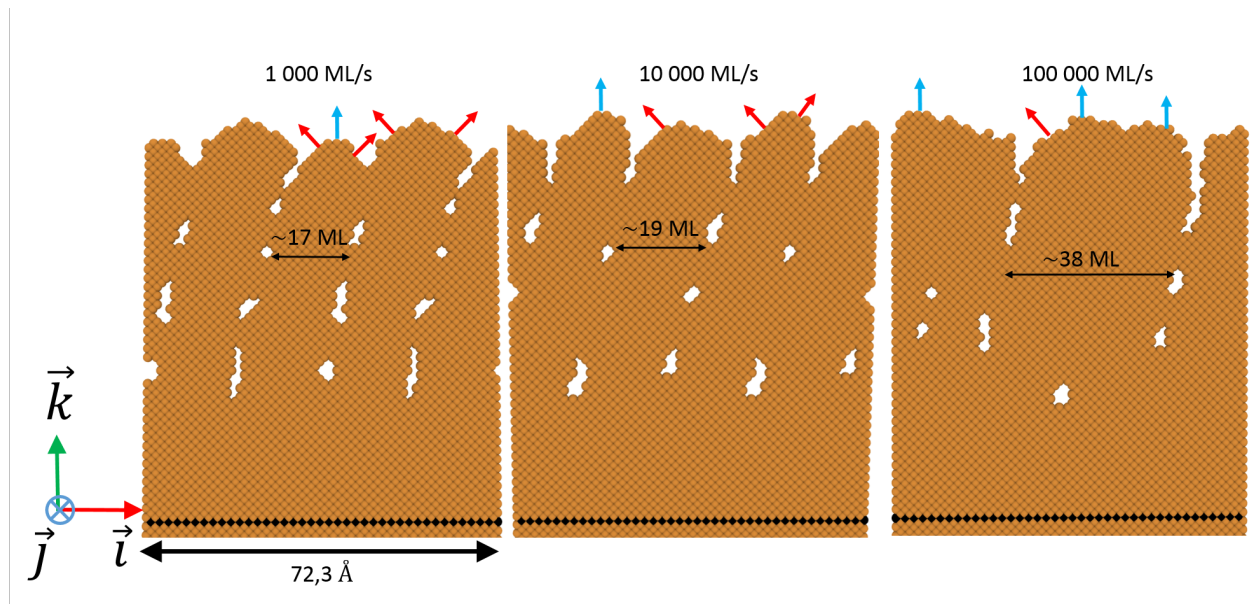


Figure. IV.11 – Profils de films de Cu de 100 ML (soit 18,0 nm) d'épaisseur obtenus par modélisation kMC pour $R = 1\,000, 10\,000, 100\,000$ ML/s. Les flèches rouges (resp. bleues) représentent les directions normales des facettes (111) (resp. (100)) et les atomes noirs le plan de la surface initiale. Pour une meilleure visualisation, la boîte de simulation initiale (40×40 ML² (soit $7,2 \times 7,2$ nm²)) a été dupliquée une fois dans la direction \vec{i} .

En effet, ce mécanisme fait intervenir la mobilité des joints de grains, phénomène qui n'est pas modélisé au cours des différentes simulations. De plus, la formation de macles ne peut pas être observée du fait de la rigidité du réseau cristallin.

Les simulations kMC bien que simplistes, offrent l'avantage de décorrélérer les effets

cinétiques des autres mécanismes pouvant prendre place. Les simulations kMC montrent qu'une augmentation de la vitesse de dépôt mène à des films de taille de grains plus grande et possédant un profil de surface plus plat.

La corrélation entre vitesse de dépôt et la microstructure des films est loin d'être triviale. En effet, la vitesse de dépôt semble modifier à la fois la taille des grains des films (observé par modélisation kMC) mais aussi leur cristallinité en termes de texture et de mosaïcité (observé expérimentalement). De plus, les films semblent subir une croissance de grains post-dépôt sur des échelles de temps relativement longues due à des effets de vieillissement.

IV.3.3 Mécanismes de croissance et cinétique : scenarii possibles

À partir de l'ensemble des observations de microstructures et partant du constat d'un désaccord entre l'évolution des contraintes de nos systèmes et les prédictions du modèle de diffusion dans les joints de grains, nous allons essayer dans cette partie de comprendre quels sont les mécanismes potentiellement mis en jeu. On rappelle que le modèle de diffusion dans les joints de grains prédit une évolution de la contrainte stationnaire comme suit :

$$\sigma = \sigma_c + (\sigma_T - \sigma_c)e^{-\frac{\beta D}{LR}} \quad (\text{IV.2})$$

avec σ_c et σ_T , la contrainte de compression et de tension respectivement, grandeurs qui ne sont pas impactées par la modification de la taille des grains, ni par la vitesse de dépôt. La prise en compte de ces deux facteurs se fait ultérieurement dans le terme en exponentiel. De plus, σ_c représente la contrainte de compression liée aux mécanismes de diffusion dans les joints de grains et σ_T représente la tension générée par la formation des joints de grains au moment de la coalescence. Cependant, dans notre cas, la source de tension dans les films de Cu n'est peut-être pas uniquement liée à la formation des joints de grains. De plus, même si c'était le cas, la densité de joint de grains n'est pas constante en cours de croissance et varie d'une vitesse de dépôt à l'autre.

On a tout d'abord relevé une amélioration de la texture des grains et de la mosaïcité avec l'augmentation de la vitesse de dépôt. Se pourrait-il que cette amélioration de la cristallinité soit reliée à une rotation des grains en cours de croissance? Ce phénomène mis en avant par González-González *et al.* durant le stade de coalescence [198, 199] est également bien connu dans les matériaux de fortes mobilités lors de recuits [200] ou lors de tests de déformation [201, 202]. Cette rotation de grains se produisant dans le plan

IV.3 Interdépendance complexe entre vitesse de dépôt, propriétés microstructurales et contraintes intrinsèques

du film induit généralement des contraintes de tension. Récemment, Godard *et al.* ont observé une rotation hors plans des grains d’Au, pendant un essai mécanique en traction, cette rotation menant à une amélioration de la texture du film polycristallin [203]. Ce phénomène n’a pas été mis réellement en évidence en cours de croissance, mais si l’on considère que la contrainte intrinsèque peut générer une déformation plastique des films (on rappelle que certains systèmes de glissement sont déjà activés pour la formation de macles), alors ce mécanisme ne peut être complètement évincé des mécanismes de croissance contribuant à une évolution de la texture avec la vitesse de dépôt. L’amélioration d’une texture (111) lors d’une augmentation de la vitesse de dépôt a été également observée lors de la croissance de Pd par évaporation par faisceau d’électrons [55]. Si ce phénomène a donc déjà été observé l’explication de ce dernier est encore sujet à discussion. Deux hypothèses se posent alors :

- l’amélioration de texture est due à un mécanisme en cours de croissance qui ré-orienté les grains grâce à un phénomène de rotation de grains
- les mécanismes de diffusion des atomes en surface permettent une meilleure orientation des grains quand la vitesse de dépôt est augmentée

Cette dernière hypothèse a été proposée par Chen *et al.*, en suggérant une migration des atomes uniquement dans les directions pour lesquelles le gradient de potentiel chimique diminue [56]. Dans le cas de la première hypothèse, la rotation des grains générerait une contrainte de tension.

Ainsi, la densité de joints de grains évoluant en cours de croissance et une potentielle rotation des grains vont modifier l’amplitude de σ_T . En conclusion, nous posons l’hypothèse que le terme σ_T n’est pas constant en cours de croissance et son évolution est dépendante de la vitesse de dépôt⁴.

Cette hypothèse est renforcée par l’analyse EBSD qui montre très clairement un phénomène de croissance de grains dans le plan entre deux campagnes expérimentales, soit par migration des joints de grains, soit par rotation de grains, permettant une augmentation de l’ensemble des populations de taille de grains au cours du temps post-dépôt. De plus, Chason *et al.* lors d’une étude par évaporation de films de Ni, observent un basculement en tension de la contrainte des films dans le régime post-continuité. Ils modifient donc le modèle analytique précédemment exposé, en ajoutant

4. Il est cependant difficile de prédire l’évolution de σ lors d’une évolution de la densité de joints de grains, celle-ci modifiant également le terme L .

Chapitre IV. Cinétique de croissance du Cu, interdépendance entre vitesse de dépôt, énergie déposée et mécanismes de croissance

une contribution liée au phénomène de croissance de grains, σ_{gg} . Ils arrivent ainsi à ajuster correctement l'évolution des contraintes mesurées expérimentalement dans le régime post-continuité [204].

Si les joints de grains sont mobiles sans échauffement, les dépôts de longue durée (par exemple, pour $h_f = 600$ nm à $R = 0,07$ nm/s, le temps de dépôt avoisine les 2 h et 45 min) peuvent créer un léger échauffement du substrat pendant la croissance, amplifiant cette mobilité des joints de grains. Si ce mécanisme est activé à température ambiante et à l'équilibre thermodynamique, il est fort probable qu'un faible échauffement de la surface en cours de croissance favorise ce mécanisme. Cette croissance de grains génère également des contraintes en tension dépendantes de la taille des grains initiale et finale [30, 77]. Les tailles de grains étant différentes selon les vitesses utilisées, le phénomène de croissance de grains ne génère donc pas la même tension pour l'ensemble des films étudiés, faisant ainsi varier une nouvelle fois le terme σ_T .

Enfin, on ne peut pas exclure une contamination des films de Cu à faible vitesse de dépôt. Malheureusement, la présence d'impuretés (d'oxygène ou d'hydrogène) dans nos films n'a pas pu être quantifiée. Habituellement, la pression résiduelle de l'enceinte de dépôt est principalement constituée d'hydrogène et de vapeur d'eau comme le montre l'analyse faite par un spectromètre de masse en figure IV.12.

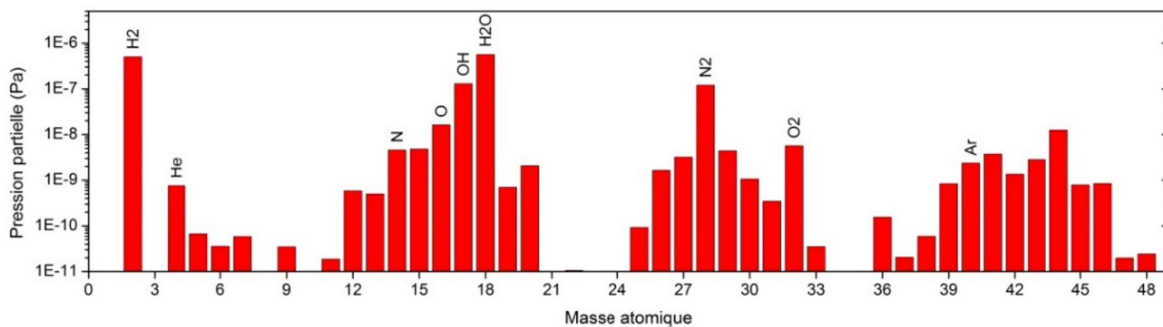


Figure. IV.12 – Analyse par spectromètre de masse du vide résiduel dans l'enceinte du bâti "PUMA".

Dans le cas des faibles vitesses de dépôt il est envisageable que de la contamination par les molécules d'eau se produise sur les couches en cours de formation. Cette hypothèse est renforcée par la présence d'une forte évolution microstructurale post-dépôt de l'échantillon déposé à faible vitesse. L'impact de la contamination sur les contraintes développées par les films a déjà été montré dans différentes études. Tout d'abord Kennedy et Friesen montrent que l'introduction d'une faible quantité d'oxygène adsorbée à la

IV.3 Interdépendance complexe entre vitesse de dépôt, propriétés microstructurales et contraintes intrinsèques

surface (1 ML) lors de la croissance de Cu par évaporation par faisceau d'électrons, mène à une augmentation de la contrainte stationnaire en compression [189]. Dans ce cas, la présence d'1 ML d'oxygène diminue la mobilité des adatoms en surface et favorise la nucléation de nouveaux îlots. Si cette étude met en exergue la dépendance entre la contrainte développée en cours de croissance et la présence d'oxygène, elle ne renforce pas l'observation d'un basculement en tension pour les faibles vitesses de dépôt. Ce n'est que plus tard, en 2014, que Yu et Thompson montrent que l'introduction d'oxygène dans l'enceinte (en modifiant cette fois si la pression résiduelle) mène, dans le cas de dépôt de Ni par évaporation par faisceau électronique et dans le cas de très faible pression d'oxygène ($P_{O_2} < 1,3 \cdot 10^{-7}$ Pa), à une augmentation de la contrainte en tension. En effet, les atomes d'oxygène adsorbés en surface vont diminuer les longueurs de diffusion du Ni, ces deux espèces pouvant former des liaisons chimiques. La quantité d'adatoms de Ni diffusant dans les joints de grains est alors diminuée ainsi que la contrainte de compression [205].

En conclusion, l'évolution surprenante de σ_i à faible R dans les films en regard du modèle de diffusion des atomes dans les joints de grains s'explique par une interdépendance complexe des mécanismes contribuant à la génération d'une contrainte de tension. Tout d'abord, l'évolution des mécanismes se déroulant en cours de croissance ne permet pas d'atteindre un état stationnaire. Ceci explique l'évolution perpétuelle de la contrainte instantanée au cours de la croissance. Enfin, l'évolution surprenante de σ_i pour la plus faible vitesse de dépôt ($R = 0,07$ nm/s) ne trouve pas d'explication unique. Nous retiendrons les hypothèses suivantes : le piégeage d'entités contaminantes peut modifier les phénomènes de diffusion en surface et en volume (grossissement de grains, texture) qui pourraient expliquer le basculement en tension de σ_i .

IV.3.4 Cinétique de croissance et développement des contraintes par simulation kMC : mécanisme de diffusion dans les joints de grains

Expérimentalement, l'interdépendance entre les différents mécanismes prenant place durant la croissance ne permet pas une compréhension complète de la génération de contraintes. Il serait donc intéressant de pouvoir isoler chaque mécanisme évoqué dans la partie IV.3.3 et de comprendre leur dépendance avec la contrainte développée en cours de croissance. Si l'approche expérimentale rend difficile cette tâche, ceci est plus aisée par l'utilisation de modélisations kMC.

Un séjour au sein de l'équipe de E. Chason, à Brown University, a permis de développer un module de calcul indépendant permettant de quantifier la contrainte en cours de croissance liée uniquement à la diffusion des atomes dans le joint de grains tel que développé dans la partie III.6 du Chapitre III. Ce paragraphe présente donc l'étude de l'influence de la vitesse de dépôt sur les contraintes grâce à l'utilisation de ce module.

Les tailles de boîte pour ces simulations sont de $50 \times 42 \text{ ML}^2$ (soit $9,0 \times 7,6 \text{ nm}^2$). Le flux est normal à la surface et ne prend pas en compte les distributions énergétiques et angulaires calculées par SIMTRA, les mécanismes de création de défauts en volume sont également bloqués. La température du substrat est fixée à 300 K.

IV.3.4.1 Morphologie de croissance

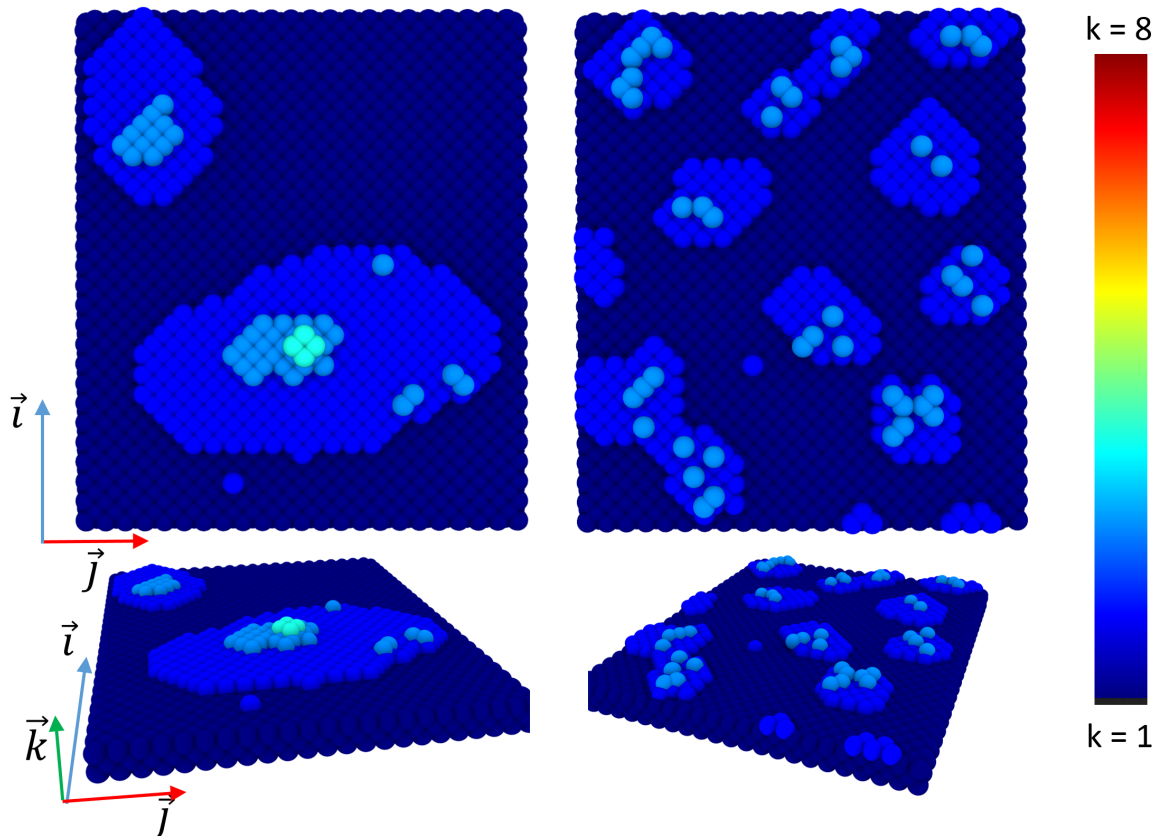


Figure. IV.13 – Morphologie de surface de films de Cu (001) d'épaisseur 0,3 ML (soit 0,05 nm) obtenus par kMC avec une vitesse de dépôt de 10 ML/s a) et 10 000 ML/s b). Les atomes sont colorés en fonction de leur position k selon l'échelle de couleur indiquée. Le plan de la surface initiale ayant été placé à $k = 1$.

En début de croissance, on considère que le joint de grains est déjà formé et génère une

IV.3 Interdépendance complexe entre vitesse de dépôt, propriétés microstructurales et contraintes intrinsèques

contrainte de tension $\sigma_T = 1$ GPa, correspondant à l'ordre de grandeur de la contrainte développée au niveau du pic de tension sur les mesures de courbure expérimentales pour le Cu. Dans cette étude, la morphologie développée par les films va alors être impactée à la fois par les événements de diffusion en surface mais également par la diffusion dans et hors du joint de grains.

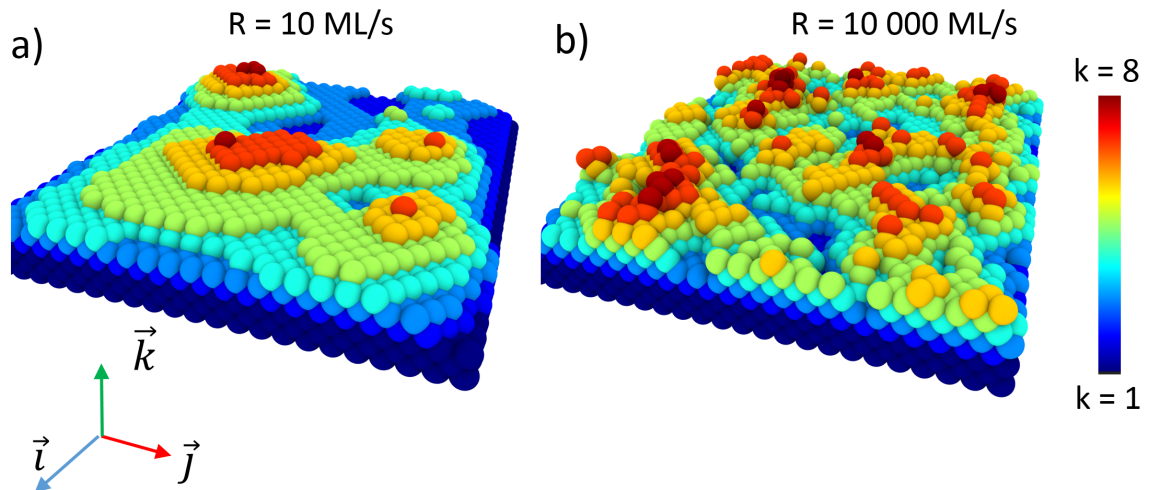


Figure. IV.14 – Morphologie de surface de films de Cu (001) obtenus par kMC avec une vitesse de dépôt de 10 ML/s à $h_c = 3,3$ ML (soit 0,6 nm) a) et 10 000 ML/s à $h_c = 4,1$ ML (soit 0,7 nm). b) L'échelle de couleur correspond à la position k des atomes.

La croissance débute par la nucléation de germes à la surface, le taux de nucléation est dépendant de la vitesse de dépôt utilisée. La figure IV.13, montre des films de Cu d'épaisseur 0,3 ML pour deux vitesses de dépôt : $R = 10$ et 10 000 ML/s. Si la plus faible vitesse de dépôt mène à la nucléation de seulement deux îlots en surface, le nombre de germes s'élève à 10 pour $R = 10\ 000$ ML/s. Cette différence observée sur le taux de nucléation s'explique par la compétition existante entre la cinétique de dépôt et celle de diffusion. Dans le cas des fortes vitesses, le temps écoulé entre deux arrivées d'atomes est court en regard de celui de la diffusion et mène donc à une forte densité d'adatoms mobiles en surface et ainsi à un fort taux de nucléation.

La figure IV.14 présente la morphologie de ces deux films de Cu au stade de continuité ($h_c(R=10\text{ ML/s}) = 3,3$ ML (soit 0,6 nm) et $h_c(R = 10\ 000\text{ ML/s}) = 4,1$ ML (soit 0,7 nm)). Les deux films développent une morphologie de surface très différente. Dans le cas d'un fort taux de nucléation, les morphologies de surface présentent plusieurs petits amas (dépôt à $R = 10\ 000$ ML/s figure IV.14.b.), contrairement à l'image IV.14.a. qui présente une structure plutôt 2D pour $R = 10$ ML/s. En effet, la cinétique de dépôt étant

Chapitre IV. Cinétique de croissance du Cu, interdépendance entre vitesse de dépôt, énergie déposée et mécanismes de croissance

plus rapide que la cinétique de diffusion, les atomes se déposant à la surface entrent potentiellement en contact avec les amas en surface et n'ont pas le temps de redescendre des terrasses par un processus de diffusion avant l'arrivée d'un nouvel atome. En effet, d'après le code couleur choisi pour la représentation, on voit très nettement qu'une quantité plus importante d'atomes est colorée en rouge foncé (k élevé) dans le cas de la plus forte vitesse de dépôt.

Cette différence de morphologie se retrouve également à plus forte épaisseur ($h_f = 27$ ML (soit 4,9 nm)) (voir image IV.15). L'échelle de couleur utilisée correspond à la position k des atomes.

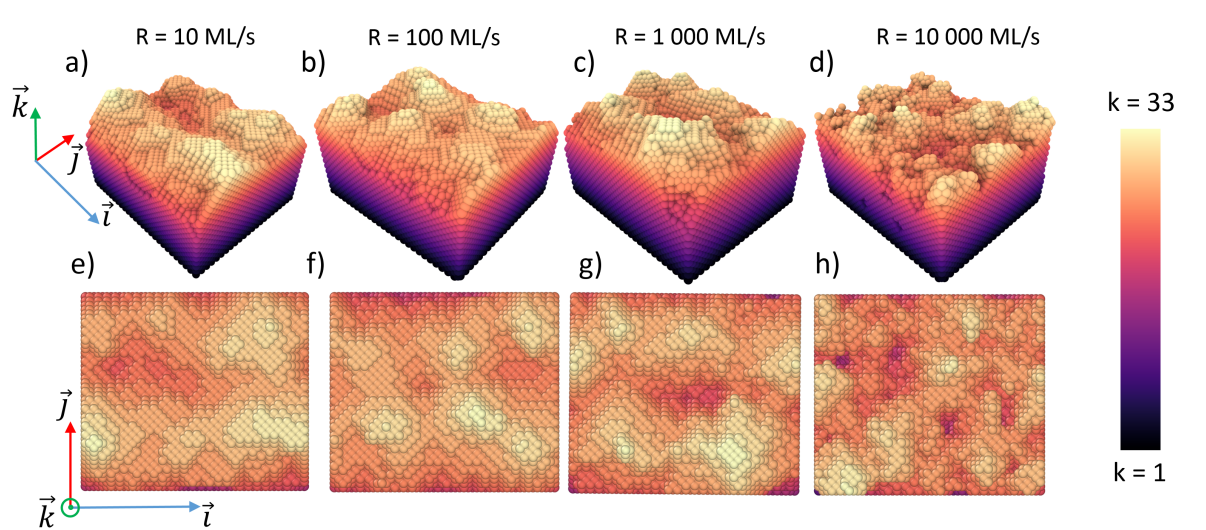


Figure. IV.15 – Morphologie de croissance de films de Cu obtenus par kMC avec une vitesse de dépôt de 10, 100, 1 000 et 10 000 ML/s à $h_f = 27$ ML (soit 4,9 nm). a) à d) vues 3D, e) à h) vue de dessus des films. L'échelle de couleur correspond à la position k des atomes.

Les figures IV.15.a. à d. rendent compte de l'évolution de la surface et du volume en fonction de la vitesse de dépôt utilisée. À basses vitesses, la surface développe des terrasses relativement planes, tandis qu'à haute vitesse la surface est plus escarpée par la formation de petits monticules. Cette modification de la morphologie de surface est également visible sur les figures IV.15.e. à h., où la quantité de zones violettes en surface augmente avec la vitesse. Ces zones violettes traduisent l'augmentation du dénivelé entre les zones les plus hautes et les zones les plus basses de la surface. Cette évolution de la surface avec la vitesse de dépôt est différente de celle observée à la figure IV.10 et IV.11 pour laquelle les mécanismes de dépôt d'énergie étaient activés et une distribution angulaire et énergétique du flux a été prise en compte. Parmi les mécanismes de dépôt d'énergie activés, la présence de la diffusion athermique peut drastiquement modifier

IV.3 Interdépendance complexe entre vitesse de dépôt, propriétés microstructurales et contraintes intrinsèques

les morphologies de surface telles qu'exposé dans la partie III.8 du chapitre III. Ceci explique la différence de morphologie observée entre les films modélisés ici et ceux de la partie précédente.

IV.3.4.2 Évolution des contraintes

Suivre l'évolution des contraintes en cours de dépôt nécessite de connaître le nombre d'atomes incorporés dans le joint de grains à chaque pas de temps de la croissance/simulation.

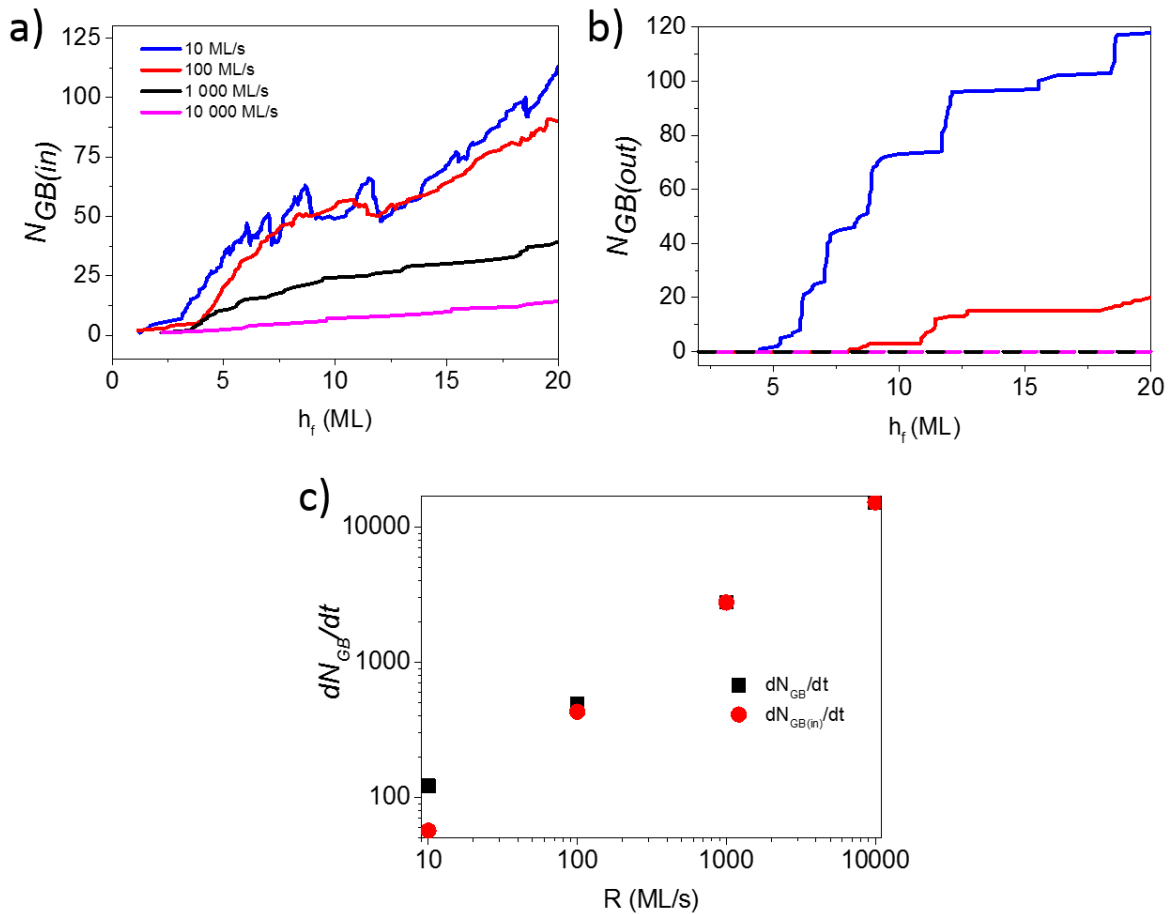


Figure. IV.16 – a) Nombre d'atomes incorporés dans le joint de grains $N_{GB(in)}$ et b) nombre d'atomes ayant diffusé sur la surface depuis le joint de grains, $N_{GB(out)}$ en fonction de l'épaisseur de dépôt pour $R = 10, 100, 1000, 10000$ ML/s. c) Flux d'atomes ayant diffusé dans le joint de grains dN_{GB}/dt et $dN_{GB(in)}/dt$ en fonction de R .

On fera la distinction entre N_{GB} , $N_{GB(in)}$ et $N_{GB(out)}$ qui sont respectivement le nombre total d'atomes ayant diffusé depuis la surface dans le joint de grains depuis $t = 0$ s jusqu'à l'instant t , le nombre d'atomes encore incorporés dans le joint de grains à l'instant t , et

le nombre total d'atomes ayant diffusé depuis le joint de grains vers la surface à l'instant t .

Le suivi du nombre d'atomes piégés dans le joint de grains en cours de croissance $N_{GB(in)}$, pour des vitesses de dépôt allant de 10 à 10 000 ML/s, est montré figure IV.16.a. Dès les premiers instants de la croissance, le mécanisme de diffusion dans les joints de grains est activé pour l'ensemble des vitesses de dépôt, faisant augmenter le nombre $N_{GB(in)}$ d'atomes incorporés dans le joint de grains. On peut observer que le nombre d'atomes $N_{GB(in)}$ est plus important pour les faibles vitesses de dépôt, les atomes ayant plus de temps pour diffuser jusqu'au joint de grains entre deux événements de dépôt. De plus, la quantité d'îlots en surface est également moins importante laissant les particules diffuser plus librement jusqu'au joint de grains.

La diffusion des adatoms depuis le joint de grains vers la surface est observée seulement pour les vitesses $R = 10$ et 100 ML/s comme l'atteste l'évolution de $N_{GB(out)}$ en fonction de h_f sur la figure IV.16.b. On voit une augmentation de $N_{GB(out)}$ avec h_f seulement pour $R = 10$ et 100 ML/s tandis que cette quantité reste nulle pour $R = 1\,000$ et $10\,000$ ML/s.

De l'évolution de N_{GB} et $N_{GB(in)}$, on extrait la valeur dN_{GB}/dt et $dN_{GB(in)}/dt$ correspondant au flux total et au flux net d'atomes dans le joint de grains. Ces valeurs sont répertoriées sur la figure IV.16.c. en fonction de la vitesse de dépôt. On notera que dans le cas des vitesses supérieures à 100 ML/s le flux d'atomes sortant du joint de grains est nul, ce qui se traduit par une égalité des valeurs dN_{GB}/dt et $dN_{GB(in)}/dt$.

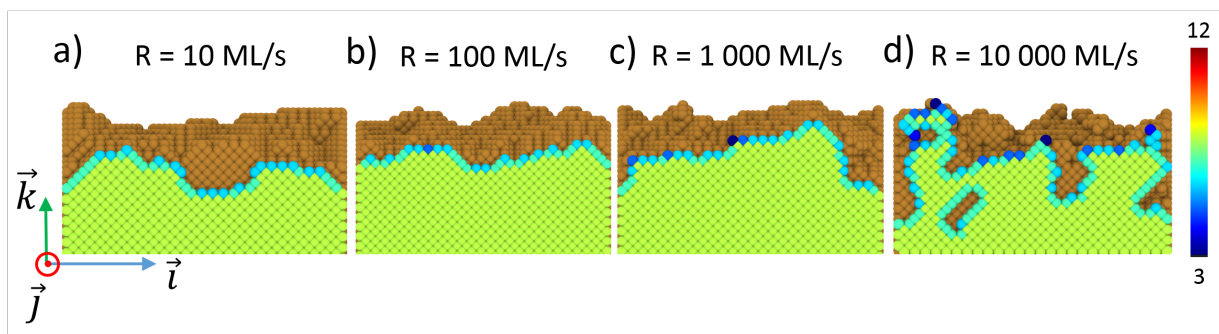


Figure. IV.17 – Profils des films de Cu ($h_f = 27$ ML (soit 4,9 nm)) en fonction de la vitesse de dépôt : $R = 10, 100, 1\,000, 10\,000$ ML/s pour les images a), b), c), et d) respectivement. Seuls les atomes appartenant au plan atomique en contact du joint de grains sont colorés selon leur coordonnée en fonction de l'échelle de couleur représentée.

L'évolution de dN_{GB}/dt et $dN_{GB(in)}/dt$ suit une loi de type puissance avec la vitesse de dépôt : $dN_{GB}/dt = dN_{GB(in)}/dt \propto R^x$ avec $x = 0,73$ et $0,74$ pour dN_{GB}/dt et $dN_{GB(in)}/dt$

IV.3 Interdépendance complexe entre vitesse de dépôt, propriétés microstructurales et contraintes intrinsèques

respectivement, valeur en bon accord avec celle obtenue pour une simulation d'un métal de structure cubique simple par Chason *et al.* [181]. La diminution de $dN_{GB(in)}/dt$ lorsque R chute peut s'expliquer par une concentration plus faible d'adatoms près du joint de grain mais également par un changement de la morphologie de surface en bord du joint de grains. En effet, les atomes de surface, appartenant au plan atomique en contact avec le joint de grains ont une coordinence plus grande lorsque R diminue comme le montrent les profils de surface reportés IV.17, où seuls les atomes en bord du joint de grains sont colorés en fonction de leur coordinence. On rappelle que seuls les atomes ayant une coordinence inférieure à 6 peuvent diffuser dans le joint de grains. À titre d'exemple, le nombre d'atomes ayant une probabilité non nulle de diffuser dans la configuration montrée figure IV.17 est de : 1, 1, 5 et 22 pour $R = 10, 100, 1\ 000, 10\ 000$ ML/s respectivement⁵. Ainsi, une augmentation de la vitesse mène à une plus grande densité d'atomes mobiles sur la surface mais également à un changement de morphologie en surface favorisant l'augmentation du nombre d'atomes ayant une probabilité non nulle de diffuser dans le joint de grains.

La quantité d'adatoms piégés dans le joint de grains fixant le niveau de contrainte de compression, il est primordial de comprendre la relation entre R et $dN_{GB(in)}/dt$ pour comprendre la relation qui relie R à la contrainte en cours de croissance. Cependant, il est difficile d'interpréter la dépendance avec R, du fait qu'à basse vitesse de dépôt le flux $dN_{GB(out)}/dt$ n'est pas nul. Ce flux sortant contribue à augmenter la concentration d'adatoms pouvant à nouveau diffuser une nouvelle fois dans le joint de grain et donc amplifier le flux dN_{GB}/dt . Chason et Bauer ont montré dans leur étude que bloquer le mécanisme de diffusion en dehors du joint de grains vers la surface (en fixant le paramètre N_0 à 0, voir Chapitre III partie III.6), à 300 K, menait à la même dépendance entre R et dN_{GB}/dt que celle observée avec $N_0 = 0,5$ [181].

À partir des valeurs N_{GB} , nous pouvons calculer l'évolution de la contrainte en fonction de h_f selon l'équation III.9 (voir figure IV.18). On observe que la contrainte σ_i décroît depuis σ_T vers une valeur de contrainte qui atteint un régime quasi-stationnaire quand l'épaisseur de dépôt augmente et ce pour l'ensemble des vitesses de dépôt (figure IV.18.a.). Les contraintes σ_i et σ_{ss} (contrainte moyenne dans l'état stationnaire) évoluent de compression à tension lorsque R augmente comme montré sur la figure IV.18. On observe cependant que σ_i semble saturer en compression (peu de différence de cette contrainte entre $R = 10$ ML/s et $R = 100$ ML/s) et ne peut décroître indéfiniment avec la diminution de la vitesse de dépôt.

5. Ce nombre d'atomes a été comptabilisé sur les deux bords du grains.

Au cours de la simulation, le nombre d'adatoms diffusant dans le joint de grains augmentant, la contrainte diminue donc de plus en plus. Cette augmentation de la contrainte en compression peut alors parfois devenir suffisamment importante pour activer le mécanisme de diffusion des atomes en dehors du joint de grains vers la surface. C'est ce que l'on peut voir sur les courbes figure IV.16.b., qui révèlent une augmentation du nombre d'adatoms diffusant depuis le joint de grains vers la surface (*i.e.* $N_{GB(out)} > 0$) pour les vitesses $R = 10$ et 100 ML/s, cela entraînant une augmentation de la contrainte en tension. Ce mécanisme se produit quand la probabilité pour un adatome de diffuser dans et en dehors du joint de grains est équivalente, soit :

$$P_{diff(in)} = P_{diff(out)} \quad (IV.3)$$

soit

$$\nu e^{-\frac{E_{diff(in)}}{k_B T}} = N_0 \nu e^{-\frac{E_{eff} + \sigma_i \Omega}{k_B T}} \quad (IV.4)$$

avec $P_{diff(in)}$ la probabilité pour un atome de diffuser dans le joint de grains, $P_{diff(out)}$ la probabilité pour un atome de diffuser en dehors du joint de grains, ν la fréquence de vibration du réseau, $E_{diff(in)}$ la barrière d'énergie à franchir pour diffuser dans le joint de grains, k_B la constante de Boltzmann, T la température, N_0 la fraction d'atomes autorisés à sortir du joint de grains, $E_{eff} = 0,8$ eV, la barrière d'énergie à franchir pour sortir du joint de grains, σ_i la contrainte et Ω le volume atomique.

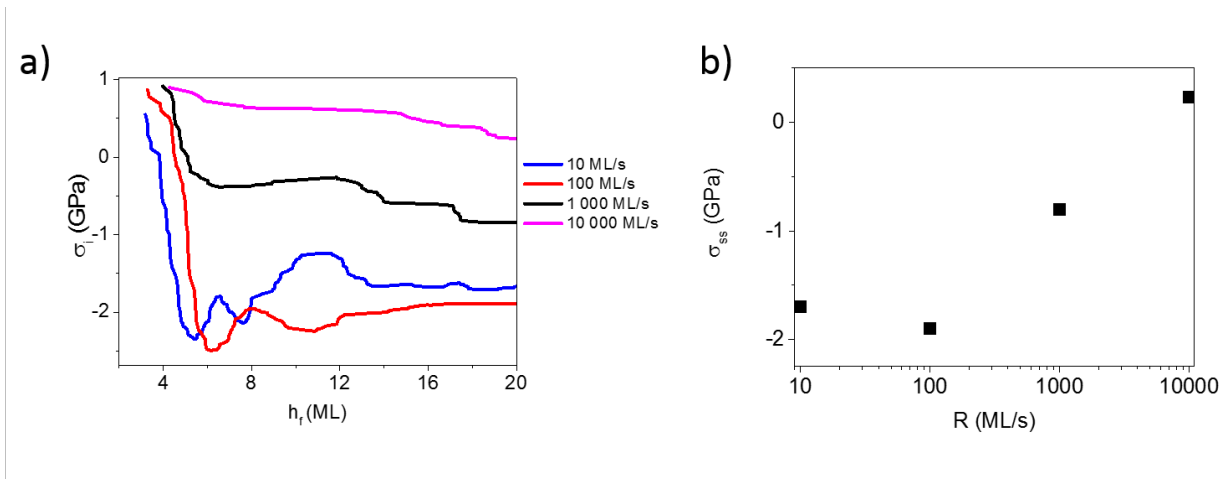


Figure. IV.18 – a) Évolution de la contrainte au cours de la simulation de croissance de films de Cu pour différentes vitesses de dépôt. b) Contrainte stationnaire des films en fonction de la vitesse de dépôt utilisée.

Il existe donc une contrainte seuil atteinte par le système. En effet, dès lors que cette

IV.3 Interdépendance complexe entre vitesse de dépôt, propriétés microstructurales et contraintes intrinsèques

contrainte est atteinte on a $P_{diff(out)} > P_{diff(in)}$, induisant ainsi une diffusion d'atomes depuis le joint de grain vers la surface, faisant diminuer ainsi la contrainte de compression et inversant alors l'inégalité ci-dessus. C'est cette force motrice qui explique les brusques variations observées sur les figures IV.16.a. et b. pour les faibles vitesses ($R = 10$ et 100 ML/s). De cette manière, si le nombre d'atomes dans le joint de grains devient suffisamment grand pour atteindre cette contrainte seuil, la contrainte oscille autour de cette limite comme on peut l'observer pour les vitesses 10 et 100 ML/s (figure IV.18).

Cette contrainte seuil est extraite de l'égalité précédente, soit :

$$\sigma_{seuil} = -\frac{E_{eff} - E_{diff} - \ln(N_0) \times k_B T}{\Omega} \quad (IV.5)$$

Cette contrainte est égale à $-3,2$ GPa, contrainte proche de la contrainte minimum atteinte par les films déposés à $R = 10$ et 100 ML/s, qui est de $-2,5$ GPa (voir figure IV.18.a.). Une partie stochastique étant implémentée lors de la détermination des temps d'occurrence des mécanismes par kMC, ceci peut expliquer la faible différence de contrainte observée.

On observe également que pour les vitesses de dépôt les plus rapides, cette contrainte seuil n'est pas atteinte n'activant pas le mécanisme de diffusion en dehors des joints de grains induisant une contrainte finale en tension pour $R = 10\ 000$ ML/s. En effet, cette contrainte seuil est atteinte pour un N_{GB} et un h_{GB} bien définis qui dépendent de la vitesse de dépôt R . Essayons de trouver pour quelle valeur de R la contrainte σ_i est égale à la contrainte seuil trouvée ci-dessus :

$$\sigma_{seuil} = \sigma_T - N_{GB} E \frac{a^3}{L_{grain} w h_{GB}} \quad (IV.6)$$

$$\sigma_{seuil} - \sigma_T = -\frac{N_{GB}}{h_{GB}} \times \frac{E a^3}{L_{grain} w} \quad (IV.7)$$

$$\frac{N_{GB}}{h_{GB}} = [\sigma_T - \sigma_{seuil}] \frac{L_{grain} w}{E a^3} \quad (IV.8)$$

Or, le temps d'occurrence $t_{diff(in)}$ nécessaire pour qu'un atome en bord de joint de grain diffuse dans le joint de grains est égal à (si on considère que la partie stochastique est inexistante et qu'il y a toujours un atome disponible en bord de joint de grains pour diffuser) :

$$t_{diff(in)} = \frac{1}{P_{diff(in)}} = \frac{1}{\nu e^{-\frac{E_{diff(in)}}{k_B T}}} \quad (IV.9)$$

Le nombre d'atomes dans le joint de grains peut donc être approximé à :

$$N_{GB} = \frac{tps}{t_{diff(in)}} \quad (IV.10)$$

avec tps le temps courant de la simulation.

En considérant un film parfaitement continu et 2D, soit une rugosité de surface nulle, la hauteur h_{GB} peut s'exprimer selon :

$$h_{GB} = R \times tps \quad (IV.11)$$

En remplaçant dans l'équation IV.8 on obtient :

$$\frac{1}{Rt_{diff(in)}} = [\sigma_T - \sigma_{seuil}] \frac{L_{grain} w}{Ea^3} \quad (IV.12)$$

$$R = \frac{Ea^3}{t_{diff(in)} \times [\sigma_T - \sigma_{seuil}] L_{grain}} \quad (IV.13)$$

L'application numérique nous donne $R_{lim} = 500$ ML/s, pour $a = 2$ ML, $L_{grain} = 50$ ML et $w = 42$ ML. Ainsi, pour que la contrainte atteigne la contrainte seuil de -3,2 GPa la vitesse de dépôt doit être inférieure à 500 ML/s. En effet, nous avons déjà relevé que la valeur de la contrainte stationnaire n'évoluait pas entre 10 et 100 ML/s. Pour $R > R_{lim}$, σ_i atteint un état quasi-stationnaire, l'augmentation du nombre d'atomes dans le joint de grains ainsi que l'augmentation de la hauteur du joint de grains h_{GB} permettant une stabilisation de la contrainte. Enfin, on notera que les films déposés avec des vitesses de dépôt supérieures à 10 000 ML/s n'ont pas été exposés. En effet, au delà de cette vitesse, le flux d'atomes arrivant sur la surface est suffisamment important pour que le mécanisme de diffusion dans les joints de grains ait une cinétique trop lente pour être observé. Ainsi, la contrainte du système reste constante à celle associée à la formation du joint de grains, soit $\sigma_i = \sigma_T = 1$ GPa.

Le suivi des contraintes par kMC selon la méthodologie proposée par Chason *et al.* [181] dans le cas des systèmes de structure cubique simple reproduit correctement le modèle analytique basé sur la diffusion d'adatoms dans les joints de grains [43]. Une augmentation de la vitesse de dépôt mène, dans les conditions où la taille des grains n'évolue pas, à des contraintes moins fortes en compression. Ainsi, les films possédant des contraintes fortement en compression sont les films déposés à faible vitesse de dépôt,

IV.4 Influence du dépôt d'énergie : corrélation microstructure et contrainte

ce que nous avons observé expérimentalement dans le domaine $R \in [0,21 ; 0,55]$ nm/s. Cependant, une contrainte seuil existe et il n'est pas possible d'augmenter indéfiniment la contrainte stationnaire de compression en diminuant la vitesse de dépôt. Cette contrainte seuil et la vitesse de dépôt à utiliser pour l'atteindre sont reliées à de nombreux autres paramètres : contrainte de tension liée à la formation des joints de grains, taille des grains, volume atomique, rugosité, ... Il est donc difficile de la calculer pour nos systèmes expérimentaux car un grand nombre de ces paramètres nous sont inconnus. On peut cependant poser l'hypothèse suivante : si l'on considère la contrainte liée à la diffusion des adatoms dans les joints de grains constante, les contraintes de tension générées par les mécanismes évoqués dans la partie IV.3.3 seront exacerbées, pouvant même devenir suffisantes pour faire basculer la contrainte instantanée de compression à tension. Cette hypothèse permettrait d'expliquer le basculement en tension observé expérimentalement pour $R = 0,07$ nm/s dans la précédente partie (Chapitre IV, partie IV.3.1).

IV.4 Influence du dépôt d'énergie : corrélation microstructure et contrainte

IV.4.1 Approche expérimentale : HiPIMS vs DCMS et tension de polarisation

On se consacrera dans cette partie à l'interdépendance entre la contrainte intrinsèque σ_i et la microstructure développée lors de dépôt de films minces de Cu par pulvérisation magnétron avec des flux d'atomes incidents énergétiques. Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec l'équipe de T. Minea et D. Lundin au laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas à Orsay, dans le cadre de la thèse de F. Cemin [191, 206, 207]. Ces résultats ayant déjà été décrits dans la thèse de F. Cemin, nous ne reprendrons ici que les résultats phares de ces études.

La croissance de différents films minces de Cu a été réalisée dans notre bâti de dépôt de pulvérisation magnétron avec deux générateurs différents : un courant continu (DC) utilisé dans l'étude précédente et un courant pulsé HiPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering). La particularité de cette technique est l'utilisation de courts pulses ($\sim 40 \mu\text{s}$) de décharge électrique produisant des plasmas riches en ions de l'élément à déposer (ici Cu^+ et Cu^{2+}). L'application de différentes tensions de polarisation au niveau du substrat permet en outre de faire varier la quantité d'énergie déposée en attirant les ions Ar^+ et $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ (cas HiPIMS). Les conditions de dépôt des films étudiés sont placées dans le tableau IV.3.

Chapitre IV. Cinétique de croissance du Cu, interdépendance entre vitesse de dépôt, énergie déposée et mécanismes de croissance

Puissance cible (W)	R (nm/s)	Pression (Pa)	Bias (V)	HiPIMS / DC
200	0,096	0,5	-160	HiPIMS
200	0,115	0,5	-130	HiPIMS
200	0,133	0,5	-100	HiPIMS
200	0,158	0,5	-60	HiPIMS
200	0,176	0,5	-30	HiPIMS
200	0,195	0,5	0	HiPIMS
200	0,36	0,5	-130	DC
200	0,36	0,5	-100	DC
200	0,36	0,5	0	DC

Tableau IV.3 – Paramètres de dépôt des films minces de Cu étudiés dans cette partie.

La figure IV.19 montre l'évolution de la force par unité de longueur pour l'ensemble des films étudiés. Les deux paramètres étudiés seront donc le type de générateur utilisé et la valeur de la tension de polarisation. L'ensemble des films, déposés en mode DCMS ou HiPIMS développe un comportement typique C-T-C attestant de la conservation du mode de croissance VW quels que soient la tension de polarisation ou le type de décharge et donc quelle que soit la distribution énergétique des espèces.

L'observation des premiers stades de croissance révèle que dans le cas DCMS ces derniers sont peu affectés par l'application d'une tension de polarisation (figure IV.19.c.). En effet, la position du pic de tension se situe aux alentours de 8 nm, quelle que soit la valeur de la tension de polarisation appliquée. Dans le cas de dépôt réalisé par HiPIMS (figure IV.19.b.), les premiers stades de croissance sont impactés de façon significative par un changement de la tension de polarisation. On notera que le premier stade de nucléation, générant des contraintes en compression, est visible uniquement pour des tensions de polarisation supérieures⁶ ou égales à 30 V. On remarque également une diminution de la contrainte et un élargissement du pic de tension avec l'augmentation de la tension de polarisation, ce qui pourrait s'expliquer par une différence de la densité de germes nucléés en surface ainsi que sur leur taille [208]. La position du pic de tension est elle aussi impactée par la modification de l'énergie des particules. Pour un bias variant de 0 à -130 V, h_c augmente de 6,8 à 12 nm respectivement. Le film déposé avec un bias de -160 V présente un pic extrêmement large, similaire à un plateau, déterminer h_c avec précision dans ce cas est difficile.

Le troisième stade en compression, ayant lieu après la continuité est également

6. En réalité c'est la valeur absolue de la tension de polarisation qui augmente. On parle d'augmentation car l'énergie des ions est augmentée.

IV.4 Influence du dépôt d'énergie : corrélation microstructure et contrainte

influencé par l'application d'une tension de polarisation. Dans le cas DCMS, $\bar{\sigma}_f$ est légèrement plus compressive pour le substrat placé à la masse (-155 MPa) que lors de l'application d'une tension de polarisation de -130 V (-120 MPa).

Une évolution non monotone est observée dans le cas du mode HiPIMS (voir figure IV.19.a.). Pour des tensions de polarisation comprises entre 0 et -100 V, les valeurs de $\bar{\sigma}_f$ juste avant l'interruption du flux évoluent de -220 MPa en l'absence de bias, jusqu'à -50 MPa pour un bias de -100 V. Cependant, au delà de -100 V, la contrainte moyenne $\bar{\sigma}_f$ devient plus compressive.

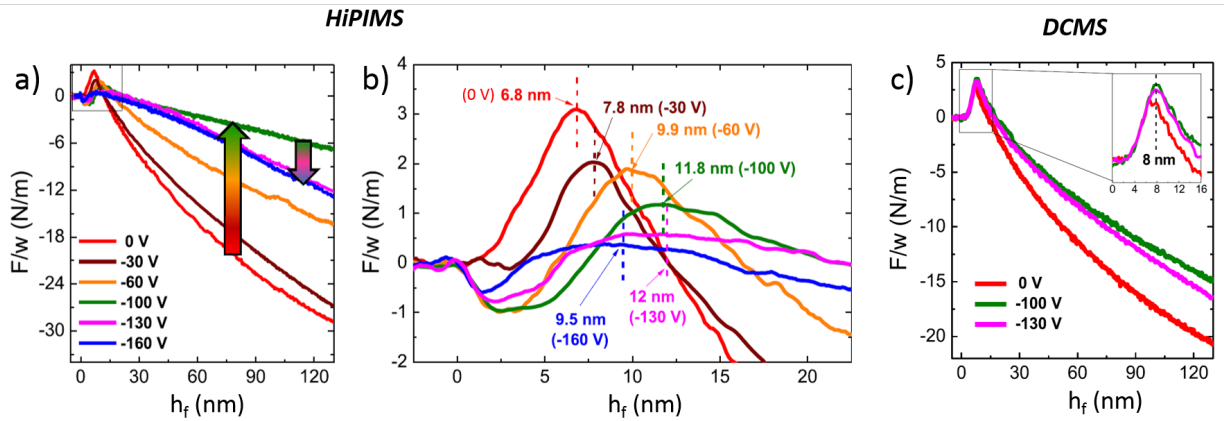


Figure. IV.19 – Évolution de la force par unité de longueur en fonction de h_f pour des dépôts réalisés en mode HiPIMS a) et b) et DCMS c) avec différentes tensions de polarisation (0 à -160 V).

Cette modification du comportement en contrainte pose alors la question de possibles changements microstructuraux autour d'une tension de polarisation comprise entre -100 et -130 V. L'analyse par DRX des films montre la présence d'une texture majoritairement (111) dans le cas de dépôt par DCMS, comme le montre la texture de fibre révélée par la figure de pôle figure IV.20.b., texture attendue pour le Cu et celle-ci ne semble pas être impactée par le changement de la tension de polarisation. Cependant, figure IV.20.a., les diffractogrammes $\theta - 2\theta$ des films de Cu déposés par HiPIMS montrent une évolution de l'orientation préférentielle des films lorsque la tension de polarisation diminue. Pour les films déposés avec une tension de polarisation comprise entre 0 et -60 V, on observe la présence des pics de diffraction 111 et 002. Le ratio des intensités montre le développement d'une texture majoritairement (111), de plus, l'intensité du pic 111 augmente avec l'énergie des espèces. Cependant, à -100 V la qualité cristalline du film est détériorée se traduisant par un élargissement des pics de diffraction et l'absence

de texture préférentielle. L'intensité du pic associé à la diffraction des plans (200) devient alors supérieure à celle du pic 111. Enfin, les diffractogrammes des films déposés avec une tension de polarisation de -130 et -160 V présentent un seul pic très intense, associé à la diffraction des plans (200).

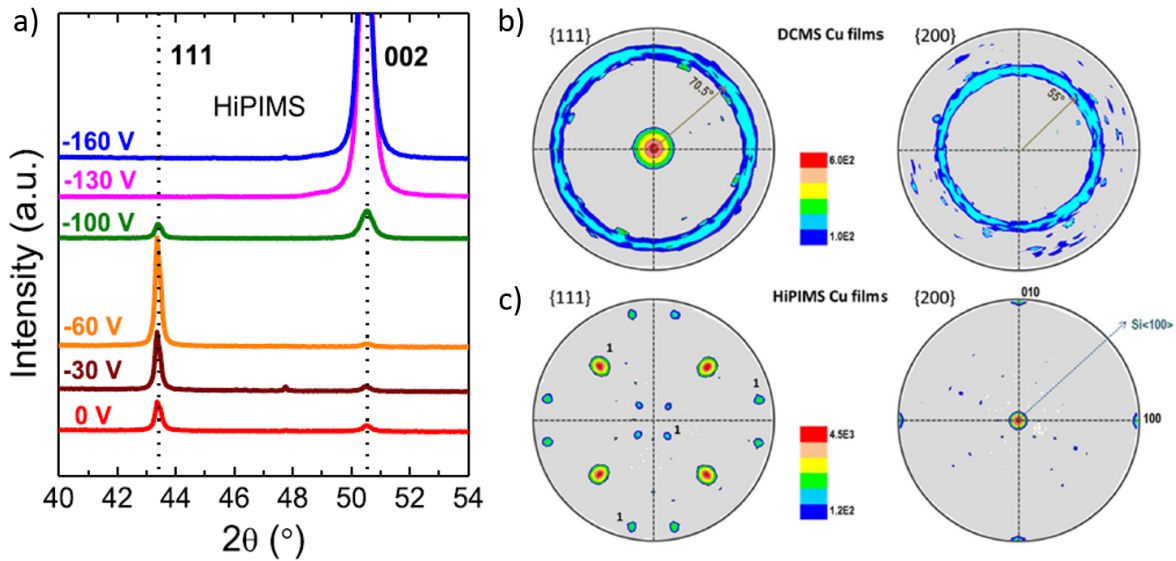


Figure. IV.20 – a) Diffractogrammes $\theta - 2\theta$ de films de Cu déposés en HiPIMS. b) et c) Figure de pôle 111 et 100 pour des films déposés avec une tension de polarisation de -130 V en DCMS et HiPIMS, respectivement.

Les figures de pôle placées en figure IV.20.c., obtenues pour le film déposé à -130 V⁷ montrent l'absence d'anneaux de diffraction : on observe une répartition des maxima d'intensités selon une symétrie d'ordre 4 ainsi qu'un maximum d'intensité au centre de la figure de pôle {200}. Ces figures de pôle sont caractéristiques d'un monocristal CFC orienté selon l'axe [100]. L'analyse des données de diffraction a permis de révéler une croissance en épitaxie du Cu sur le substrat de Si (100). Les directions $\langle 100 \rangle$ du Cu sont tournées de 45° par rapport à la direction $\langle 100 \rangle$ du Si, permettant un meilleur accord du paramètre de maille. La relation d'épitaxie s'écrit alors $\text{Cu}[100](001)//\text{Si}[110](001)$. On notera également la présence de tâches de diffraction à $\psi = 15,8$ et $79,0^\circ$ attestant de la présence de macles dans les plans {111}. Ce type de défaut est généré en cours de croissance [209]. Le passage d'une texture de fibre (111) à une croissance selon (001) lorsque la polarisation est supérieure ou égale à -130 V a été confirmé par une étude EBSD non décrite ici [191, 206, 207].

7. Figure similaire pour -160 V non montrée ici.

IV.4 Influence du dépôt d'énergie : corrélation microstructure et contrainte

Malgré un mode de croissance différent, les films déposés en DCMS ou HiPIMS à -130 V, présentent des morphologies similaires (films colonnaires, présence de macles, figure IV.21.a. et b.). Dans le cas d'une croissance réalisée par DCMS, on observe à l'interface (figure IV.21.c.) la présence de 2 nm de SiO_x natif, ce qui n'est plus le cas du film déposé par HiPIMS. Dans le cas DCMS, le film de Cu croît de manière à minimiser l'énergie de surface, soit selon les plans denses (111). Cependant, dans le cas de l'HiPIMS et pour une tension de polarisation égale ou supérieure à -130 V, l'énergie des espèces ionisées (Cu^+ et Cu^{2+}) est suffisante pour pulvériser l'oxyde natif de Si. Ainsi, les premiers stades de croissance du film de Cu prennent place en même temps que la pulvérisation du SiO_x .

La présence d'une couche complexe d'interface est observée figure IV.21.d. La couche est composée de 1-2 nm d'un alliage Cu_3Si , lié à l'implantation d'atomes de Cu dans le substrat de Si. Cette couche est recouverte d'une zone plus épaisse, entre 5 et 10 nm (zone A), composée de zones amorphes, nanocristallines et cristallines, elle-même recouverte d'une couche épitaxiée de Cu (001).

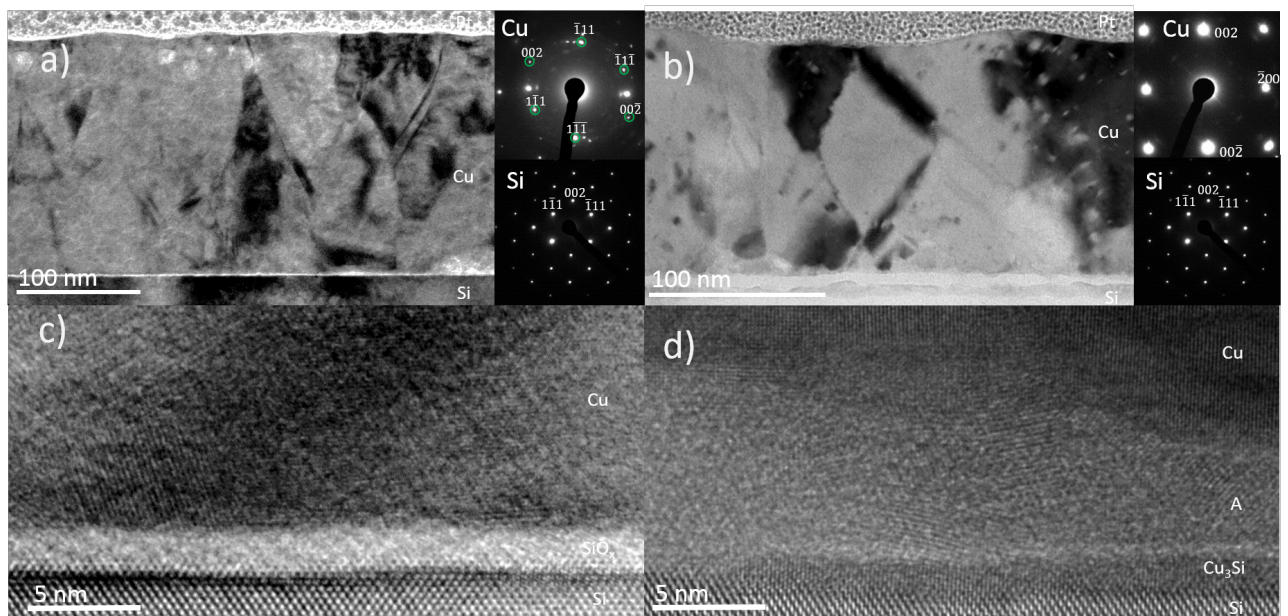


Figure. IV.21 – Vue transverse observée par TEM de films de Cu déposés avec une tension de polarisation de -130 V par DCMS a) et c) et par HiPIMS b) et d). a) et b) sont des micrographies en champ clair, le cliché de diffraction de l'aire sélectionnée est placé en insert. Les ronds verts mettent en évidence les tâches de diffraction dues aux grains ayant pour orientation de croissance la direction [111]. Les micrographies c) et d) sont des images en HRTEM de l'interface Cu/Si.

Cette étude met en évidence la forte corrélation entre énergie des particules,

mécanismes de croissance, microstructures et contraintes développées. Tout d'abord, en l'absence de tension de polarisation, le passage de DCMS à HiPIMS augmente significativement la contrainte moyenne $\bar{\sigma}_f$ (DCMS : -160 MPa et HiPIMS : -210 MPa) pour des microstructures similaires (morphologie, taille de grains et cristallinité semblable). Ceci s'explique par la présence suffisante d'ions Cu dans le cas de l'HiPIMS qui génèrent ainsi en cours de croissance une grande quantité de défauts contribuant à la contrainte en compression. Ce raisonnement pourrait nous amener à penser que l'augmentation de la tension de polarisation mène à des contraintes moyennes de plus en plus en compression. Cependant, dans le cas DCMS et HiPIMS (pour des tensions de polarisation comprises entre 0 et -100 V), l'application d'un bias diminue la contrainte de compression.

En effet, l'apport d'énergie par les particules ne va pas engendrer uniquement la création de défauts. L'énergie transmise au film peut alors mener à un échauffement du film et à l'annihilation de défauts [45, 46, 70]. Ces deux mécanismes sont donc en compétition avec la création de défauts au sein du film. De plus, des analyses EBSD ont révélé une augmentation de la taille des grains lorsque la tension de polarisation augmente en DCMS et HiPIMS indiquant une prédominance du mécanisme d'échauffement du film menant à de la croissance et de la recristallisation de grains. Dans ce cas, la diminution de la densité de joint de grains s'accompagne d'une réduction de la quantité d'atomes incorporés dans les joints de grains, diminuant ainsi la contrainte de compression.

Pour le régime -130 à -160 V, l'augmentation de la contrainte de compression peut être attribuée à l'augmentation de microdéformations due à l'incorporation de défauts. De plus, la croissance en épitaxie mène à des films orientés (200) plutôt que (111). Le module biaxial du Cu étant de 115 GPa dans la direction $\langle 111 \rangle$ et de 260 GPa dans la direction $\langle 100 \rangle$, une augmentation des micro-déformations dans les grains orientés (002) peut expliquer cette augmentation de la contrainte en compression.

IV.4.2 Simulation kMC et mécanisme de dépôt d'énergie : influence de la distribution énergétique du flux incident

Des simulations kMC, exposées ci-après, ont été réalisées avec des flux ayant différentes caractéristiques énergétiques, à $R = 1\ 000$ ML/s et $T = 300$ K fixées, pour des boîtes de simulation de 40×40 ML² (soit $7,2 \times 7,2$ nm²).

Un premier type de flux sera constitué de particules possédant une distribution angulaire correspondant à celle calculée par SIMTRA et d'énergie fixe égale à 10, 20, 30 et 50 eV (toutes les particules possèdent la même énergie). Un deuxième type de flux aura

IV.4 Influence du dépôt d'énergie : corrélation microstructure et contrainte

les caractéristiques angulaire et énergétique du flux calculé par SIMTRA. On appellera cette distribution la distribution "SIMTRA de référence". L'énergie de chaque particule pourra être augmentée arbitrairement de 10 eV, permettant de conserver une distribution des espèces en énergie mais de la décaler vers de plus fortes énergies. On appellera ce type de distribution la distribution "SIMTRA + 10 eV".

IV.4.2.1 Morphologie obtenue à énergie fixe

Les figures IV.22.a. b. c. et d. montrent les premiers stades de croissance de 1 ML (soit 0,2 nm) de Cu déposée avec un flux constitué de particules ayant toutes la même énergie égale à 10, 20, 30 et 50 eV, respectivement. On rappelle que l'énergie seuil de déplacement est $E_d = 24$ eV. On peut différencier deux cas, les figures a. et b., pour les énergies 10 et 20 eV, les films présentent un stade avancé de coalescence et possèdent des morphologies similaires. Aucun atome de la surface et de la sub-surface n'est pulvérisé et la formation d'interstitiels n'est pas observée. Les figures c. et d. présentent un stade de nucléation des films avec des densités de germes différentes en surface. Les particules ayant une énergie $E = 30$ eV conduit à une plus grande densité de germes en surface. De plus, sur ces deux films plusieurs zones pulvérisées sont observées. Ces zones sont identifiables par une disparition de la couche noire (plan de la surface initiale), laissant alors visibles des atomes de la sub-surface. Le taux de pulvérisation augmente avec l'énergie, pour le flux constitué de particules ayant une énergie de 30 eV et 50 eV, il est de 50% et de 56% respectivement. Le taux d'interstitiels est également différent, soit 50 % pour 30 eV et 44% pour 50 eV. Ces différences observées dans les premiers stades entre les basses et les hautes énergies vont potentiellement induire des propriétés microstructurales différentes.

Les épaisseurs de continuité h_c des films sont résumées dans le tableau IV.4. Une évolution non monotone de h_c est observée avec l'augmentation de l'énergie. On retrouve une nouvelle fois deux gammes, 10/20 eV, où l'épaisseur de continuité est aux alentours de 4 ML (soit 0,7 nm) et 30/50 eV où h_c est drastiquement différent : ~ 76 ML (soit 13,7 nm). Cependant, à basse énergie, h_c semble diminuer avec l'augmentation de l'énergie.

Énergie des espèces (eV)	10	20	30	50
h_c (ML/nm)	4,5/0,8	3,9/0,7	75,8/13,6	75,6/13,6

Tableau IV.4 – Épaisseur de continuité des films modélisés par kMC pour une vitesse de dépôt de $R = 1\ 000$ ML/s et des énergies de 10, 20, 30 et 50 eV pour des particules incidentes.

La figure IV.23 montre le résultat de ces mêmes simulations après 20 ML (soit

3,6 nm) déposées. Les figures a. à d. représentent uniquement les morphologies des films, tandis que les images e. à h. ont été obtenues en utilisant le critère de visualisation de la coordinence, c'est à dire que chaque atome est coloré selon sa coordinence et selon l'échelle de couleur indiquée.

Le film en figure IV.23.e. présente une surface très vallonnée, une grande porosité ouverte est également observable. Le film présenté sur la figure IV.23.f. semble moins vallonné et développe des facettes (111) en surface. Les films déposés aux énergies 10 et 20 eV, figure IV.23.a. b. e. et f. ne présentent toujours pas d'interstitiels et développent des morphologies de surface différentes. Pour les films déposés à plus haute énergie ($E \geq 30$ eV), le nombre d'interstitiels est tellement important que la coordinence des atomes du volume est maximale soit de 26. La plupart des atomes ont l'ensemble de leurs sites tétraédriques et octaédriques occupés. La structure CFC n'est plus identifiable et on identifie une phase cristalline cubique centrée de paramètre de maille $a_{Cu}/2$. La rugosité de surface semble diminuer avec l'augmentation de l'énergie.

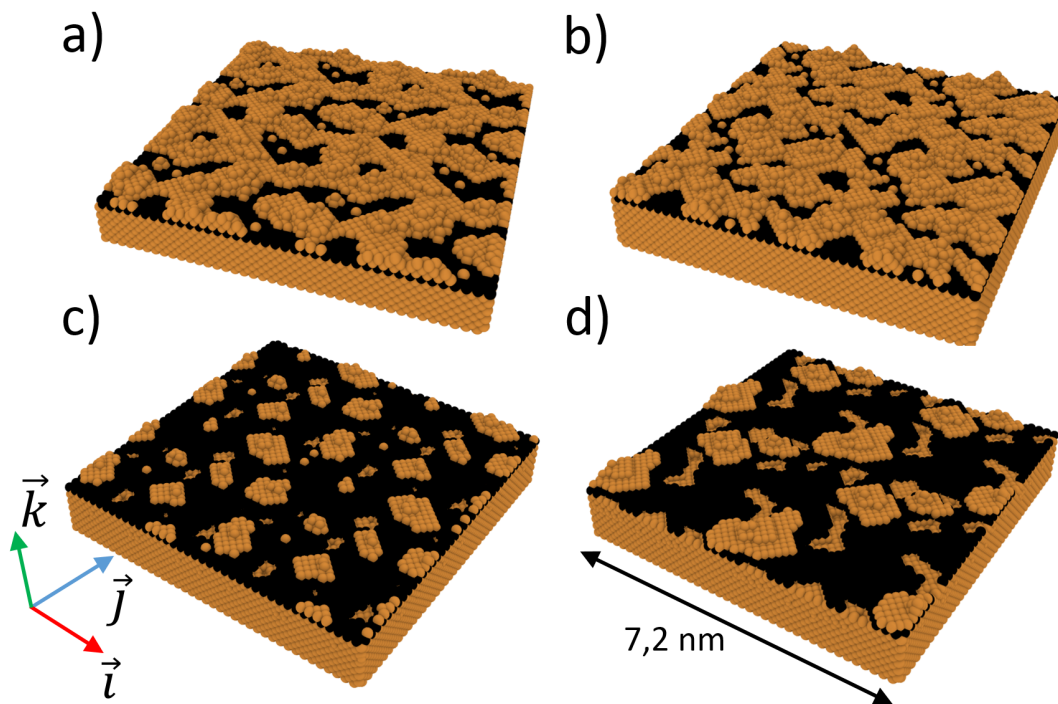


Figure. IV.22 – Morphologie de surface obtenue par simulation de films de Cu ($h_f = 1$ ML (soit 0,2 nm)) à $T = 300$ K et $R = 1\,000$ ML/s. L'énergie des espèces incidentes a été fixée à 10, 20, 30 et 50 eV pour les images a), b), c), et d), respectivement. Les atomes marrons correspondent aux atomes de Cu, ceux en noirs symbolisent les atomes constituant le plan de la surface initiale. Pour une meilleure visualisation, la boîte de simulation initiale (20×20 ML² (soit $3,6 \times 3,6$ nm²)) a été dupliquée une fois dans la direction \vec{i} et \vec{j} .

IV.4 Influence du dépôt d'énergie : corrélation microstructure et contrainte

IV.4.2.2 Discussion et pertinence de l'absence de distribution énergétique

Pour une faible énergie des espèces incidentes, 10 et 20 eV, valeurs toutes deux inférieures à l'énergie seuil de déplacement, le code est construit de telle façon à n'activer que le mécanisme de diffusion athermique expliquant l'absence du phénomène de pulvérisation et de la création d'interstitiels. Une augmentation de l'énergie des espèces dans notre gamme accroît les longueurs de diffusion des adatoms en surface, permettant au système d'atteindre plus rapidement une morphologie de surface en accord avec des considérations thermodynamiques. Ceci explique l'apparition de facettes (111) en surface et la diminution de la rugosité de surface avec l'augmentation de l'énergie. Cependant, une évolution surprenante du stade de continuité est observée. En effet, l'épaisseur de continuité semble diminuer avec l'augmentation de l'énergie entre 10 et 20 eV ($h_c = 4,5$ et 3,9 ML (soit 0,8 et 0,7 nm), respectivement).

À forte énergie, 30 et 50 eV, le mécanisme de diffusion athermique n'est pas activé et seules la pulvérisation et la formation d'interstitiels peuvent se produire. Les énergies utilisées mènent à des taux de pulvérisation extrêmement élevés, 50 et 56%, retardant considérablement le stade de la continuité, la surface étant abrasée au fur et à mesure de la croissance. Ces taux de pulvérisation sont en bon accord avec le modèle analytique posé par Zhou *et al.* [49] et représenté figure III.18. De plus, toutes les particules ayant une énergie supérieure à $E_d = 24$ eV, seuls deux mécanismes peuvent se produire : soit l'atome est pulvérisé, soit il se place en interstitiel. Les taux très élevés de ces interstitiels sont donc complémentaires au taux de pulvérisation (50 et 44% pour 30 et 50 eV). Cela engendre donc une structure peu représentative de celles observées expérimentalement mais permet de rendre compte du retard de continuité dû au dépôt d'énergie en accord avec les observations expérimentales. De plus, l'augmentation de l'énergie dans cette gamme révèle une augmentation de la rugosité de surface.

Si cette méthodologie permet de reproduire certains constats expérimentaux liés à l'augmentation de l'énergie des espèces (décalage de h_c , formation de facettes, diminution ou augmentation de la rugosité) les structures obtenues à fortes énergies sont irréalistes. Cette approche est donc loin d'être optimisée car lors de l'arrivée d'un atome, la première étape du kMC est de comparer l'énergie de la particule à celle de l'énergie seuil de déplacement. En fonction de cette comparaison, certains mécanismes de dépôt d'énergie sont inhibés. Ainsi, fixer l'énergie biaise les simulations en "forçant" le système à choisir quel type de mécanisme de dépôt d'énergie est probable. Pour simuler l'impact de l'énergie sur les morphologies des films il serait donc plus judicieux d'utiliser un flux avec une distribution énergétique des particules similaire à celle obtenue par SIMTRA

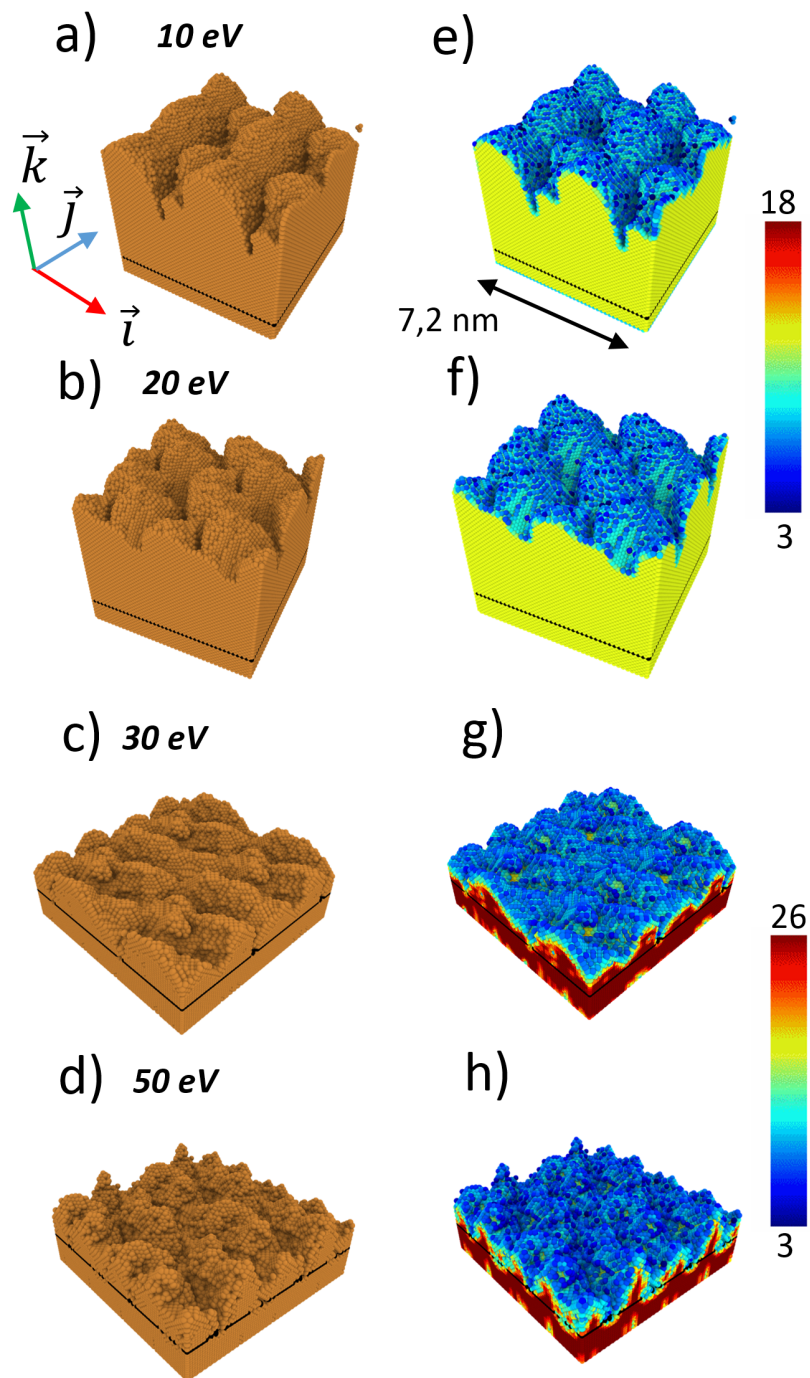


Figure. IV.23 – Morphologie de croissance de films de Cu ($h_f = 20$ ML (soit 3,6 nm)) obtenue par simulation kMC à $T = 300$ K et $R = 1\,000$ ML/s. L'énergie des espèces incidentes a été fixée à 10, 20, 30 et 50 eV pour les images a)/e) , b)/f) , c)/g) et d)/h) , respectivement. Les atomes marrons correspondent aux atomes de Cu, ceux en noirs symbolisent le plan de la surface initiale sur les images. Les couleurs associées aux atomes des images e) , f) , g) et h) correspondent à leur coordination telle qu'indiqué sur l'échelle de couleur située à droite des images. Pour une meilleure visualisation, la boîte de simulation initiale (20×20 ML² (soit $3,6 \times 3,6$ nm²)) a été dupliquée une fois dans la direction \vec{i} et \vec{j} .

IV.4 Influence du dépôt d'énergie : corrélation microstructure et contrainte

permettant d'avoir des particules d'énergies différentes. On peut alors modifier la gamme d'énergie en ajoutant à chaque particule sélectionnée une énergie supplémentaire arbitraire (dans notre cas 10 eV).

Les films obtenus avec la distribution SIMTRA de référence et celle SIMTRA + 10 eV sont représentés pour des épaisseurs équivalentes à h_c et 20 ML (soit 3,6 nm) sur la figure IV.24. Les épaisseurs de continuité sont de 3,9 et 4,4 ML (soit 0,7 et 0,8 nm) pour la distribution SIMTRA de référence et SIMTRA + 10 eV, respectivement. Ceci est en bonne adéquation avec nos résultats expérimentaux décrits dans la partie IV.4.1 où l'augmentation de la tension de polarisation retarde l'apparition du stade de continuité. L'observation de la coordinence des atomes à cette épaisseur révèle une légère modification des morphologies de surface : il semblerait que le film déposé avec la distribution SIMTRA de référence présente une plus grande quantité d'adatoms peu coordonnés en surface. Pour $h_f = 20$ ML (soit 3,6 nm), la rugosité de surface augmente nettement avec l'énergie des particules, on observe une profondeur plus importante des sillons entre monticules pour le film déposé avec une distribution SIMTRA + 10 eV. Les simulations utilisant la distribution SIMTRA de référence mène à des films contenant 6% d'interstitiels et un taux de pulvérisation de 1,2%. L'utilisation de la distribution SIMTRA + 10 eV donne lieu à un nombre d'interstitiels et un taux de pulvérisation légèrement plus élevés 10% et à 1,4%, respectivement. Ajouter une énergie supplémentaire de 10 eV augmente donc le nombre de particules susceptibles de subir le mécanisme de pulvérisation ou de formation d'interstitiels.

Au vu des résultats kMC obtenus, il semblerait que le décalage vers les fortes épaisseurs h_c lors d'une augmentation de la tension de polarisation soit lié aux mécanismes de pulvérisation et de formation d'interstitiels. En effet, lorsque seul le mécanisme de diffusion athermique est activé (soit $E < 24$ eV), ce décalage de h_c n'est plus observé. Le mécanisme de pulvérisation peut alors jouer deux rôles bien distincts : une augmentation de la rugosité influençant les mécanismes de diffusion en surface et une diminution du nombre d'atomes réellement déposés et constituant le film. La variation du taux de pulvérisation restant relativement faible, elle ne permet pas d'expliquer à elle seule le décalage observé du stade de continuité. Le taux d'interstitiels augmentant également, l'obtention d'un film continu nécessite un plus grand nombre d'arrivée d'atomes.

De plus, le décalage observé sur les épaisseurs de continuité h_c entre les deux distributions est de l'ordre de 10%. Le taux de pulvérisation passe de 1,2 à 1,4% et le taux d'interstitiels de 6 à 10% pour la distribution SIMTRA et SIMTRA + 10 eV,

respectivement. Ainsi, ces écarts ne suffisent pas à expliquer le décalage des épaisseurs de continuité. En effet, la modification de la rugosité de surface et donc des événements de diffusion en surface est également un facteur agissant sur h_c .

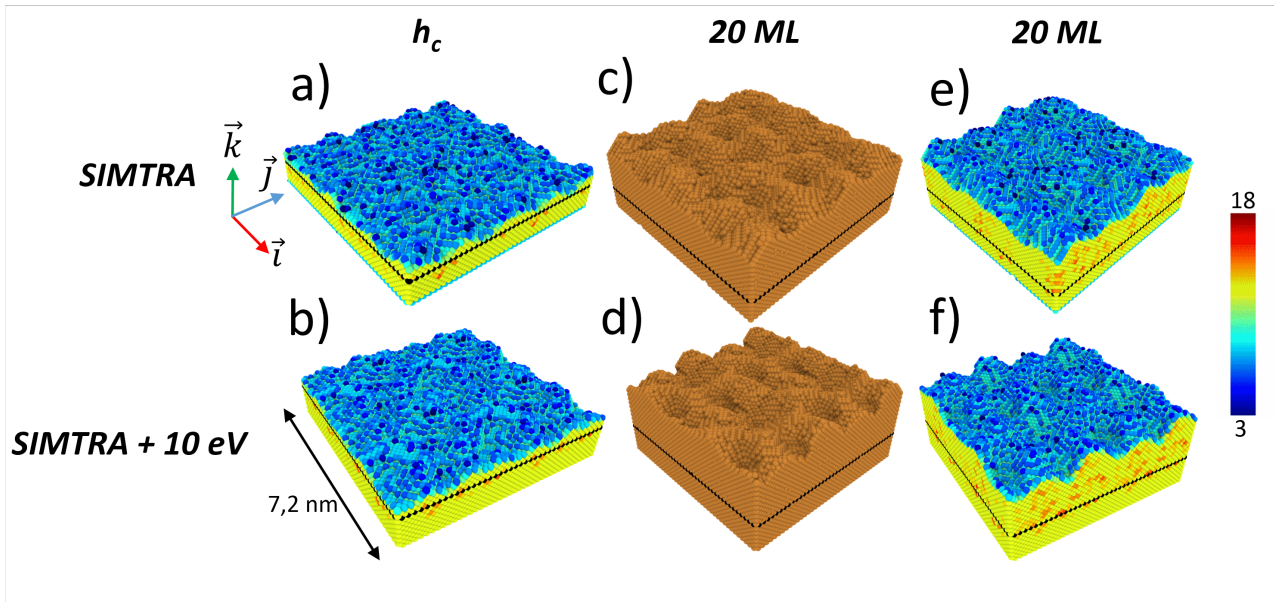


Figure. IV.24 – Morphologie de croissance de films de Cu obtenus par simulation kMC à $T = 300\text{ K}$ et $R = 1\ 000\text{ ML/s}$. L'énergie des espèces incidentes est fournie par une distribution SIMTRA de référence (a), (c) et (e)) et une distribution SIMTRA + 10 eV (b), (d) et (f)). Les atomes marrons correspondent aux atomes de Cu, ceux en noirs symbolisent le plan de la surface initiale. Les couleurs des atomes des images a), b), e) et f) correspondent à leur coordination telle qu'indiquée sur l'échelle de couleur. Deux épaisseurs de dépôt sont représentées : celles correspondantes à la continuité du film $h_c = 3,9\text{ ML}$ (soit $0,7\text{ nm}$) (a) et $h_c = 4,4\text{ ML}$ (soit $0,8\text{ nm}$) (b) ; et $h_f = 20\text{ ML}$ (soit $3,6\text{ nm}$), images (c), (d), (e) et (f). Pour une meilleure visualisation, la boîte de simulation initiale ($20 \times 20\text{ ML}^2$ (soit $3,6 \times 3,6\text{ nm}^2$)) a été dupliquée une fois dans la direction \vec{i} et \vec{j} .

L'évolution de la rugosité de surface semble être reliée à deux facteurs : le phénomène de pulvérisation et la diffusion longue distance des atomes à leur arrivée. En effet, les films simulés à $E > E_d$ présentent une augmentation de la rugosité avec l'augmentation de l'énergie. *A contrario*, la diffusion athermique permet de diminuer les rugosités de surface et de développer des facettes (111) en surface comme attendu expérimentalement pour des systèmes à l'équilibre thermodynamique.

Ainsi, l'effet antagoniste de la diffusion athermique et de la pulvérisation sur la rugosité rend complexe la compréhension des morphologies de surface en fonction de l'énergie déposée. Tant que la pulvérisation est un mécanisme inhibé ou très peu activé ($E < E_d$), une augmentation de l'énergie diminue la rugosité de surface et permet le

IV.4 Influence du dépôt d'énergie : corrélation microstructure et contrainte

développement des facettes. Cependant, pour $E > E_d$, la pulvérisation ne peut plus être négligée et contribue à une augmentation de la rugosité, la prédiction des morphologies devient alors complexe.

Résumé

- Influence de la cinétique sur la microstructure et la contrainte des films de Cu
- Cinétique de la croissance du Cu modulée par la vitesse et l'énergie des espèces
 - Effet de la vitesse de dépôt, pour des particules incidentes thermalisées :
 - Conservation de la croissance 3D du Cu quelle que soit la vitesse
 - Pour $R > 0,07 \text{ nm/s}$
 - Aucune influence notable sur la dynamique des premiers stades de croissance
 - Amélioration et augmentation de la texture (111) des films avec l'augmentation de R
 - Résultat kMC : augmentation de la taille des grains et diminution de la rugosité de surface
 - Stade stationnaire : prépondérance du mécanisme de diffusion dans les joints de grains, augmentation de la contrainte avec celle de R
 - Pour $R \leq 0,07 \text{ nm/s}$
 - Hypothèse : contamination des films en cours de croissance
 - Basculement de σ_i de compression à tension dans le stade post-continuité
 - Interdépendance des mécanismes de croissance post-continuité : croissance de grains, diffusion d'adatoms dans les joints de grains
 - Effet de l'énergie des espèces, utilisation du HiPIMS et d'une tension de polarisation ($-160 \text{ V} < \text{bias} < 0 \text{ V}$) :
 - Conservation du comportement C-T-C de la contrainte
 - Bias $< 130 \text{ V}$
 - Conservation d'une croissance 3D
 - Une augmentation de la tension de polarisation augmente h_c
 - Post-continuité : diminution de la contrainte de compression
 - Amélioration de la texture (111) de 0 à -60 V, puis dégradation drastique de la qualité cristalline à -100 V
 - Hypothèse : prépondérance du mécanisme de recristallisation

IV.4 Influence du dépôt d'énergie : corrélation microstructure et contrainte

- Bias ≥ 130 V
 - Croissance en épitaxie du Cu sur Si, Cu[100](001)//Si[110](001)
 - Texture (002) du Cu
 - Augmentation de la contrainte en compression avec l'augmentation du bias
 - Prépondérance de la formation de défauts et de microdéformations
- Résultats kMC :
 - Effet antagoniste de la pulvérisation et de la diffusion athermique sur les premiers stades de croissance
 - Retard des premiers stades de croissance avec l'augmentation de l'énergie

Chapitre V

Effet d'alliage et d'interface : contrôler les
morphologies de croissance

Sommaire

V.1	Mise en évidence de l'influence de la nature du substrat : exemple du Cu	174
V.2	Nature de la sous couche et contrôle des premiers stades de croissance : étude comparative Cu et Ag.	176
V.2.1	Objectifs de l'étude	176
V.2.2	Caractérisation microstructurale <i>ex situ</i> des films d'Ag et de Cu	177
V.2.3	Premiers stades de croissance des systèmes Cu/ <i>a</i> -Ge et Ag/ <i>a</i> -Ge, comparaison aux systèmes Cu/SiO _{<i>x</i>} et Ag/SiO _{<i>x</i>}	182
V.2.3.1	Caractérisation STEM et suivi <i>in situ</i>	182
V.2.3.2	Discussion des résultats sur les premiers stades de croissance	191
V.2.4	Effet d'interface et régime post-continuité	197
V.2.5	Conclusions	199
V.3	Effet d'alliage dans le système Cu_{1-<i>x</i>}Ge_{<i>x</i>}, des premiers stades de croissance à la microstructure	200
V.3.1	Procédure de croissance	200
V.3.2	Caractérisation <i>in situ</i> et <i>ex situ</i> de la croissance de films Cu _{1-<i>x</i>} Ge _{<i>x</i>}	200
V.3.3	Discussion générale	207
V.3.3.1	Influence de la quantité de Ge sur la microstructure des films	207
V.3.3.2	Influence de la quantité de Ge sur la contrainte des films	208

Les études précédentes ont largement montré que le dépôt des matériaux de forte mobilité sur des substrats ou couches inertes chimiquement et amorphes présente une croissance de type VW accompagnée d'un comportement C-T-C en contrainte. L'enjeu majeur des études de croissance est de piloter, moduler avec précision les différentes caractéristiques de ces films : texture, taille de grains, rugosité, défauts, *etc.* En découle un contrôle des propriétés physiques telles que la résistivité, les réponses optiques, la tenue mécanique, *etc.* La cinétique de croissance a été largement discutée dans ce manuscrit ainsi que sa corrélation avec les propriétés microstructurales des films. Piloter la cinétique permet donc d'obtenir des films minces aux propriétés physiques contrôlées. La pulvérisation magnétron possède une grande gamme de paramètres de dépôt : pression, vitesse de dépôt, énergie des espèces, température, *etc.* Cela offre une grande possibilité combinatoire entre les différents paramètres, permettant d'obtenir des films minces aux propriétés variées. Cependant, l'interdépendance des différents paramètres peut parfois rendre difficile la détermination du bon jeu de paramètres à utiliser pour obtenir une propriété physique désirée.

Jusqu'ici, les études reportées dans ce manuscrit ont été réalisées sur substrat de SiO_x ou de $a\text{-C}$, qui sont des substrats chimiquement inertes avec l'ensemble des métaux déposés : faible interaction (faible mouillabilité), absence de ségrégation et réactivité interfaciale favorisant une croissance 3D. En outre, l'oxyde natif de Si ainsi que le $a\text{-C}$, sont amorphes, évitant ainsi le développement d'une croissance en épitaxie.

Une nouvelle voie de manipulation de la morphologie de croissance des films minces est étudiée ces dernières années via l'utilisation d'éléments surfactants ou possédant une réactivité chimique particulière avec l'élément principal à déposer [78,81,82]. L'utilisation de cet élément additif peut se faire de différentes façons, soit en réalisant une sous-couche préalablement au dépôt métallique, soit en co-déposant l'élément additif et l'élément métallique. Des applications de ces films minces existent dans différents domaines tels que la photonique et l'opto-électronique, un des objectifs étant généralement la réalisation de couches ultra-minces, ultra lisses et continues [210–212].

Après avoir mis en évidence l'adéquation du Cu pour cette nouvelle voie de contrôle, ce chapitre développera la possibilité de moduler la dynamique de croissance et les propriétés finales des films minces grâce à l'utilisation d'un élément connu pour sa réactivité chimique avec le Cu [213–216] et ses qualités surfactantes : le germanium (Ge). L'utilisation du Ge se fera par dépôt d'une sous-couche et par co-dépôt avec le Cu. Ces résultats seront comparés aux systèmes Ag/SiO_x et $\text{Ag}/a\text{-Ge}$, l'Ag ne possédant pas d'affinité chimique

particulière avec le Ge.

V.1 Mise en évidence de l'influence de la nature du substrat : exemple du Cu

Une étude préliminaire de la croissance de films minces de Cu sur différentes sous-couches a été réalisée. Les paramètres de dépôt pour la couche de Cu sont : $P = 0,3 \text{ Pa}$, $R = 0,07 \text{ nm/s}$, à température ambiante et le substrat est relié à la masse. Les différentes sous-couches, $a\text{-C}$, $a\text{-Si}$, $a\text{-Ge}$, $a\text{-SiN}_x$ ($a\text{-X}$ permet de préciser la nature amorphe de la sous-couche), sont réalisées juste avant la croissance du Cu dans le bâti PUMA avec les paramètres reportés dans le tableau V.1.

Nature	Puissance cible (W)	Vitesse de dépôt (nm/s)	Pression (Pa)	Gaz utilisé	Épaisseur déposée (nm)
$a\text{-C}$	150 DC	0,01	0,2	Ar	10
$a\text{-Si}$	50 RF	0,02	0,3	Ar	10
$a\text{-Ge}$	50 RF	0,06	0,3	Ar	9
$a\text{-SiN}_x$	176 DC	0,03	0,3	Ar + 0,3 sccm N_2	12

Tableau V.1 – Paramètres de dépôt utilisés pour la croissance des différentes sous-couches.

La figure V.1.a. montre l'évolution de la force par unité de longueur développée pendant le dépôt de Cu sur ces différentes sous-couches. Si les films de Cu déposés sur $a\text{-SiO}_x$, $a\text{-C}$, $a\text{-SiN}_x$ développent le même comportement C-T-C en contrainte (avec un pic de tension situé entre 7,5 et 9 nm), le comportement obtenu sur $a\text{-Si}$ et $a\text{-Ge}$ est très différent. Dès le début de la croissance, pour moins de 1 nm de Cu déposé, la contrainte transite instantanément en tension, même si l'amplitude reste faible, contrairement à ce qui est observé habituellement. Ce saut de contrainte est suivi d'un basculement de la contrainte en compression¹. Puis, un pic de tension est observé pour le dépôt sur $a\text{-Si}$ et $a\text{-Ge}$ ($h_{a\text{-Si}} = 11,8 \text{ nm}$ et $h_{a\text{-Ge}} = 12,7 \text{ nm}$). Ce pic est extrêmement large et très différent des pics de tension habituellement observés. Le Cu ne présente donc plus la séquence C-T-C attestant de l'absence de croissance 3D sur les sous-couches $a\text{-Si}$ et $a\text{-Ge}$. De plus, les mesures SDRS obtenues pour une épaisseur de Cu de 1,5 nm (figure V.1.c.) ne présentent pas de résonance plasmon par opposition au signal observé sur SiO_x . Ces observations indiquent également l'absence d'îlots de Cu en surface des sous-couches $a\text{-Si}$ et $a\text{-Ge}$. Enfin, les mesures de résistivité électrique présentent un comportement similaire sur $a\text{-Si}$ et $a\text{-Ge}$.

1. Dans le cas de la croissance sur $a\text{-Ge}$, ce retour en compression se fait en deux temps, on peut observer un changement de la contrainte instantanée.

V.1 Mise en évidence de l'influence de la nature du substrat : exemple du Cu

Une première chute de la résistivité est observée pour $h_f < 1$ nm, chute qui est suivie d'un plateau. Une deuxième chute de résistivité est observée ultérieurement dans le cas de *a*-Si, rejoignant l'évolution observée sur SiO_x , ce qui n'est pas le cas pour le *a*-Ge (figure V.1.b.).

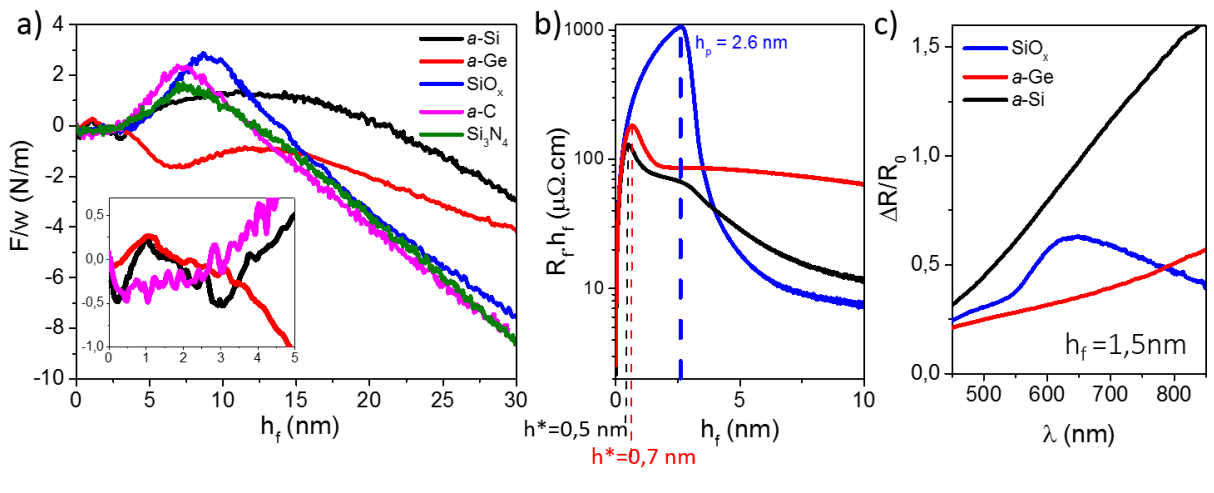


Figure. V.1 – Évolutions de a) F/w (l'insert en a) montre un agrandissement du signal MOSS pour $h_f \leq 5$ nm sur *a*-Si et *a*-Ge), b) résistivité en fonction de l'épaisseur déposée de Cu sur différentes sous-couches à 0,3 Pa, 0,07 nm/s et température ambiante. c) Signal SDRS à $h_f = 1,5$ nm. Noter que la référence de réflectivité est prise sur la sous-couche et non sur SiO_x .

L'absence de résonance plasmon de surface, comme l'absence d'un comportement C-T-C en contrainte attestent d'un changement du mode de croissance du Cu lorsque la nature chimique de la sous-couche est modifiée. Une forte réactivité chimique entre le Cu et le Si ou Ge pourrait expliquer l'absence d'une croissance 3D et l'évolution complexe de la résistivité. Plusieurs hypothèses peuvent être formulées : La première chute de résistivité serait-elle associée à la formation d'un alliage interfacial ? La deuxième chute traduirait-elle la formation d'un film continu au dessus de cet alliage ?

Si le Cu semble être un excellent candidat pour ajuster ses propriétés grâce à des éléments additifs, la dynamique de croissance n'est pas clairement établie. Par la suite, nous nous concentrerons sur un seul élément additif, le Ge, utilisé sous forme de sous couche ou introduit lors d'un co-dépôt, dans le but de mieux comprendre son influence sur la croissance d'un métal de forte mobilité, depuis les premiers stades jusqu'aux propriétés microstructurales.

V.2 Nature de la sous couche et contrôle des premiers stades de croissance : étude comparative Cu et Ag.

V.2.1 Objectifs de l'étude

La partie précédente a mis en exergue l'importance de la nature de la surface sur laquelle le métal est déposé.

Film	Puissance cible (W)	R (nm/s)	h_f (nm)	Sous-couche	Couche protectrice	Caractérisation
Cu	30	0,06	94	SiO _x	–	Suivi <i>in situ</i>
Cu	30	0,06	150	SiO _x	–	DRX, XRR
Cu	30	0,07	70	<i>a</i> -Ge	–	Suivi <i>in situ</i> , XRR, DRX
Cu	30	0,07	1,2,4,6,8,30	<i>a</i> -Ge	<i>a</i> -C	STEM
Cu	30	0,07	1,2,4,6,8,30	<i>a</i> -C	<i>a</i> -C	STEM
Ag	9	0,08	70	<i>a</i> -Ge	–	Suivi <i>in situ</i> , XRR, DRX
Ag	9	0,08	70	SiO _x	–	Suivi <i>in situ</i> , XRR, DRX
Ag	9	0,08	1,2,5,9,16	<i>a</i> -C	<i>a</i> -C	STEM
Ag	9	0,08	1,2,5,9,16	<i>a</i> -Ge	<i>a</i> -C	STEM

Tableau V.2 – Paramètres de dépôt utilisés pour l'ensemble des films étudiés dans ce chapitre, la pression est fixée à 0,3 Pa. Suivi *in situ* : MOSS, SDRS et résistivité.

L'ensemble des conditions de dépôt utilisées pour cette étude est reporté dans le tableau V.2. Nous nous concentrerons sur une surface dite neutre, le SiO_x, précédemment utilisée et sur une sous couche de *a*-Ge amorphe. Les deux métaux étudiés seront le Cu, de réactivité chimique forte avec le Ge, et l'Ag ne développant pas de réactivité chimique particulière avec le Ge, comme l'attestent leurs diagrammes de phase respectifs [216,217]. Dans le cas du Cu, il sera donc possible d'appréhender comment la réactivité chimique aux interfaces peut piloter les propriétés du film, depuis le stade de nucléation jusqu'à la microstructure finale. Pour le système Ag/*a*-Ge, l'effet de l'énergie de diffusion en surface et l'effet surfactant de la sous-couche seront mis en avant. L'étude sera divisée en

V.2 Nature de la sous couche et contrôle des premiers stades de croissance : étude comparative Cu et Ag.

trois parties, une première partie sera consacrée à la caractérisation microstructurale de films relativement épais ($h_f \sim 70$ nm), une deuxième centrée sur les premiers stades de croissance ($h_f < 30$ nm) et une troisième partie fera état du bilan de contrainte développé par les films à plus fortes épaisseurs ($h_f \sim 40$ -100 nm).

V.2.2 Caractérisation microstructurale *ex situ* des films d'Ag et de Cu

La figure V.2 montre les mesures XRR et leur ajustement pour les films d'Ag et de Cu déposés sur *a*-Ge. Les paramètres utilisés pour l'ajustement dans le logiciel Analyze © sont placés dans le tableau V.3 pour le Cu et dans le tableau V.4 pour l'Ag.

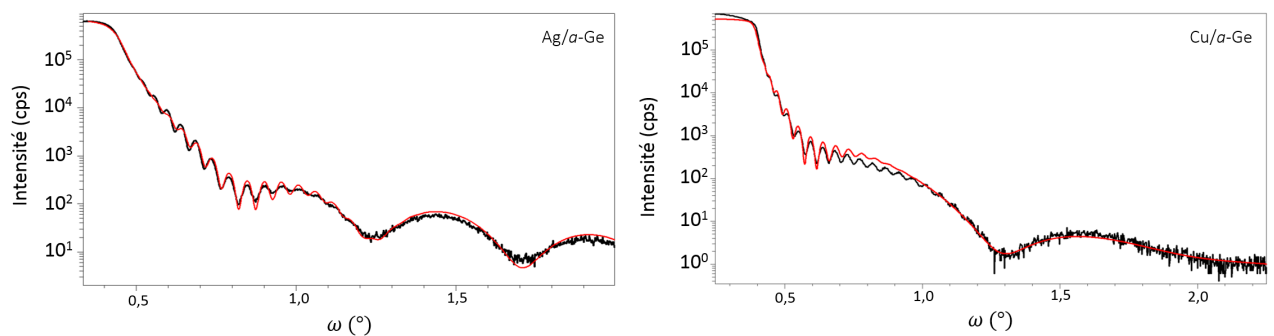


Figure. V.2 – Mesures de réflectivité des rayons X sur des films d'Ag et de Cu déposés sur *a*-Ge. Les courbes noires correspondent aux données expérimentales et les courbes rouges aux meilleurs ajustements selon le formalisme optique de Parratt [147]. Les paramètres d'ajustement sont reportés dans les tableaux V.3 et V.4.

Les mesures XRR font apparaître la présence de franges de Kiessig dues aux interférences constructives des photons X aux interfaces air/film et film/substrat; la périodicité de ces franges est inversement proportionnelle à l'épaisseur des films. De plus, une modulation de plus faible fréquence est observée sur le signal due à la présence de la sous-couche de *a*-Ge (de faible épaisseur). Les densités obtenues pour les différentes couches (voir tableau V.3 et V.4) par ajustement des spectres sont proches des valeurs référencées pour les matériaux massifs ($\rho_{Ge} = 5,32 \text{ g.cm}^{-3}$; $\rho_{Cu} = 8,96 \text{ g.cm}^{-3}$; $\rho_{Ag} = 10,50 \text{ g.cm}^{-3}$ [218]). Ainsi, les films élaborés par pulvérisation magnétron sur *a*-Ge peuvent être considérés comme des films denses.

Pour le film d'Ag, les épaisseurs trouvées par ajustement sont $h_{Ge} = 9,1$ nm pour la sous-couche *a*-Ge et de $h_{Ag} = 71$ nm pour le film d'Ag en accord avec les valeurs

Chapitre V. Effet d'alliage et d'interface : contrôler les morphologies de croissance

nominales (voir tableau V.4). En revanche, les épaisseurs obtenues pour la croissance de Cu sur *a*-Ge sont : $h_{Ge} = 5,3$ nm et $h_{Cu} = 76$ nm (voir tableau V.3). L'épaisseur de Ge est bien plus faible et celle de Cu plus importante que les valeurs nominales déposées, on rappelle que ces valeurs nominales sont de 9 nm pour *a*-Ge et 70 nm pour Cu.

Film	Densité (g.cm ⁻³)	Rugosité (nm)	Épaisseur (nm)
Cu	8,6 (9,0)	2,7 (2,1)	75,6 (93,6)
<i>a</i> -Ge	5,3 (-)	0,9 (-)	5,3 (-)
SiO _{<i>x</i>}	2,6 (3,2)	0,5 (0)	2,0 (1,8)
Si	2,3	0,1	-

Tableau V.3 – Paramètres utilisés pour l'ajustement de la courbe de réflectivité du système Cu/*a*-Ge. Les valeurs obtenues pour le système Cu/SiO_{*x*} sont rappelées entre parenthèses. On précise que les temps de dépôt du Cu étaient différents pour les deux systèmes, soit $t(\text{Cu/SiO}_x) = 1523$ s et $t(\text{Cu}/a\text{-Ge}) = 923$ s.

Film	Densité (g.cm ⁻³)	Rugosité (nm)	Épaisseur (nm)
Ag	10,6 (10,7)	1,9 (2,1)	70,7 (70,0)
<i>a</i> -Ge	5,0 (-)	3,0 (-)	9,1 (-)
SiO _{<i>x</i>}	2,2 (3,5)	0 (0)	2,1 (1,2)
Si	2,3	0,1	-

Tableau V.4 – Paramètres utilisés pour l'ajustement de la courbe de réflectivité du système Ag/*a*-Ge. Les valeurs obtenues pour le système Ag/SiO_{*x*} sont indiquées entre parenthèses.

De cette observation, la question d'une réactivité d'interface entre le Cu et le *a*-Ge se pose alors. En effet, la formation d'un alliage d'interface Cu_{1-*x*}Ge_{*x*} consommant une partie du *a*-Ge et augmentant artificiellement l'épaisseur de Cu expliquerait les épaisseurs surprenantes des couches déterminées en XRR.

La figure V.3 montre des micrographies STEM-ADF des échantillons Ag/*a*-Ge, Ag/*a*-C pour $h_f = 16$ nm et Cu/*a*-Ge, Cu/*a*-C pour $h_f = 30$ nm². Le mode STEM-ADF nous permet de mettre en évidence des contrastes liés à la diffraction des domaines cohérents du film.

Dans le cas de dépôt sur *a*-C, les films métalliques, Cu et Ag, présentent une forte hétérogénéité de la taille des domaines cohérents. Les plus petits grains font à peine une dizaine de nanomètres tandis que les plus grands s'étendent jusqu'à 50 nm pour l'Ag et 150 nm pour le Cu. De plus, une grande quantité de défauts est observée, des contrastes

2. Épaisseurs permettant d'observer un film continu.

V.2 Nature de la sous couche et contrôle des premiers stades de croissance : étude comparative Cu et Ag.

caractéristiques dus à la présence de macles sont visibles sur l'ensemble des images.

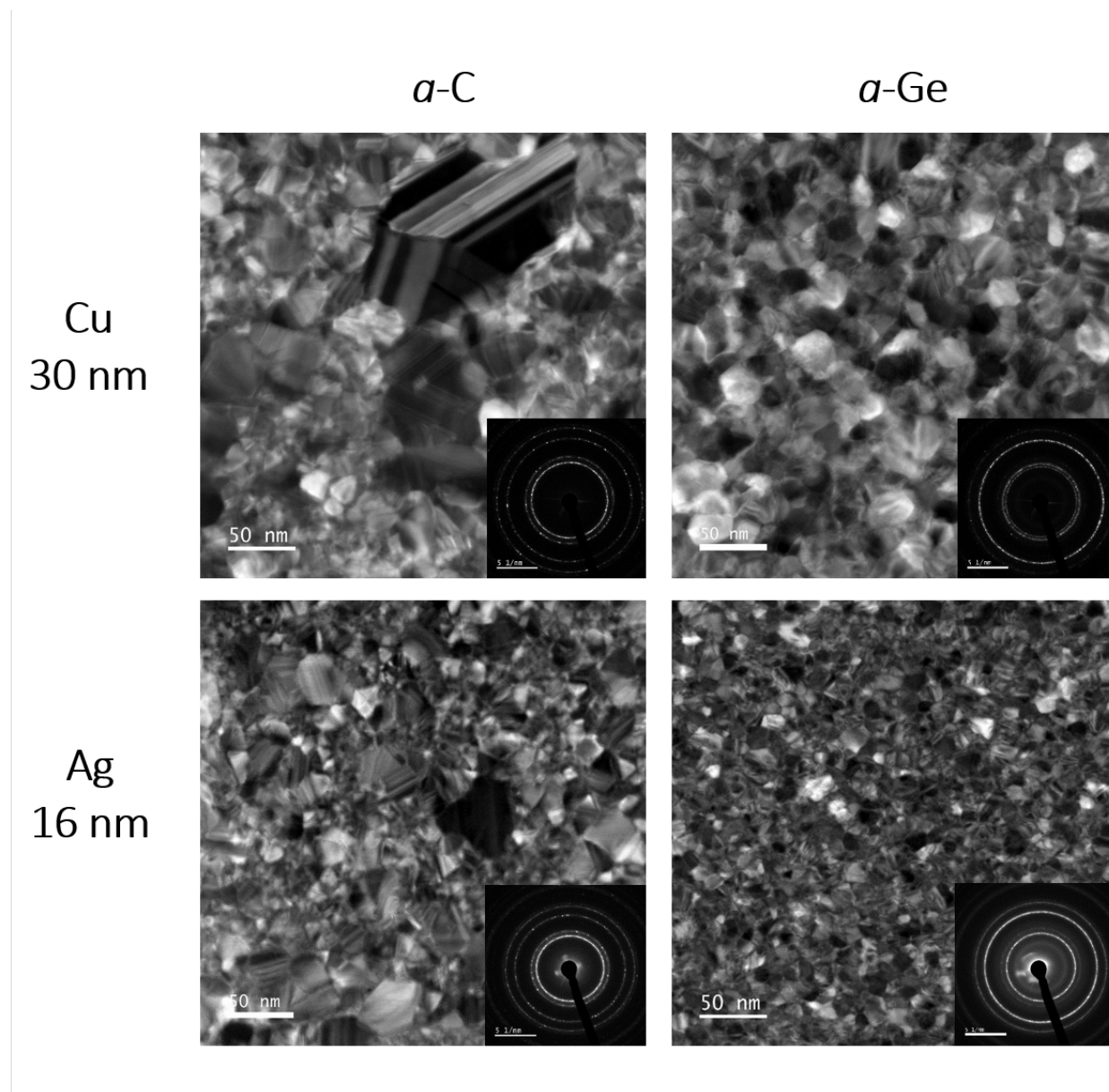


Figure. V.3 – Micrographies STEM-ADF et SAED associés (en insert) pour des films de 16 nm d'Ag et de 30 nm de Cu déposés sur *a-C* et *a-Ge*.

Les films sur *a-Ge* présentent une meilleure homogénéité en taille des domaines cohérents (entre 20 et 30 nm pour le Cu et entre 10 et 20 nm pour l'Ag) et la présence de macles se fait plus rare. On note que l'épaisseur déposée de métal n'étant pas la même pour Ag et Cu, nous ne comparerons pas entre eux la taille des domaines cohérents.

Les diffractogrammes des films de Cu et d'Ag déposés sur SiO_x (figure V.4 et V.5) présentent deux pics associés à la diffraction des plans (111) et (200). Comme évoqué dans

le chapitre IV, partie IV.3.2, des diffractogrammes réalisés à plus grands angles montrent l'existence des orientations (220) et (311). Le ratio d'intensité des pics I_{111}/I_{200} étant supérieur à celui obtenu sur une poudre avec des grains d'orientation cristallographique aléatoire, les films développent une texture majoritairement (111), texture attendue dans le cas de croissance de matériaux CFC. La mosaïcité des films Cu/SiO_x est de 10° et de 17° pour Ag/SiO_x, valeurs typiquement obtenues sur les films polycristallins déposés par pulvérisation magnétron.

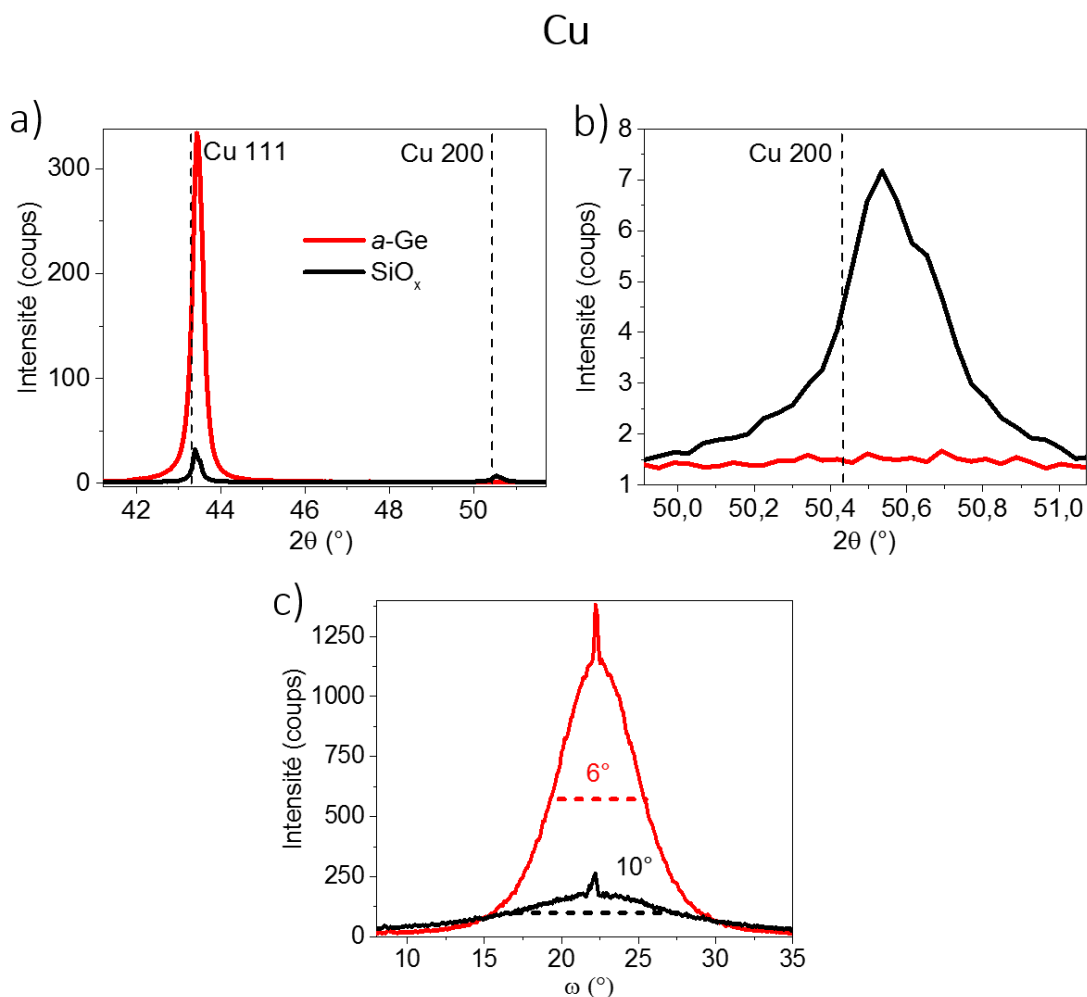


Figure. V.4 – a) et b) Diffractogrammes $\omega - 2\theta$ (avec $\omega = \theta - 0,5$) des films de Cu ($h_f(\text{Cu}/a\text{-Ge}) = 76$ nm et $h_f(\text{Cu}/\text{SiO}_x) = 150$ nm). c) “Rocking curve” autour du pic de diffraction associé aux plans (111). Le pic étroit visible en position symétrique (sommet de la “rocking curve”) est un artefact expérimental et ne doit pas être pris en compte.

Dans le cas de dépôt sur *a*-Ge, le même constat est fait sur les deux métaux, l'intensité du pic de diffraction des plans (111) augmente de façon significative tandis

V.2 Nature de la sous couche et contrôle des premiers stades de croissance : étude comparative Cu et Ag.

que le pic associé à la diffraction des plans (200) parallèles à la surface disparaît. Ainsi, une amélioration significative de la texture (111) est obtenue pour les films déposés sur *a*-Ge. De plus, la mosaïcité de ces plans est affinée jusqu'à 6° pour le Cu et 5° pour l'Ag.

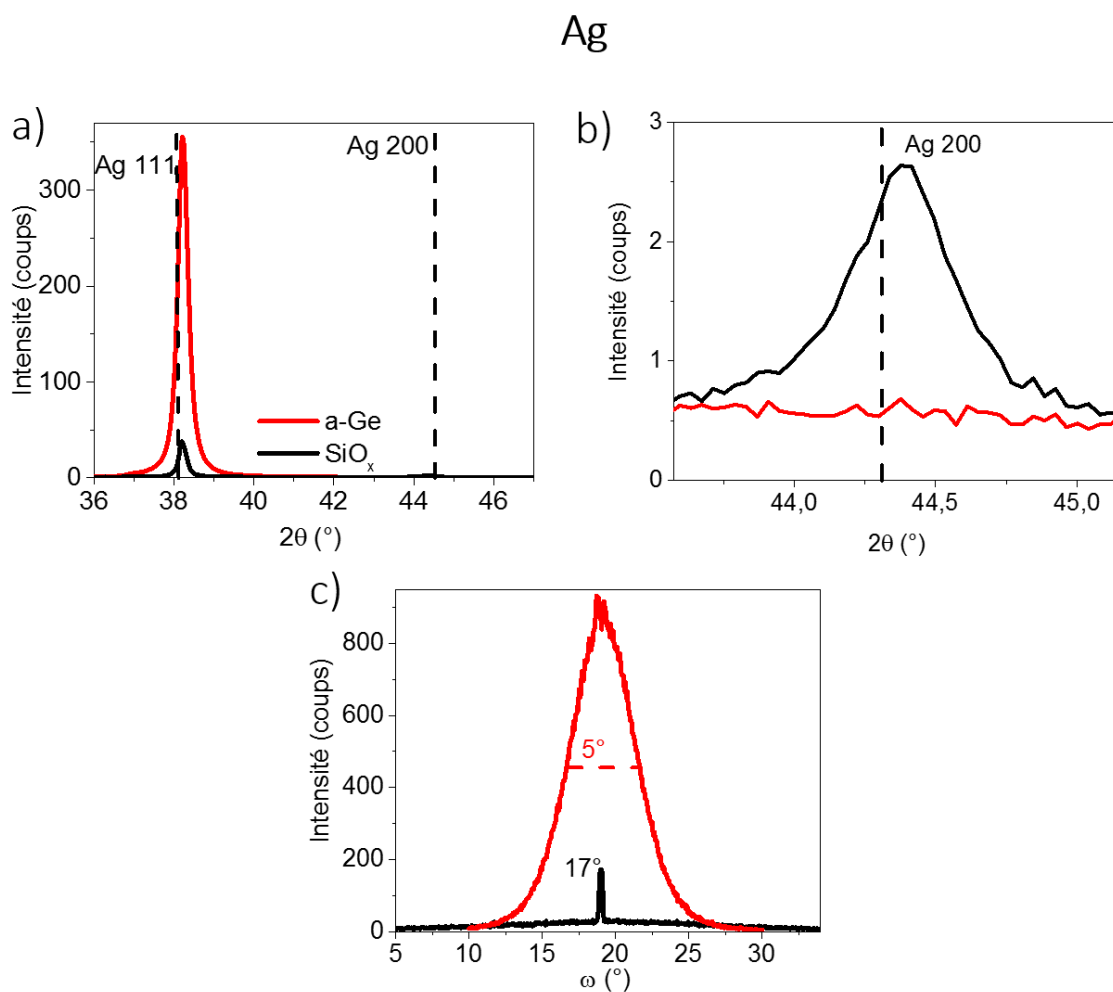


Figure. V.5 – a) et b) Diffractogrammes $\omega - 2\theta$ (avec $\omega = \theta - 0,5$) des films de Ag d'épaisseur $h_f \sim 70$ nm. c) "Rocking curves" autour du pic associé aux plans (111). Le pic étroit visible en position symétrique (sommet de la "rocking curve") est un artefact expérimental et ne doit pas être pris en compte.

En conclusion de cette partie, nous avons pu observer que la présence d'une sous-couche d'*a*-Ge modifie drastiquement les propriétés microstructurales des films de Cu et d'Ag. La texture des films est largement améliorée et la taille des grains semble gagner en homogénéité. Les conséquences microstructurales sont identiques dans le cas du Cu et de l'Ag, cependant les données XRR semblent révéler une réaction chimique à l'interface uniquement pour le cas du dépôt de Cu. Afin de déterminer les mécanismes élémentaires

responsables de ces modifications, un suivi *in situ* de la croissance de ces films fait l'objet des paragraphes suivants.

V.2.3 Premiers stades de croissance des systèmes Cu/*a*-Ge et Ag/*a*-Ge, comparaison aux systèmes Cu/SiO_x et Ag/SiO_x

V.2.3.1 Caractérisation STEM et suivi *in situ*

Les micrographies STEM-HAADF (figure V.6) montrent les premiers stades de croissance des films étudiés. On rappelle que les études STEM sur sous-couche *a*-C sont représentatives des dépôts sur SiO_x. On notera que pour les deux éléments Cu et Ag déposés sur *a*-C, le stade de continuité est décalé de $\sim 1-2$ nm vers les plus faibles épaisseurs en comparaison à une croissance réalisée sur SiO_x.

Pour $h_f = 1$ nm, on observe pour les deux éléments la formation de nanoparticules isolées pour une croissance sur *a*-C. En effet, $h_f = 1$ nm correspond, pour les deux matériaux, au tout premier stade de la croissance, la nucléation, durant laquelle des îlots se forment en surface. Pour $h_f = 2$ nm, la forme des îlots de Cu est plus allongée que celle observée pour Ag, ce qui suggère un stade de coalescence plus avancé. À 8 et 16 nm, les micrographies STEM-HAADF attestent de la formation d'un film continu pour le Cu et l'Ag respectivement, en adéquation avec les mesures MOSS et la localisation du pic de tension (figure V.8.a. et b.). On observe des contrastes inhomogènes, attestant de contrastes de diffraction résiduels, de rugosité ou d'un gradient de densité. Les épaisseurs intermédiaires entre 1 nm et la continuité, illustrent assez distinctement le phénomène de coalescence ($h_f(\text{Cu}) = 2$ nm et $h_f(\text{Ag}) = 5$ nm) ainsi que le stade de percolation pour le Cu ($h_p = 4$ nm).

Pour les films de Cu déposés sur *a*-Ge, la morphologie des films est très différente. Pour $h_f = 1$ nm on ne distingue plus d'îlots. Un contraste gris, inhomogène, mais présent sur l'ensemble de l'image est visible. La continuité du film est discutable, en effet, il est difficile d'expliquer de manière univoque les hétérogénéités de contraste en HAADF : variation de numéro atomique, densité, rugosité, épaisseur, *etc.* Pour $h_f = 2, 4$ et 8 nm, le film est continu et les contrastes observés sont liés à la rugosité de l'échantillon et/ou présence de porosité au sein du film. On note également que les renforcements d'intensité sont liés à des contrastes de diffraction.

La micrographie du film d'épaisseur 1 nm d'Ag/*a*-Ge montre la présence de nano-

V.2 Nature de la sous couche et contrôle des premiers stades de croissance : étude comparative Cu et Ag.

particules non sphériques, plus larges et plus allongées que dans le cas d'une croissance sur *a*-C. Cette image laisse penser à un stade de coalescence avancé du film. Pour $h_f = 2$ nm, le film est amplement percolé, très peu de surface de la sous-couche d'*a*-Ge reste non recouverte. Pour $h_f = 5$ et 16 nm, le film est continu, les contrastes observés peuvent être associés à de la diffraction, de la rugosité ou encore des gradients de densité.

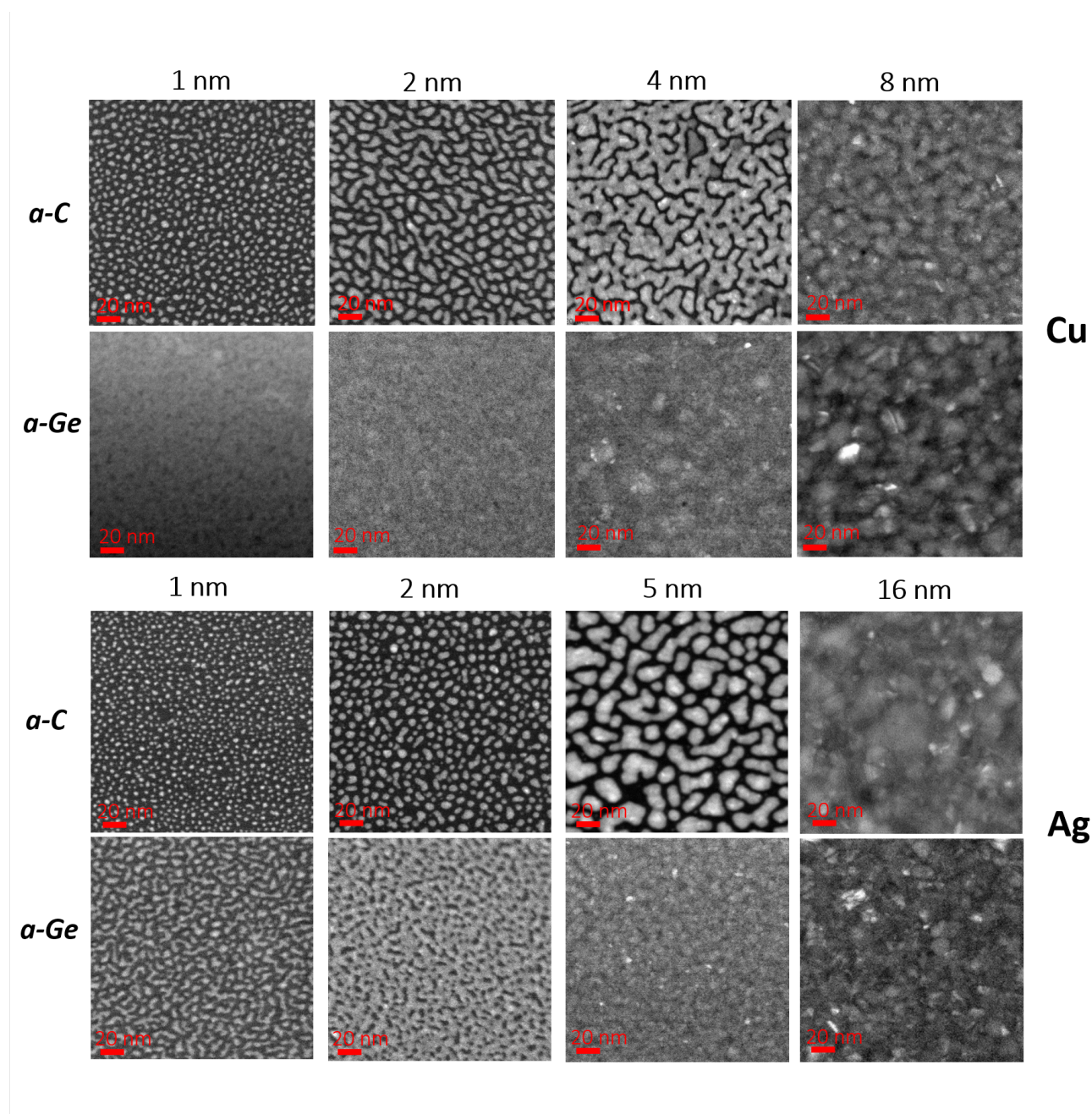


Figure. V.6 – Micrographies STEM-HAADF de films d'Ag et de Cu d'épaisseurs différentes déposés sur *a*-C et *a*-Ge.

Les SAED des films observés précédemment ont été analysés et les profils moyennés

sur l'ensemble des anneaux sont placés figure V.7. Un exemple de SAED est montré à la droite de la figure V.7 dans le cas du système Ag/*a*-Ge pour $h_f = 1$ nm. Tous les échantillons présentent une succession d'anneaux de diffraction attestant de structures polycristallines. On note également, dans le cas des films déposés sur *a*-Ge, la présence des anneaux de diffraction (pour $1/d = 3,06$ et $5,4 \text{ nm}^{-1}$) correspondant à la distance premiers et seconds voisins du Ge diamant.

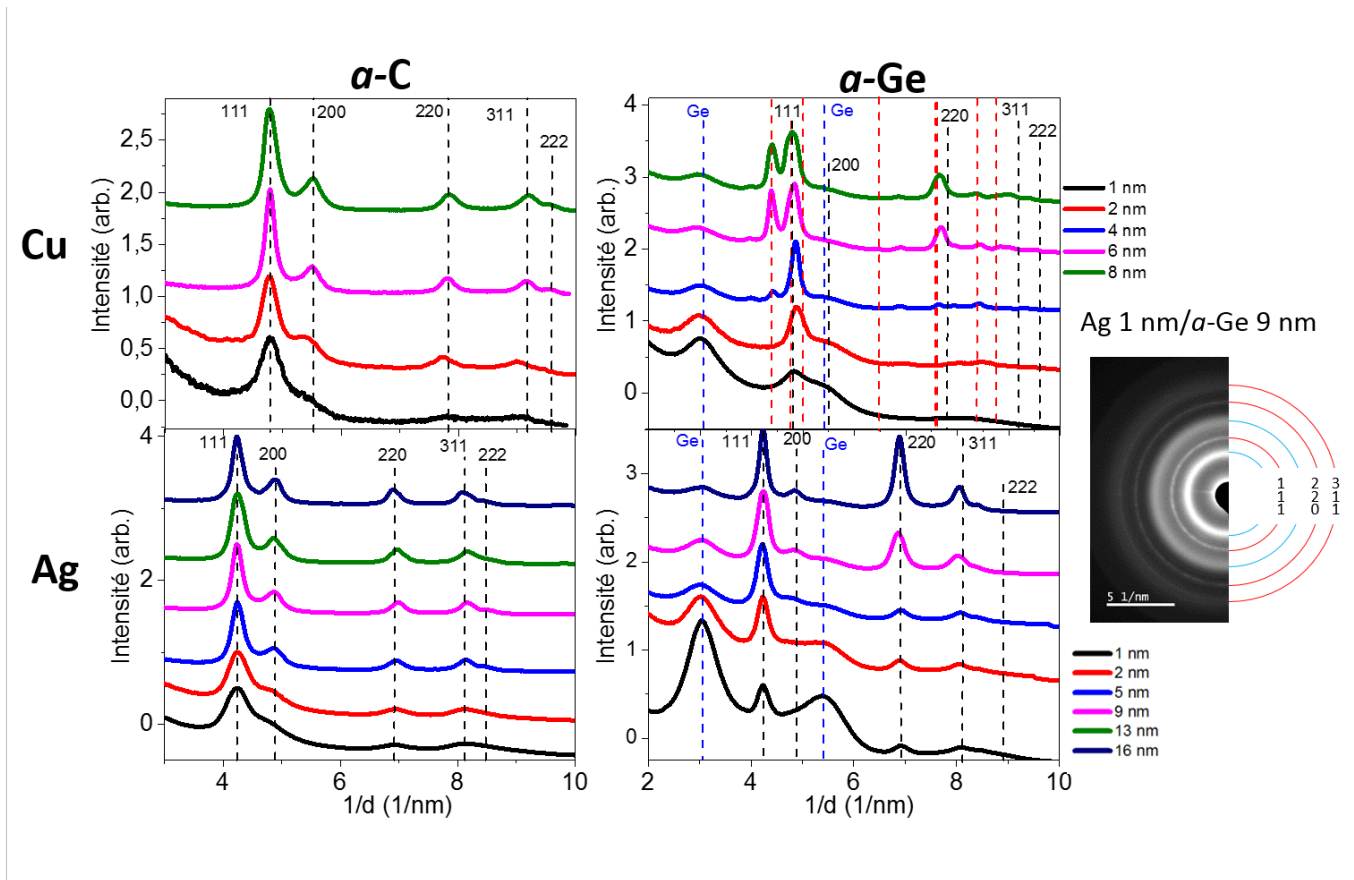


Figure. V.7 – Profils d'intensité obtenus sur les SAED pour les films d'Ag et de Cu sur *a*-C et *a*-Ge pour différentes épaisseurs déposées. Les lignes en pointillés noires, bleues et rouges correspondent aux anneaux de diffraction théoriques du Cu ou Ag (CFC), Ge (amorphe, 1^{er} et 2nd voisins), Cu₅Ge (P63/mmc), respectivement. Un exemple de SAED est présenté à la droite de l'image, correspondant à l'échantillon Ag/*a*-Ge ($h_f = 1$ nm) : les pointillés rouges (resp. bleus) correspondent aux anneaux de diffraction de l'Ag (resp. *a*-Ge, 1^{er} et 2nd voisins).

Dans le cas des films d'Ag et de Cu déposés sur *a*-C, la succession des anneaux est en accord avec une structure cubique faces centrées (CFC) sans texture significative.

La croissance du système Ag/*a*-Ge aboutit également à une structure CFC, cependant l'intensité de l'anneau 220 est augmentée pour $h_f = 16$ nm par rapport au système Ag/*a*-C. Cet anneau provenant des grains ayant pour orientation de

V.2 Nature de la sous couche et contrôle des premiers stades de croissance : étude comparative Cu et Ag.

croissance la direction [111], on en déduit un renforcement de la texture (111) pour le système Ag/*a*-Ge comparativement à Ag/*a*-C, en bon accord avec les résultats de DRX.

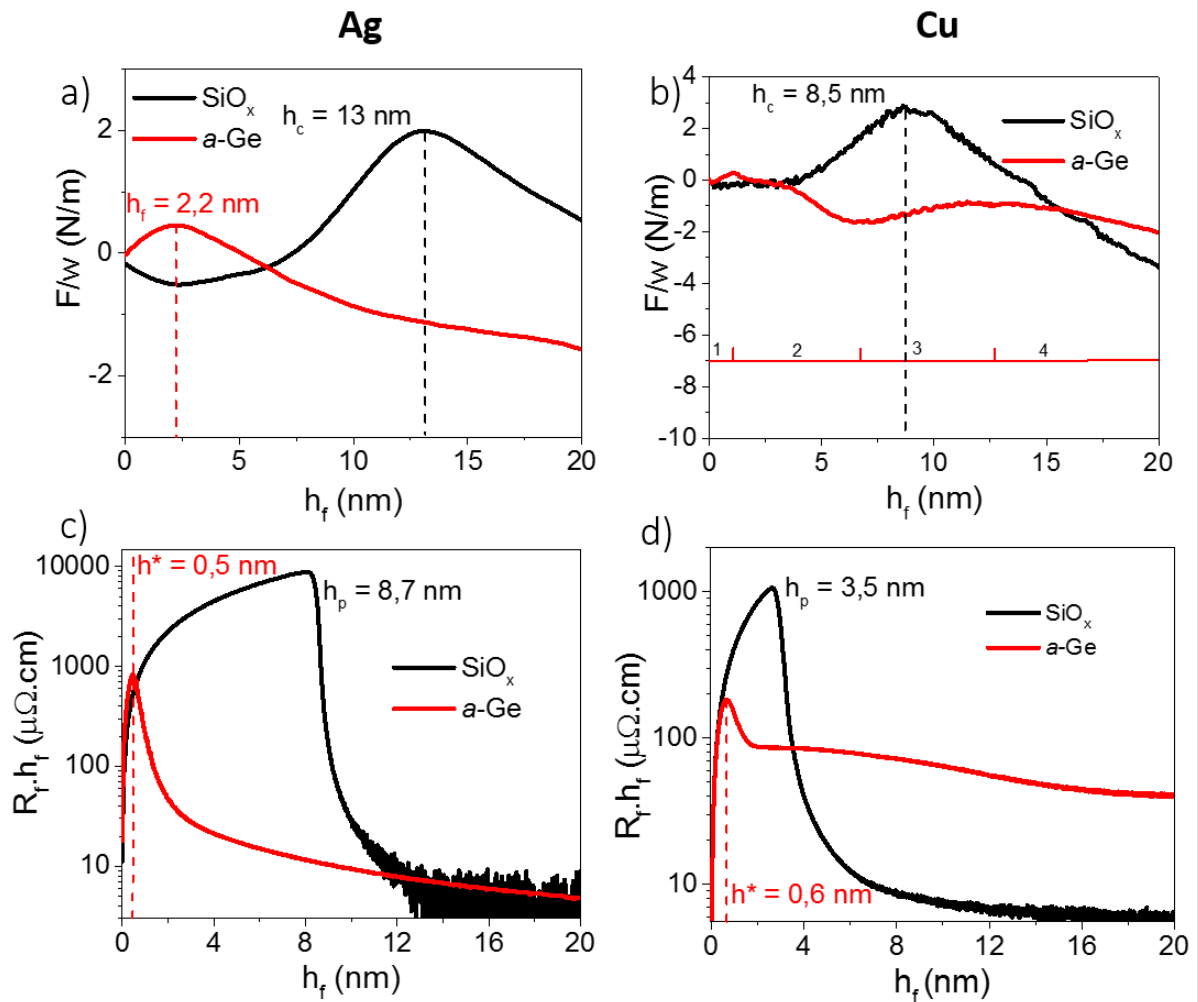


Figure. V.8 – Évolutions de F/w en fonction de l'épaisseur déposée durant la croissance d'Ag a) et de Cu b). Résistivité $R_f \cdot h_f$ en fonction de l'épaisseur déposée d'Ag c) et de Cu d). Les courbes rouges correspondent à la croissance sur *a*-Ge et les courbes noires sur SiO_x . Les 4 stades indiqués en figure V.8.b. sont détaillés dans le texte.

Cependant, dans le cas de Cu/*a*-Ge, la succession des anneaux ne correspond plus à une structure CFC. Seul l'anneau de diffraction des plans (111) reste observable³. Les autres anneaux peuvent être indexés en considérant la phase Cu_5Ge de structure P63/mmc. On note une inadéquation de la succession des anneaux avec l'alliage plus connu Cu_3Ge [219, 220]. Il est difficile de connaître la nature exacte de la phase cristalline

3. On note que la position de ce pic coïncide avec une distance interréticulaire de la structure Cu_5Ge , et qu'une double contribution à l'intensité de ce pic est envisageable.

formée de par le grand nombre d'anneaux observé, mais la formation d'un alliage à l'interface dès $h_f = 4$ nm est incontestable.

Les évolutions de la force par unité de longueur, F/w , en fonction de l'épaisseur déposée de Cu et d'Ag sur SiO_x et sur $a\text{-Ge}$ sont placées figure V.8.a. et b. Dans le cas de dépôt sur SiO_x , les deux métaux révèlent le comportement typique C-T-C déjà observé et décrit en détail dans ce manuscrit. Le pic de tension se situe à $h_c = 9$ et 13 nm pour le Cu et l'Ag, respectivement. Les figures V.8.c. et d représentent l'évolution de la résistivité *in situ* $R_f \cdot h_f$ en fonction de l'épaisseur déposée. Dans le cas de la croissance sur SiO_x , le stade de percolation prend place à $h_p = 3,5$ et 8,7 nm pour le Cu et l'Ag, respectivement.

Les évolutions de F/w et de la résistivité sont plus complexes dans le cas de la croissance sur $a\text{-Ge}$. La mesure de contrainte pour le film d'Ag révèle un comportement tension-compression (T-C). En effet, le premier stade de compression n'est plus visible, cependant un pic de tension est observé à 2,2 nm. La mesure de résistivité montre une décroissance, à $h^* = 0,5$ nm, attestant de la formation d'un chemin de conduction. La valeur finale de la résistivité est équivalente à celle du système Ag/ SiO_x , soit $4,8 \mu\Omega \cdot \text{cm}$. Cependant, la seule exploitation des mesures *in situ* ne permet pas d'identifier le mode de croissance de Ag sur $a\text{-Ge}$.

L'évolution de la force par unité de longueur, F/w , du Cu sur $a\text{-Ge}$ peut être divisée en 4 stades distincts comme indiqué sur la figure V.8.b. Le stade 1 présente une augmentation de F/w jusqu'à $0,3 \text{ N/m}$ durant le premier nanomètre déposé. Pour $h_f > 1$ nm, une diminution de F/w en deux étapes est observée, une première jusqu'à $-0,3 \text{ N/m}$ à $h_f = 3,8$ nm et une seconde partie jusqu'à $-1,6 \text{ N/m}$ à $h_f = 6,8$ nm (stade 2). Cette évolution est suivie par la formation d'un pic de force relativement large et centré à $h_f \sim 12,6$ nm (stade 3). Puis un régime de contrainte en compression s'établit (stade 4) Le produit $R_f \cdot h_f$ présente une chute brutale à 0,6 nm suivie d'un plateau autour de $85 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ jusqu'à 4,6 nm. Le signal sature aux fortes épaisseurs à une valeur de $41 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, valeur bien plus élevée que dans le cas de Ag/ $a\text{-Ge}$ et Cu/ SiO_x .

Des informations supplémentaires peuvent être obtenues à partir des propriétés optiques. Les figures V.9 et V.10 montrent l'analyse des données SDRS obtenues lors de la croissance de Ag et Cu sur SiO_x . Les résultats sont montrés pour $h_f = 2$ nm et pour une épaisseur correspondant à la continuité du film d'Ag (16 nm) et du Cu (8 nm). Chaque signal expérimental est comparé à un signal calculé, qui considère la croissance 2D d'une couche parfaitement continue.

V.2 Nature de la sous couche et contrôle des premiers stades de croissance : étude comparative Cu et Ag.

Pour 2 nm, (figure V.9.a. et V.10.a.), on observe, pour les deux métaux, un pic large qui est caractéristique d'une résonance de plasmons de surface localisés (LSPR) [136,185]. Ceci est en bon accord avec le développement d'un mode de croissance VW déjà révélé par MOSS et par la mesure de résistivité. La position, la largeur et l'amplitude de cette résonance sont déterminées par la taille, la forme, le rapport d'aspect des îlots et des indices de réfraction complexes du métal. D'autre part, le Cu présente toujours une inflexion (indiquée par une flèche rouge) autour de 540 nm caractéristique de sa transition interbande [186]. Dans les deux cas, le signal s'écarte de la réponse calculée dans les considérations d'une croissance 2D.

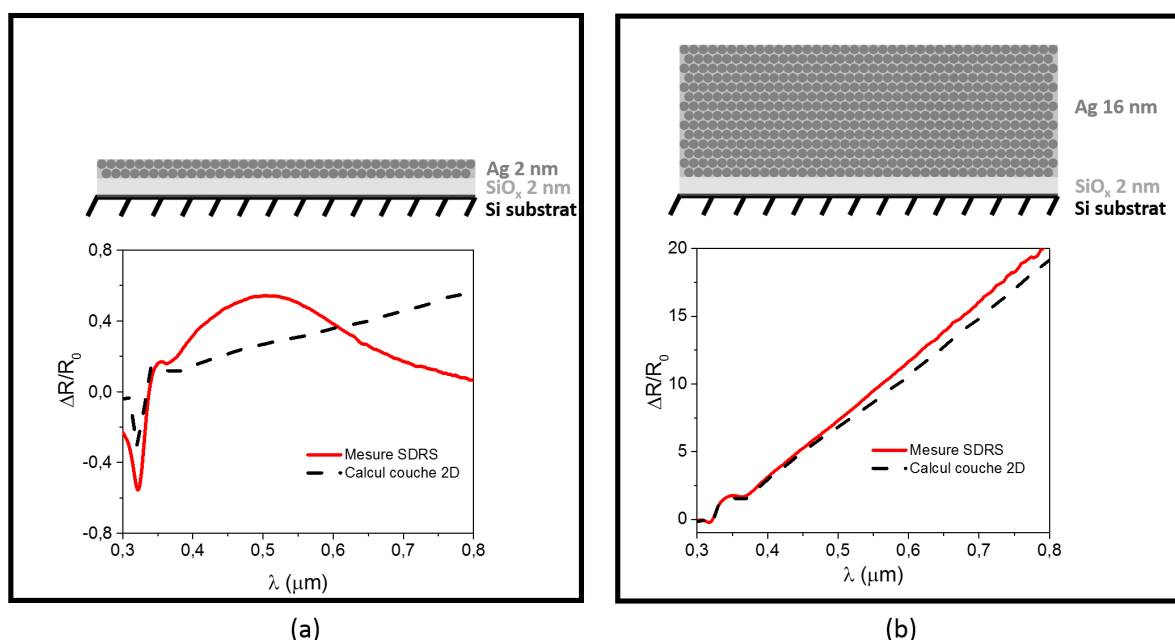


Figure. V.9 – Mesures SDRS obtenues lors de la croissance d'un film d'Ag de 2 nm a) et 16 nm b) (courbes rouges). La figure représente également les signaux calculés à partir des coefficients de Fresnel et en supposant une croissance 2D (courbes noires). L'empilement des couches pour les calculs est représenté au dessus de chaque graphique. L'angle des bras optiques a été fixé à $70,1^\circ$ et l'épaisseur utilisée pour fixer l'angle de 35 nm. La normalisation du signal est faite par rapport au SiO_x.

Les figures V.9.b. et V.10.b. montrent les mesures SDRS au voisinage de la continuité. Le signal expérimental et le signal modélisé sont en bon accord pour les deux métaux, ce qui conforte les interprétations des données MOSS (figure V.8) et STEM (figure V.6).

Un léger désaccord est observé à forte longueur d'onde ($\lambda > 600$ nm) pour l'Ag. La réflectivité mesurée semble plus importante que celle modélisée. Un meilleur ajustement

pourrait être obtenu en considérant une épaisseur plus importante d'Ag. En effet, les épaisseurs fixées dans le calcul découlent des vitesses extraites des ajustements XRR. Ces vitesses obtenues sont moyennées sur des dépôts de films métalliques épais en considérant la vitesse constante tout au long du dépôt. Une légère variation de la vitesse en cours de croissance pourrait expliquer ce désaccord entre l'épaisseur attendue déposée et l'épaisseur du film dont on mesure la réflectivité. Cependant, le choix a été fait de ne pas introduire l'épaisseur comme une variable d'ajustement du fait de l'interdépendance complexe déjà existante entre les variables ajustées.

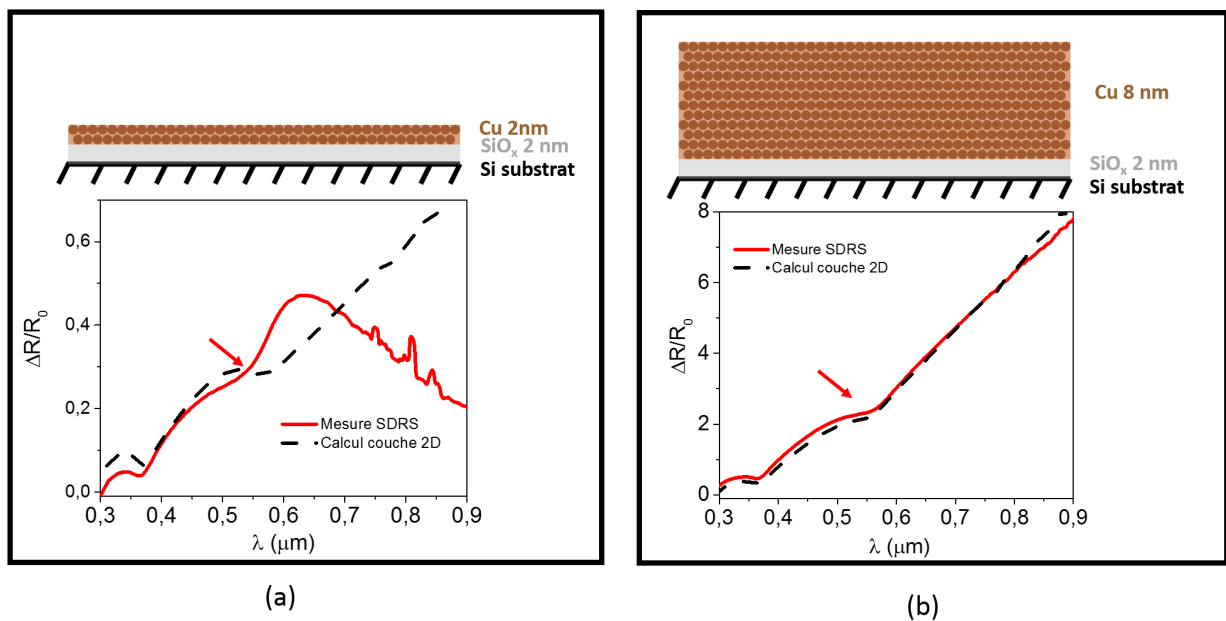


Figure. V.10 – Mesures SDRS lors de la croissance d'un film de Cu de 2 nm a) et 8 nm b) (courbe rouge). La figure représente également les signaux calculés à partir des coefficients de Fresnel et en supposant une croissance 2D (courbe noire). L'empilement des couches pour les calculs est représenté au dessus de chaque graphique. L'angle des bras optiques a été fixé à $69,5^\circ$ et l'épaisseur utilisée pour fixer l'angle à 30 nm. La normalisation du signal de réflectivité est effectuée par rapport au SiO_x . Les flèches rouges mettent en évidence la transition interbande du Cu.

Les mesures SDRS ont également été réalisées lors la croissance d'Ag et de Cu sur sous-couche de *a*-Ge. Les figures V.11 a) et V.12 a) montrent le signal de réflectivité mesuré après la croissance de la sous-couche de *a*-Ge. Pour les deux échantillons, le signal mesuré et le signal calculé sont en bon accord de $h_f = 0$ à 9,1 nm. Ceci indique que le Ge développe une croissance de type 2D sur SiO_x . On notera que dans le cas du système Cu/*a*-Ge, l'épaisseur de *a*-Ge, avant le dépôt du Cu, est bien égale à l'épaisseur nominale de 9,1 nm. Ainsi, la faible épaisseur de *a*-Ge déterminée sur les ajustements XRR n'est pas due à un problème expérimental pendant le dépôt de Ge.

V.2 Nature de la sous couche et contrôle des premiers stades de croissance : étude comparative Cu et Ag.

Dans le cas de la croissance de Ag/*a*-Ge, le signal SDRS mesuré pour $h_f = 2$ nm ne révèle pas la présence marquée d'une résonance plasmon, quelle que soit la normalisation utilisée (figure V.11.b. et insert). Les signaux simulé et mesuré présentent la même allure générale, cependant des désaccords d'amplitude sont observables : on ne peut ni confirmer ni infirmer le développement d'une croissance 2D de l'Ag sur *a*-Ge. Un constat similaire est fait pour $h_f = 16$ nm, cependant l'accord entre signal mesuré et calculé est aussi satisfaisant que sur la figure V.9.b. Modifier l'épaisseur d'Ag dans le calcul permettrait d'améliorer l'accord entre les deux signaux. Ainsi l'absence de LSPR ainsi que l'allure générale du signal SDRS montrent globalement des résultats qui suggèrent que Ag/*a*-Ge se rapproche plus d'un mode de croissance 2D que le système Ag/SiO_x.

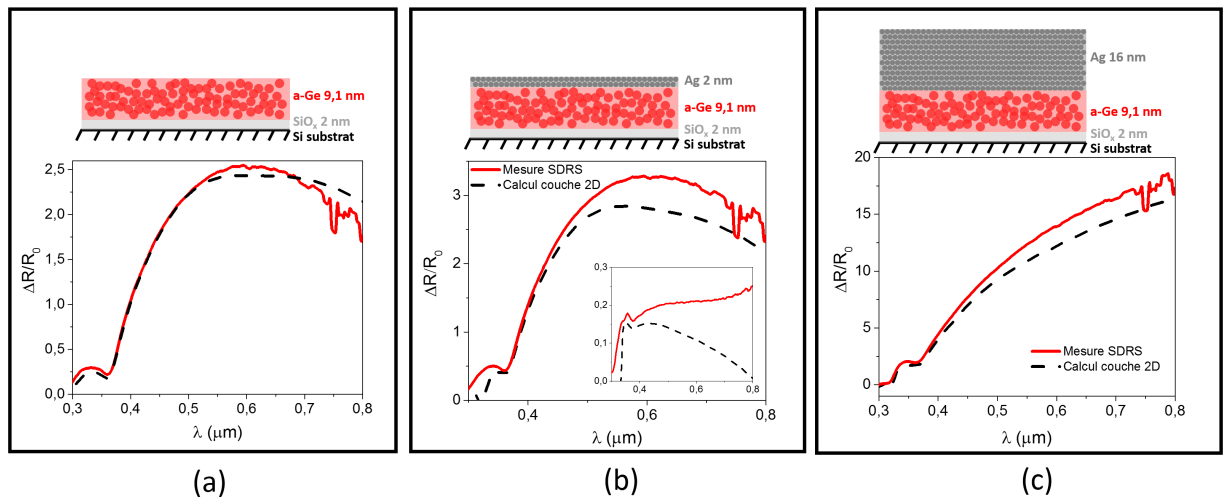


Figure. V.11 – Mesures SDRS lors de la croissance d'Ag sur *a*-Ge. En rouge (resp. noir), le signal mesuré (resp. calculé) dans chaque cas. a) Signaux à la fin du dépôt de *a*-Ge. b) et c) Signaux SDRS pour $h_f = 2$ et 16 nm. La normalisation du signal de réflectivité est effectuée par rapport à SiO_x. En insert de la figure b), le signal et le calcul associé avec une normalisation réalisée par rapport à *a*-Ge. L'empilement des couches pour les calculs est représenté au dessus de chaque graphique. L'angle des bras optiques a été fixé à 69,8° et l'épaisseur utilisée pour fixer les angles de 50 nm.

Pour le système Cu/*a*-Ge, le même constat est fait que pour Ag/*a*-Ge, c'est à dire une disparition de la résonance plasmon (croissance non 3D) et un mauvais accord avec la modélisation à $h_f = 2$ nm en supposant un empilement Cu(2 nm)/*a*-Ge (9,1 nm). Les résultats XRR (figure V.2) et les SAED de la figure V.7 ont montré une consommation du Ge menant à la formation d'un alliage Cu_{1-x}Ge_x. De plus, pour $h_f = 2$ et 8 nm, la transition interbande du Cu à $\lambda = 540$ nm est inexistante sur les mesures SDRS, laissant penser que pour ces épaisseurs, seule la formation de l'alliage se produit en cours de

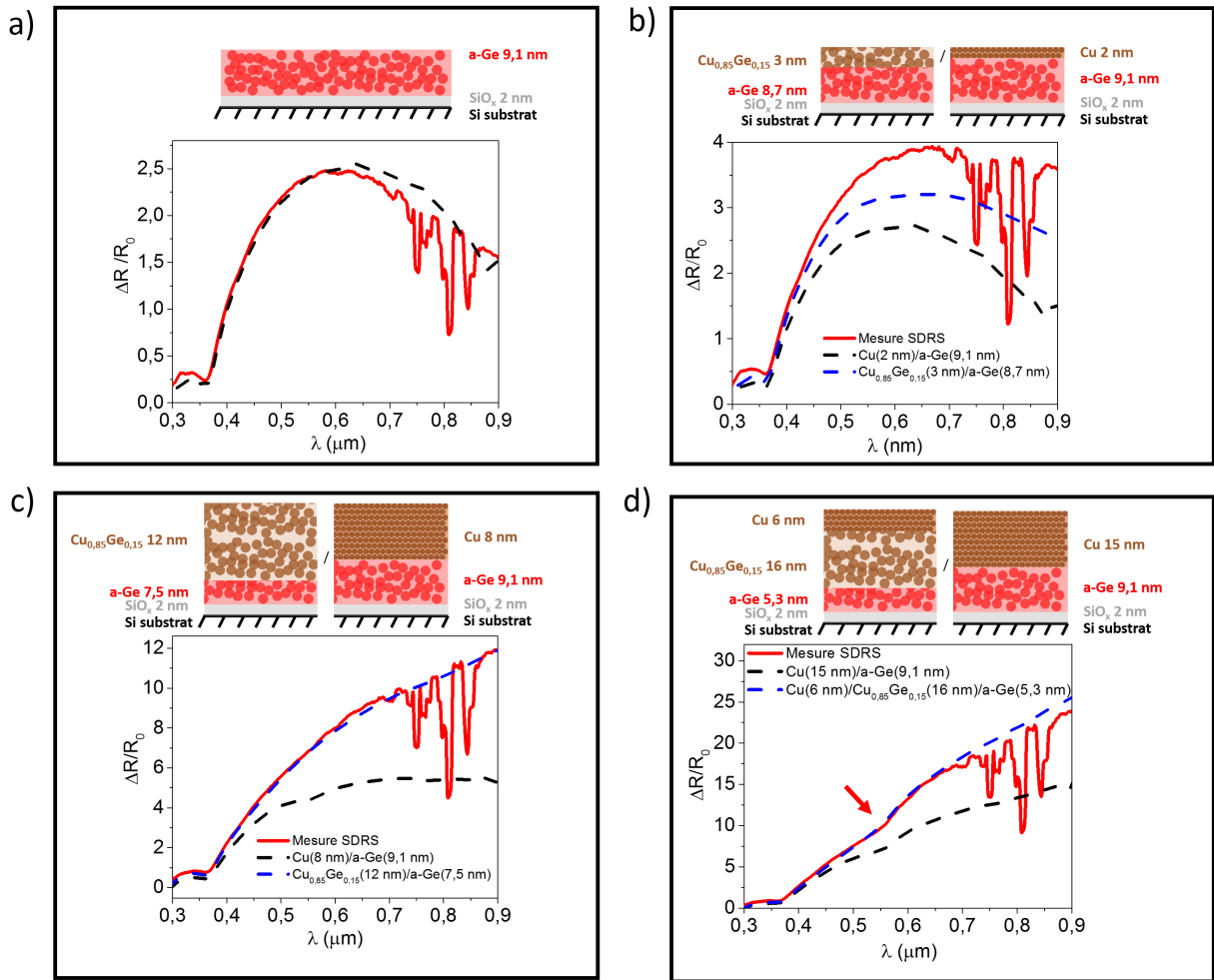


Figure. V.12 – Mesures SDRS lors de la croissance de Cu/*a*-Ge. En rouge, le signal mesuré dans chaque cas. a) Signal SDRS mesuré à la fin du dépôt de *a*-Ge, la courbe noire correspond à la réponse optique modélisée dans le cas d’une croissance 2D. b), c) et d) Signal SDRS pour $h_f = 2, 8$ et 15 nm. Deux types de calculs sont représentés, correspondant aux deux types d’empilement représentés au dessus de chaque graphique. La normalisation du signal de réflectivité est effectuée par rapport au SiO_x . L’angle des bras optiques a été fixé à $69,7^\circ$ et l’épaisseur utilisée pour fixer les angles de 55 nm. La flèche rouge met en évidence la transition interbande du Cu.

V.2 Nature de la sous couche et contrôle des premiers stades de croissance : étude comparative Cu et Ag.

croissance.

Nous avons donc considéré pour la simulation de la réponse optique la formation d'un alliage interfacial $\text{Cu}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$ par réaction entre le Cu et $a\text{-Ge}$ ⁴. La croissance de cet alliage consomme une partie de la sous-couche $a\text{-Ge}$. Ainsi, pour $h_f = 2\text{ nm}$ (resp. 8 nm), l'épaisseur de $a\text{-Ge}$ considérée est de 8,7 nm (resp. 7,5 nm) et celle de $\text{Cu}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$ considérée à 3 nm (resp. 12 nm). On constate que le signal calculé correspondant à la croissance d'un alliage permet un meilleur ajustement du signal mesuré par rapport au calcul associé à l'empilement Cu/ $a\text{-Ge}$.

Pour $h_f = 15\text{ nm}$, la transition interbande du Cu est visible aux alentours de 550 nm, ainsi pour cette épaisseur la croissance d'un film pur de Cu a lieu. Alors, la formation de l'alliage est terminée, l'épaisseur d' $a\text{-Ge}$ est donc égale à son épaisseur finale mesurée en XRR (soit 5,3 nm). Le calcul du signal SDRS provenant de l'empilement suivant : Cu(6 nm)/ $\text{Cu}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$ (16 nm)/ $a\text{-Ge}$ (5,3 nm) est représenté en pointillés bleus sur la figure V.12.d. Le calcul permet un bon ajustement du signal expérimental contrairement au cas de l'empilement Cu(15 nm)/ $a\text{-Ge}$ (9,1 nm).

V.2.3.2 Discussion des résultats sur les premiers stades de croissance

L'étude par STEM-HAADF a confirmé une croissance de type VW pour les systèmes Ag/ $a\text{-C}$ et Cu/ $a\text{-C}$, en accord avec les observations *in situ*. En revanche la situation est plus complexe pour les systèmes Ag/ $a\text{-Ge}$ et Cu/ $a\text{-Ge}$. Nous discuterons dans un premier temps de la croissance d'Ag sur $a\text{-Ge}$.

Ag/ $a\text{-Ge}$: une cinétique de croissance 3D modifiée

La croissance d'Ag sur $a\text{-Ge}$ présente des évolutions surprenantes de la contrainte, de la résistivité et du signal SDRS. Une caractérisation par STEM-HAADF a mis en évidence la conservation d'une croissance 3D de l'Ag sur le Ge par la formation d'îlots en surface. Il semblerait que dès 1 nm d'Ag déposé, un grand nombre d'îlots aient déjà coalescé, les morphologies observées étant allongées et peu sphériques. De plus, pour $h_f = 2\text{ nm}$, le film est percolé et proche de la continuité. Ces observations sont confirmées par la mesure de résistivité d'une part, où la chute brutale atteste bien de la formation d'un chemin de conduction extrêmement rapide ($h^* = 0,5\text{ nm}$). Cette observation est en accord avec de précédents travaux réalisés par Schroder *et al.* qui observent une chute

4. Le choix de l'alliage $\text{Cu}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$ a été motivé par notre étude sur les alliages en partie V.2.4.

de la résistivité dès la première monocouche déposée et l'absence d'une évolution de la résistivité à plus forte épaisseur déposée [88]. Cependant, le premier stade de compression lié à la nucléation d'îlots n'est pas observé sur la mesure de F/w (figure V.8).

L'absence de ce stade peut s'expliquer par une morphologie plus plane des îlots ainsi qu'un taux de nucléation plus élevé que pour le système Ag/SiO_x. La formation d'îlots plus plats et moins bien définis est également indiquée par la disparition de la résonance plasmon en SDRS. En effet, le changement de nanoparticules de forme parfaitement sphérique et de distribution homogène à des îlots plats de distribution hétérogène mène à un élargissement de la résonance plasmon et un décalage de celle-ci vers l'IR (infra rouge) [212, 221].

La modification de la partie imaginaire de la permittivité de l'Ag sur l'*a*-Ge a été mise en exergue plusieurs fois par l'équipe de Szoplik, le développement d'une bande d'absorption dans l'IR [222–224] pouvant modifier le comportement plasmonique de ces films. Cependant, dans notre cas, les indices optiques n et k mesurés sur le film Ag/*a*-Ge, tracés figure V.13, ne montrent pas de pic d'adsorption et sont quasiment identiques aux indices n et k tabulés pour l'Ag massif [186, 225]. Ainsi, dans notre cas, l'absence de résonance plasmon semble liée à la morphologie des îlots plutôt qu'à une modification de la permittivité du métal par la présence de la sous-couche de *a*-Ge.

Enfin, la diffraction obtenue sur les vues planes par microscopie électronique en transmission montre la formation d'une phase polycristalline d'Ag, aucun anneau supplémentaire n'ayant été observé, nous n'avons pas pu mettre en évidence la formation d'un alliage interfacial cristallisé, en accord avec ce qui est attendu du fait de la non miscibilité de l'Ag et de la sous-couche *a*-Ge.

D'un point de vue thermodynamique, l'énergie de surface de *a*-Ge étant très faible ($\gamma_s = 0,23 \text{ J/m}^{-2}$ [226]) en comparaison à l'énergie de surface de Ag ($\gamma_s = 1,25 \text{ J/m}^{-2}$ [194]), maximiser les surfaces libres du substrat serait thermodynamiquement le plus favorable. Malheureusement, les énergies d'interface de ces systèmes sont inconnues ne permettant pas une prédiction directe du mode de croissance grâce au critère de Bauer. Cependant on note que l'énergie de surface du *a*-Ge est très nettement supérieure à celle du SiO_x ($\gamma_s = 0,03 \text{ J/m}^2$ [227]) renforçant le constat d'une croissance 3D pour le système Ag/SiO_x.

D'un point de vue cinétique, les différences morphologiques observées en changeant la nature chimique du substrat peuvent s'expliquer par une modification de l'énergie

V.2 Nature de la sous couche et contrôle des premiers stades de croissance : étude comparative Cu et Ag.

de diffusion en surface des adatoms Ag. Ainsi pour SiO_x et $a\text{-Ge}$ $E_{mig(a\text{-Ge})} = 0,45 \text{ eV}$ et $E_{mig(\text{SiO}_x)} = 0,32 \text{ eV}$ [228, 229]. Par MBE, Flötotto *et al.* [87] observent une densité d'îlots nucléés d'Ag plus importante sur $a\text{-Ge}$ de par la diminution des longueurs de diffusion, qui se traduit par l'apparition d'un pic de force en tension à plus faible épaisseur, comparativement à Ag/SiO_x . Un constat similaire est effectué en évaporation par faisceau électronique par Logeeswarab *et al.* et Chen *et al.* [210, 230].

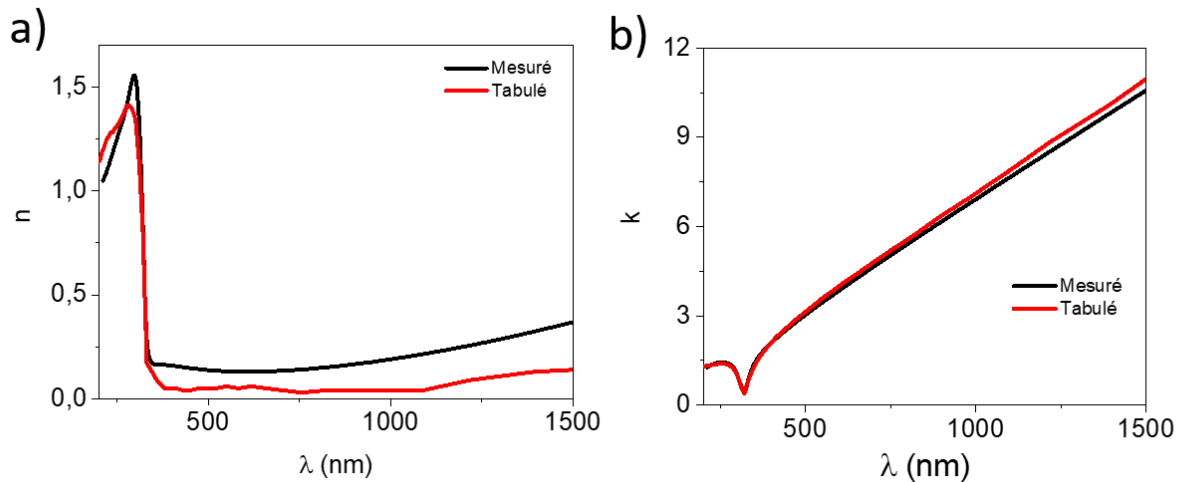


Figure. V.13 – Indices n a) et k b) mesurés sur le film d'Ag/ $a\text{-Ge}$, $h_f = 60 \text{ nm}$ (courbe noire). Cette mesure est comparée aux indices optiques tabulés pour de l'Ag massif (courbe rouge) [186, 225].

Nous avons alors simulé par kMC la croissance du Cu en considérant une barrière d'énergie de diffusion en surface d'un adatome isolé, $E_{mig} = 0,3 \text{ eV}$ (pour rendre compte d'une surface de SiO_x) et $0,45 \text{ eV}$ (pour rendre compte d'une surface de $a\text{-Ge}$). Le code ne prend pas en compte la réactivité chimique à l'interface et nous avons seulement changé la valeur de E_{mig} pour s'approcher artificiellement de nos systèmes Ag/SiO_x et $\text{Ag}/a\text{-Ge}$. Les calculs ont été réalisés en considérant $R = 100\,000 \text{ ML/s}$, $P = 0,3 \text{ Pa}$ et $T = 300 \text{ K}$. La figure V.14 montre les stades de nucléation et percolation des films pour les deux énergies de diffusion considérées. Le stade de nucléation montre clairement une augmentation de la densité de germes lorsque E_{mig} augmente, les longueurs de diffusion étant largement diminuées. De plus, dans le cas de $E_{mig} = 0,45 \text{ eV}$, une forte densité d'adatoms isolés sur la surface est observée tandis que ce sont majoritairement des clusters d'atomes qui sont observés pour l'énergie de diffusion de $0,3 \text{ eV}$. Les films présentent donc des morphologies très différentes dans les tout premiers stades de croissance. Ainsi le taux de couverture du substrat est plus important pour $E_{mig} = 0,45 \text{ eV}$. Ceci mène à des stades de percolation qui se produisent à des épaisseurs déposées différentes, soit $0,9 \text{ ML}$ (soit $0,16 \text{ nm}$)

pour $E_{mig} = 0,45\text{ eV}$ et 1,1 ML (soit 0,20 nm) pour $E_{mig} = 0,3\text{ eV}$. On observe la même tendance quant à l'épaisseur de continuité qui est de 4,9 ML (soit 0,88 nm) pour $E_{mig} = 0,3\text{ eV}$ et seulement de 3,6 ML (soit 0,65 nm) pour $E_{mig} = 0,45\text{ eV}$ (figure V.14.c. et d.). Si quantitativement les épaisseurs trouvées sont bien plus faibles que celles expérimentales, ces calculs corroborent qualitativement les observations expérimentales. L'observation des morphologies du film à plus forte épaisseur ($h_f = 100\text{ ML}$ (soit 18 nm)) ne montre pas de différences flagrantes entre les deux simulations. On peut observer une diminution du nombre de porosités ouvertes et une augmentation du nombre de porosités fermées pour $E_{mig} = 0,45\text{ eV}$. De plus, le nombre d'interstitiels formés ainsi que le nombre d'atomes pulvérisés sont équivalents.

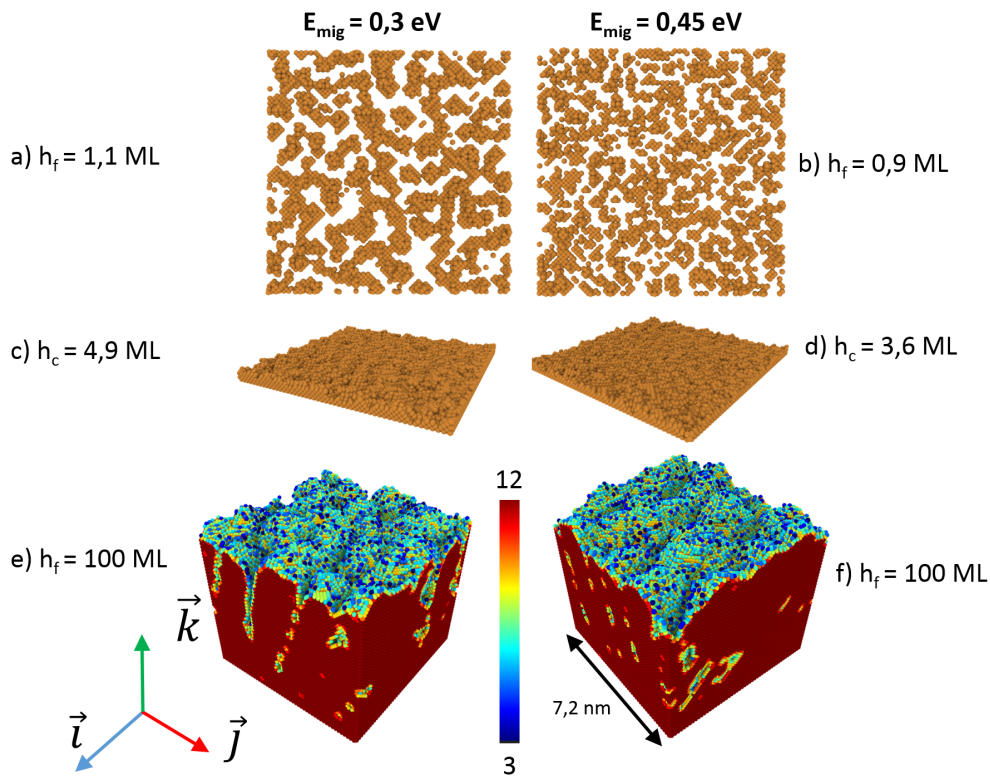


Figure. V.14 – Croissance d'un film de Cu (001) obtenue par simulation kMC à $R = 100\ 000\text{ ML/s}$, à $T = 300\text{ K}$ et $P = 0,3\text{ Pa}$. À gauche, les films déposés avec une énergie de diffusion en surface de 0,3 eV et à droite de 0,45 eV. Les dimensions latérales de la boîte de simulation sont de $7,2 \times 7,2\text{ nm}^2$. Les images a) et b) montrent une vue du dessus pour une épaisseur correspondant au stade de nucléation. c) et d) Représentation du film de Cu uniquement (sans substrat) au moment la continuité. e) et f) Représentation 3D des films de Cu, pour $h_f = 100\text{ ML}$ (soit 18 nm), le critère de visualisation utilisé étant la coordination selon l'échelle de couleur indiquée.

Le tableau V.5 rassemble les épaisseurs caractéristiques ainsi que les contraintes développées dans les différents stades pour les systèmes Ag/SiO_x et Ag/a-Ge. Modifier les énergies de diffusion des adatoms en surface permet un contrôle et une modulation

V.2 Nature de la sous couche et contrôle des premiers stades de croissance : étude comparative Cu et Ag.

de la dynamique des premiers stades de croissance. D'après les simulations kMC, il semble que l'augmentation de la barrière d'énergie en surface mène à une diminution des épaisseurs caractéristiques du fait de la prépondérance de la nucléation au détriment de la diffusion des adatoms en surface. Le système va alors développer des contraintes moins importantes dans l'ensemble des stades : la contrainte associée au pic de tension est 4 fois moins importante dans le cas d'une croissance Ag/*a*-Ge et σ_i est elle aussi diminuée (voir figure V.8.a.). Si l'on considère le modèle de diffusion des atomes dans les joints de grains, une contrainte instantanée moins importante en compression serait due à une diminution du nombre d'atomes dans les joints de grains. Ceci peut être dû à une diminution des longueurs de diffusion des adatoms due à la présence d'atomes de Ge en surface par un processus de ségrégation dynamique de la sous-couche de *a*-Ge. Ce phénomène de ségrégation dynamique a fait l'objet de précédentes études et a été mis en évidence par analyse XPS [87, 222–224, 231].

Système (eV)	h_p (nm)	h_c (nm)	F/w(h_c) (N/m)	$\bar{\sigma}_f$ ($h_f = 40$ nm) (MPa)	σ_i ($h_f = 40$ nm) (MPa)
Ag/SiO _x	8,7	13	1,99	-69	-164
Ag/ <i>a</i> -Ge	0,5	2,2	0,51	-75	-73

Tableau V.5 – Tableau récapitulatif des épaisseurs caractéristiques et des contraintes engendrées en cours de croissance de films d'Ag sur SiO_x et *a*-Ge.

*Le Cu/*a*-Ge : vers un mode de croissance 2D ?*

La mesure de contrainte réalisée pendant la croissance de Cu sur *a*-Ge montre clairement l'absence du comportement C-T-C (figure V.8.b.), ceci menant à la conclusion d'une disparition du mode de croissance 3D. Cette hypothèse est renforcée par la disparition de la résonance plasmon lors de la mesure SDRS. Les micrographies HAADF en figure V.6 confirment une absence d'îlots dans les premiers stades de croissance ($h_f = 1$ nm). Ainsi, le Cu ne croît pas sur le *a*-Ge selon un mode de croissance VW. Les profils de diffraction électronique montrent la formation d'une phase cristalline de Cu ainsi que d'un alliage Cu_{1-x}Ge_x (les anneaux de diffraction étant proches d'une structure Cu₅Ge). Les mesures XRR ont révélé une diminution de l'épaisseur de *a*-Ge et une augmentation de la couche de Cu par rapport aux épaisseurs nominales. Sachant qu'un alliage d'interface se forme en cours de croissance, on supposera que l'épaisseur mesurée en XRR correspond en réalité à l'épaisseur (Cu_{1-x}Ge_x + Cu). En supposant que la formation de cet alliage se produit par interdiffusion du Cu et du Ge, la transition de phase engendrerait une modification de volume équivalente à :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{V_f - V_i}{V_i} = \frac{V_{Cu_5Ge} - (5V_{Cu} + V_{Ge})}{5V_{Cu} + V_{Ge}} = -85\% \quad (V.1)$$

Tandis que dans le cas d'une diffusion majoritaire du Cu dans le Ge et à travers la couche d'alliage on aurait :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{V_f - V_i}{V_i} = \frac{V_{Cu_5Ge} - V_{Ge}}{V_{Ge}} = -47\% \quad (V.2)$$

Et enfin dans le cas d'une diffusion majoritaire du Ge dans le Cu et à travers la couche d'alliage :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{V_f - V_i}{V_i} = \frac{V_{Cu_5Ge} - 5V_{Cu}}{5V_{Cu}} = -80\% \quad (V.3)$$

avec $V_{Cu_5Ge} = 12,11$ [232] ($\text{\AA}^3/at$) ; $V_{Ge(diamant)} = 22,69$ ($\text{\AA}^3/at$) ; $V_{Cu} = 11,81$ ($\text{\AA}^3/at$) [218], V_f le volume final de l'entité en formation et V_i le volume initial avant diffusion des espèces.

Les trois mécanismes de diffusion mènent donc à une contraction du paramètre de maille qui engendre dans l'ensemble des cas une contrainte en tension. La formation de l'alliage explique donc le saut de contrainte observé en tout début de croissance, dans le stade 1, sur la figure V.8.b. La formation de cet alliage, de stœchiométrie élevée en Cu (Cu_5Ge), est en accord avec de précédentes études mettant en avant le coefficient de diffusion élevé ($D = 2,8 \pm 0,3.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{sec}^{-1}$) et une solubilité basse du Cu dans le Ge même à haute température ($s \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ à 850°C) [233]. De plus, la formation de cet alliage d'interface a déjà été observée lors de croissance épitaxiale de Cu sur Ge (111) lors de dépôt par évaporation sous environnement ultra vide [85].

La formation de cet alliage mène à une première chute rapide de la résistivité, de 190 à $85 \mu\Omega.\text{cm}$ puisque l'alliage est moins résistif que la sous-couche de α -Ge. La valeur de résistivité de la phase Cu_5Ge a déjà été mesurée égale à $50 \mu\Omega.\text{cm}$ [232], ce qui reste du même ordre de grandeur que nos mesures. Tandis que la résistivité décroît rapidement, un plateau de résistivité s'installe durant 3 nm (de 1,5 à 4,5 nm de Cu déposés), signifiant que seul l'alliage est en cours de croissance. Ceci est renforcé par une disparition de la transition interbande du Cu jusqu'à $h_f = 12 \text{ nm}$ sur le signal SDRS (figure V.12.a. b. et c.). On en déduit donc que le Cu et le Ge forment rapidement un chemin de percolation, soit par incorporation progressive du Cu dans le Ge soit par une diffusion rapide en surface des espèces Ge. Par la suite, le Cu apporté en surface continue de participer à la croissance de l'alliage en consommant la sous-couche α -Ge. La naissance de cet alliage d'interface inhibe donc la formation d'îlots de Cu en surface en accord avec la perte de résonance plasmon sur le signal SDRS. La chute graduelle de résistivité au-delà de h_f

V.2 Nature de la sous couche et contrôle des premiers stades de croissance : étude comparative Cu et Ag.

= 8 nm semble correspondre à la formation d'un film pur de Cu sur l'alliage Cu_5Ge . L'apparition de la transition interbande caractéristique du Cu observée par SDRS aux alentours de $h_f = 12$ nm et la présence d'un pic de force en tension pour cette même épaisseur (figure V.8.b.), confortant l'idée qu'à partir de $h_f = 12$ nm, la croissance d'un film continu de Cu prend place. Il est envisageable qu'une fois l'alliage formé, le Cu s'épitaie localement sur l'alliage précédemment formé, ce qui explique l'amélioration de texture (111) (figure V.4). Ce type d'épitaie a déjà été mis en évidence par un suivi *in situ* et en temps réel de la croissance de Pd sur *a*-Si, par DRX et mesure de contrainte [234].

Ainsi, l'utilisation d'une sous-couche réactive chimiquement avec l'élément à déposer va modifier complètement la dynamique de croissance du film. La formation d'un alliage d'interface mène à une croissance possédant des caractéristiques majoritairement 2D et non 3D comme pourrait le suggérer le critère de Bauer ainsi que la température homologue du métal déposé. Le film de Cu croît subséquemment en épitaie sur cet alliage améliorant à la fois la texture (111) mais aussi l'homogénéité de la taille des grains.

V.2.4 Effet d'interface et régime post-continuité

Moduler les énergies de diffusion des adatoms en surface par l'utilisation de sous-couches de nature chimique différentes permet un contrôle des premiers stades de croissance et une modification de leur cinétique. Deux cas se sont alors distingués : le cas d'une croissance pilotée par la réactivité chimique entre l'élément à déposer menant à une croissance plutôt 2D (cas du Cu) et le cas où la croissance est pilotée par l'énergie de diffusion en surface et reste 3D (cas du Ag).

Si le système de départ paraît relativement semblable (métal déposé sur une sous-couche d'un semi-conducteur amorphe), les premiers stades de croissance sont quant à eux complètement différents. Il a été déjà mis en évidence que les premiers stades de croissance conditionnent la microstructure et l'ensemble des propriétés des films. Dans le cas de ces systèmes, si les premiers stades de croissance sont impactés différemment par le changement de substrat, en est-il de même pour les contraintes et résistivités des films métalliques à plus forte épaisseur ?

La figure V.15 reprend les mesures *in situ* et en temps réel de contrainte et de résistivité des 4 systèmes étudiés, mais sur une échelle de temps plus importante permettant l'observation du comportement en résistivité et en contrainte des films dans le régime post-continuité. Encore une fois l'Ag et le Cu adoptent des comportements en

contrainte et en résistivité très différents.

Dans le cas de films d'Ag, la figure V.15.a. montre le développement d'une contrainte instantanée et stationnaire différente (voir tableau V.5) sur *a*-Ge ($\sigma_i = -73$ MPa et $\bar{\sigma}_f = -75$ MPa) ou sur SiO_x ($\sigma_i = -164$ MPa et $\bar{\sigma}_f = -69$ MPa) pour $h_f = 40$ nm. Le phénomène de relaxation de contrainte à l'arrêt du dépôt (figure V.15.b.) est quant à lui identique pour les deux sous-couches en termes de cinétique et d'amplitude. À titre d'exemple, après 10 min d'arrêt, les deux films ont relaxé 60% de leur contrainte. Les résistivités sont, elles aussi, très proches en fin de croissance et égales à $2,6 \mu\Omega.cm$ (figure V.15.c.).

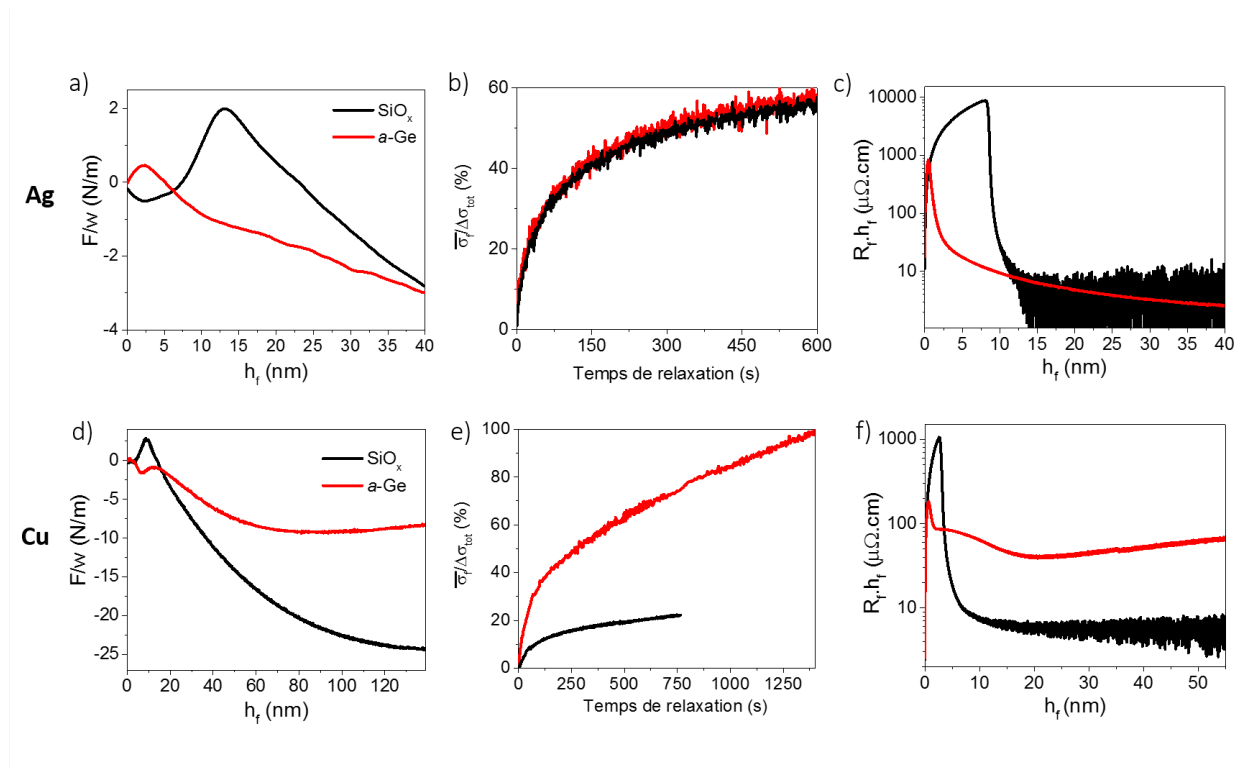


Figure. V.15 – Mesures F/w (a,d) et de résistivité $R_f.h_f$ (c,f) en fonction de l'épaisseur déposée pour les systèmes Ag/*a*-Ge, Ag/SiO_x a) et c) et les systèmes Cu/*a*-Ge, Cu/SiO_x d) et f). Le pourcentage de relaxation des contraintes en fonction du temps après dépôt est montré pour l'Ag b) et le Cu e).

L'observation des contraintes post-continuité dans le Cu/*a*-Ge met en évidence l'apparition d'une transition de la contrainte instantanée de compression en tension ($\sigma_i = -145$ MPa à $h_f = 45$ nm et $\sigma_i = 26$ MPa à $h_f = 120$ nm). Ce basculement en tension se produit vers 90 nm de Cu déposés, cette transition se produit plus tardivement sur les couches déposées sur SiO_x, vers 160 nm (voir Chapitre IV). La relaxation des contraintes à l'arrêt du flux est très différente dans les deux cas : le film de Cu déposé sur SiO_x relaxe 20% de ses contraintes après 10 min et ne semble pas atteindre un régime

V.2 Nature de la sous couche et contrôle des premiers stades de croissance : étude comparative Cu et Ag.

stationnaire. Aucun régime stationnaire n'est atteint non plus pour le film de Cu/*a*-Ge, cependant, l'amplitude de relaxation est beaucoup plus importante. Or, celle-ci n'étant pas stationnaire, il est envisageable que la "relaxation" dépasse les 100% de la contrainte résiduelle engendrée en cours de croissance. Le terme "relaxation" serait alors contestable. En effet, cela signifie que malgré l'arrêt du flux, un mécanisme contribue à la génération d'une contrainte en tension supplémentaire. L'hypothèse d'une ségrégation continue d'atomes de Ge est envisageable pour expliquer ce phénomène.

La résistivité adopte elle aussi des caractéristiques différentes. Sur SiO_x, la résistivité du Cu devient constante vers $h_f = 20$ nm et égale à $\sim 6 \mu\Omega.cm$. Dans le cas d'un dépôt sur *a*-Ge la résistivité atteint un minimum à cette même épaisseur, $h_f = 20$ nm, puis augmente linéairement avec l'épaisseur de Cu jusqu'à $68 \mu\Omega.cm$ à $h_f = 60$ nm.

Cependant, la ségrégation ne peut être la seule explication possible au basculement en tension et à l'augmentation de la résistivité du Cu, car ces comportements ne sont pas observés sur Ag par Flöttoto *et al.* [87] et Scudiero *et al.* [90] lors de l'étude de système Ag/*a*-Ge où le mécanisme de ségrégation avait été clairement mis en évidence. Il est possible qu'un mécanisme supplémentaire générant de la tension continue à l'arrêt du dépôt ou bien naisse à l'arrêt du flux (croissance de grains, grooving, rotation de grain, *etc*).

V.2.5 Conclusions

Si les premiers stades de croissance sont fortement impactés par la présence d'une sous couche de *a*-Ge, il en est de même pour la résistivité et les contraintes résiduelles à plus forte épaisseur. Des différences marquées sont observables entre le Cu et l'Ag. Ainsi, l'utilisation de sous-couches de nature différente permet une modification complète de la dynamique de croissance de l'Ag et du Cu, depuis les mécanismes atomiques jusqu'à la microstructure des films. En revanche les conséquences microstructurales sont identiques pour les deux systèmes : amélioration de l'homogénéité de la taille des grains et de la texture (111). La taille de grains semble également être plus petite sur *a*-Ge que sur SiO_x, ceci est en accord avec une densité de nucléation plus importante dans les premiers stades de croissance pour les deux métaux. L'amélioration de la texture (111) est quant à elle surprenante si on se réfère aux études de Flöttoto *et al.* [87] et Scudiero *et al.* [90], qui semblent montrer que la présence du *a*-Ge inhibe le développement d'une texture (111) ou, au mieux, n'a aucun effet sur l'orientation de croissance du film. On remarque que la présence de *a*-Ge diminue les longueurs de diffusion des adatoms en surface. L'augmentation de la vitesse dépôt et donc la diminution des longueurs de diffusion des

adatoms, mène au même effet, une amélioration d'une texture (111) comme nous avons pu le constater dans le Chapitre IV pour le cas du Cu.

V.3 Effet d'alliage dans le système $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x$, des premiers stades de croissance à la microstructure

V.3.1 Procédure de croissance

Une série de films minces d'alliage $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x$ avec différentes teneurs en Ge ($x = 0,02$; $0,04$; $0,07$; $0,11$; $0,15$) ont été co-déposés par pulvérisation magnétron dans le bâti de dépôt PUMA. Les films ont été déposés sur Si, recouvert d'oxyde natif ($h_f \sim 2$ nm). La pression d'Ar est fixée à $0,3$ Pa et le substrat est porté à la masse. La puissance appliquée reliée à la cible de Cu sera fixée à 100 W DC tandis que la concentration en Ge sera modifiée en faisant varier la puissance de la cible de Ge en RF. Les paramètres de dépôt sont détaillés tableau V.6.

V.3.2 Caractérisation *in situ* et *ex situ* de la croissance de films $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x$.

L'évolution du signal MOSS et SDRS pour les films de $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x$ est montrée figure V.16. Le signal MOSS montre sans ambiguïté que l'ensemble des films présente un comportement C-T-C, certifiant ainsi la conservation d'un mode de croissance 3D pour l'ensemble des films. Ce mode de croissance en îlots est visible sur les images STEM-HAADF en figure V.17 ($h_f = 1$ nm) pour les films $x = 0,04$ et $0,15$.

Film	Puissance cible de Ge RF (W)	Vitesse de dépôt (nm/s)	Concentration en Ge (EDS) (at%)	Résistivité ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
Cu	0	0,20	0	9,8
$\text{Cu}_{0,98}\text{Ge}_{0,02}$	10	0,21	2	29,1
$\text{Cu}_{0,96}\text{Ge}_{0,04}$	20	0,21	4	64,8
$\text{Cu}_{0,93}\text{Ge}_{0,07}$	30	0,21	7	86,8
$\text{Cu}_{0,89}\text{Ge}_{0,11}$	40	0,23	11	147,0
$\text{Cu}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$	50	0,24	15	219,5

Tableau V.6 – Paramètres de dépôt des films de $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x$ d'épaisseur $h_f = 150$ nm.

V.3 Effet d'alliage dans le système $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x$, des premiers stades de croissance à la microstructure

Ceci est confirmé par les mesures SDRS qui montrent la présence d'un large pic centré autour de 650 nm, signant la présence de résonances de plasmons de surface localisés pour tous les films. Une comparaison des mesures SDRS obtenues sur les différents films, pour $h_f = 2$ nm, montre une évolution de la forme du pic LSPR avec l'augmentation de la quantité de Ge, x , ainsi qu'une disparition de la transition interbande du Cu pour $x \geq 0,07$ (flèche figure V.16.b.).

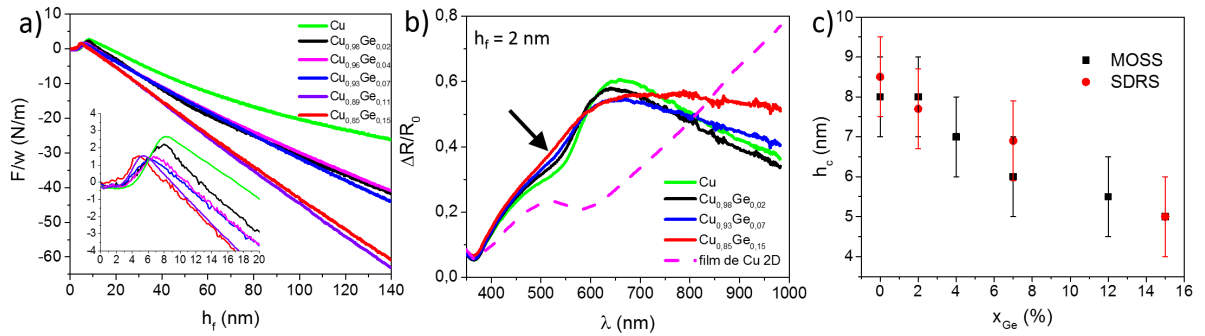


Figure. V.16 – a) Évolution de F/w en fonction de l'épaisseur déposée pour différents films $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x$. L'insert met en évidence le décalage du pic de tension avec l'augmentation de la quantité de Ge vers les plus faibles épaisseurs. b) Mesure SDRS obtenue pour $h_f = 2$ nm. La ligne rose en pointillé correspond à la simulation du spectre de réflectivité dans le cas d'un film parfait et continu de Cu de même épaisseur. La flèche (à 530 nm) montre la transition interbande du Cu. c) L'épaisseur de continuité h_c déterminée par MOSS et SDRS en fonction de la quantité de Ge, x .

Tout d'abord, le pic s'élargit avec x croissant, traduisant certainement une évolution de la forme des îlots vers des îlots de forme plus plate ou de morphologies hétérogènes. De plus, on constate une faible diminution de l'amplitude du pic de résonance plasmon, ce qui pourrait traduire une diminution de la taille des îlots. Il est cependant difficile d'observer une telle évolution sur les micrographies HAADF pour $h_f = 1$ nm (figure V.17). On peut également noter que le pic de tension, observé sur les mesures MOSS (insert figure V.16.a.), se décale vers les faibles épaisseurs lorsque la quantité de Ge, x , augmente en bon accord avec la croissance d'îlots de plus en plus plats pour une même épaisseur déposée. L'épaisseur h_c , correspondant à la continuité du film, est extraite par mesure SDRS (épaisseur pour laquelle les signaux simulé et mesuré se superposent) et MOSS, et reportée figure V.16.c. Les valeurs extraites en MOSS et en SDRS sont en bon accord et révèlent qu'une augmentation de la quantité de Ge, x , amorce la continuité à plus faible épaisseur. En effet, la continuité a lieu à 9 nm pour le film de Cu pur, alors que ce stade est déjà atteint à 5 nm pour $x = 0,15$. Les variations de l'épaisseur de continuité, h_c , avec la teneur en Ge semblent suivre une évolution linéaire. Cette évolution

de h_c en fonction de la teneur x en Ge est également observée sur les micrographies STEM-HAADF figure V.17 où le stade de continuité semble apparaître vers 8 nm pour $\text{Cu}_{0,96}\text{Ge}_{0,04}$ et dès 6 nm pour $\text{Cu}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$. De plus, on remarque que pour 3 et 4 nm les films $\text{Cu}_{0,96}\text{Ge}_{0,04}$ et $\text{Cu}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$, respectivement, sont à un stade de percolation avancé.

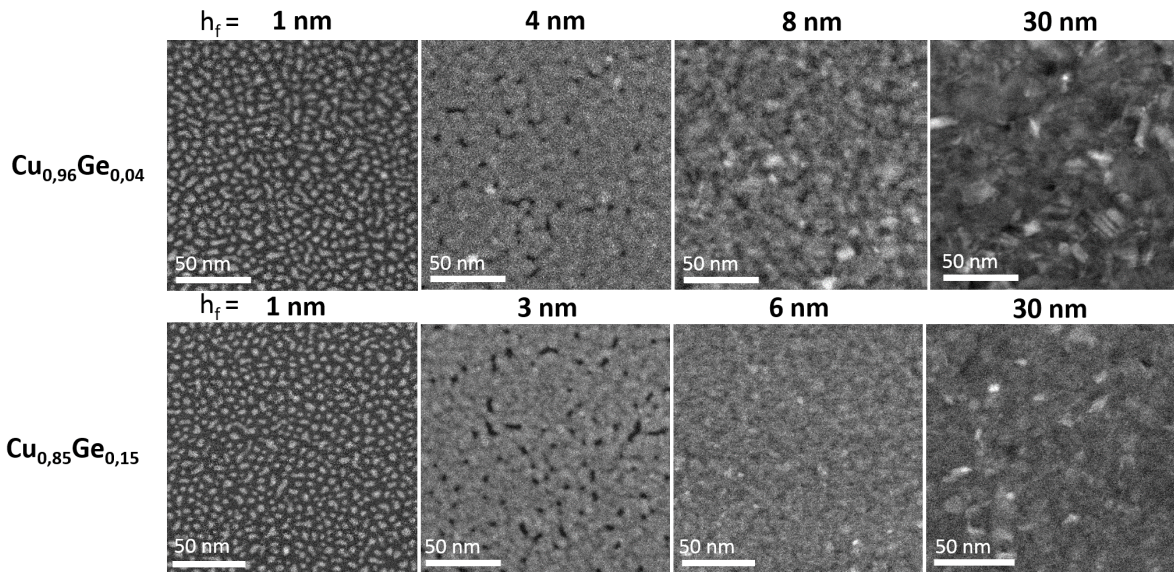


Figure. V.17 – Série de micrographies STEM-HAADF en vue plane, pour les films de $\text{Cu}_{0,96}\text{Ge}_{0,04}$ et $\text{Cu}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$. Les épaisseurs déposées sont indiquées au-dessus de chaque micrographie.

Dans le stade post-continuité (*i.e* $h_f > 10 \text{ nm}$), trois comportements de contrainte peuvent être distingués selon la valeur de x . Dans le cas du Cu pur, comme nous l’avons déjà mentionné précédemment, la contrainte instantanée n’atteint pas le régime stationnaire mais évolue de -205 à -189 MPa entre 60 et 140 nm déposés. Pour x compris entre 0,02 et 0,07, la contrainte instantanée varie légèrement avec l’épaisseur déposée et atteint -300 MPa pour $h_f = 150 \text{ nm}$ et $x = 0,07$. Pour des concentrations plus importantes, la contrainte instantanée devient stationnaire et atteint -450 MPa. Ainsi pour les faibles concentrations de Ge, un régime stationnaire n’est pas réellement atteint, certainement associé à des changements de microstructure dans l’épaisseur du film (taille de grains, rugosité) [23]. Ceci n’est pas le cas pour les alliages plus riches en Ge ($x \geq 0,11$).

Les images AFM, figure V.18, révèlent des morphologies différentes avec la modification de la quantité de Ge. Le film de Cu pur présente des “monts” en surface⁵, la

5. il a déjà été observé que ces “monts” en surface ne correspondent pas aux grains mais bien à de la rugosité de surface, due à des effets de rainurage au sein d’un même grain. Les films de Cu n’étant pas recouvert d’une couche protectrice, des phénomènes d’oxydation peuvent modifier les topographies

V.3 Effet d'alliage dans le système $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x$, des premiers stades de croissance à la microstructure

séparation entre le centre de deux “monts” est de l'ordre de 35 ± 5 nm. Pour x compris entre 0,04 et 0,07, la surface est également constituée de “monts”, dont la taille latérale est homogène et n'évolue pas de manière significative (35 ± 5 nm). Pour $x \geq 0,11$, ces “monts” sont de formes allongées dans des directions aléatoires, présentant des formes d'aiguilles. La taille latérale décroît jusqu'à (22 ± 2 nm) pour l'alliage le plus riche en Ge ($x = 0,15$). De plus, la rugosité RMS décroît de 1,28 nm ($x = 0$) à 0,54 nm ($x = 0,15$).

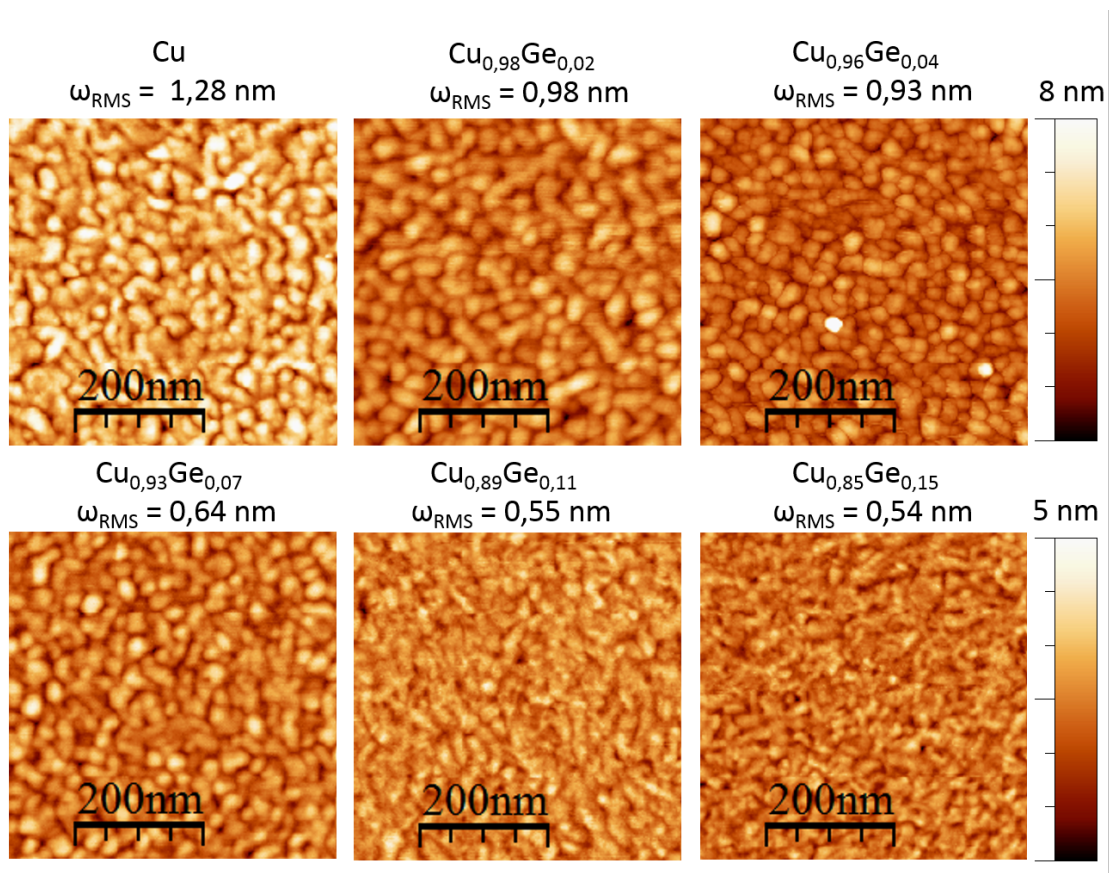


Figure. V.18 – Images AFM pour les différents films $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x$. La rugosité RMS est indiquée au dessus de l'image correspondante.

On note que les films d'épaisseur $h_f = 30$ nm, ne semblent pas développer de différences significatives sur les microstructures observées en vue plane (figure V.17). La figure V.19 présente les micrographies STEM-ADF en section transverse pour $x = 0; 0,02$ et $0,15$ et $h_f = 100$ nm. Les micrographies mettent en avant des variations significatives de microstructure (taille de grains, forme des grains, défauts, ...). Le film de Cu pur présente une population hétérogène de taille de grain. Certains grains possèdent une taille latérale de 200 nm, tandis que certains ne dépassent pas les 20 nm. On observe

de surface observées

également que certains grains présentent une morphologie en “V”.

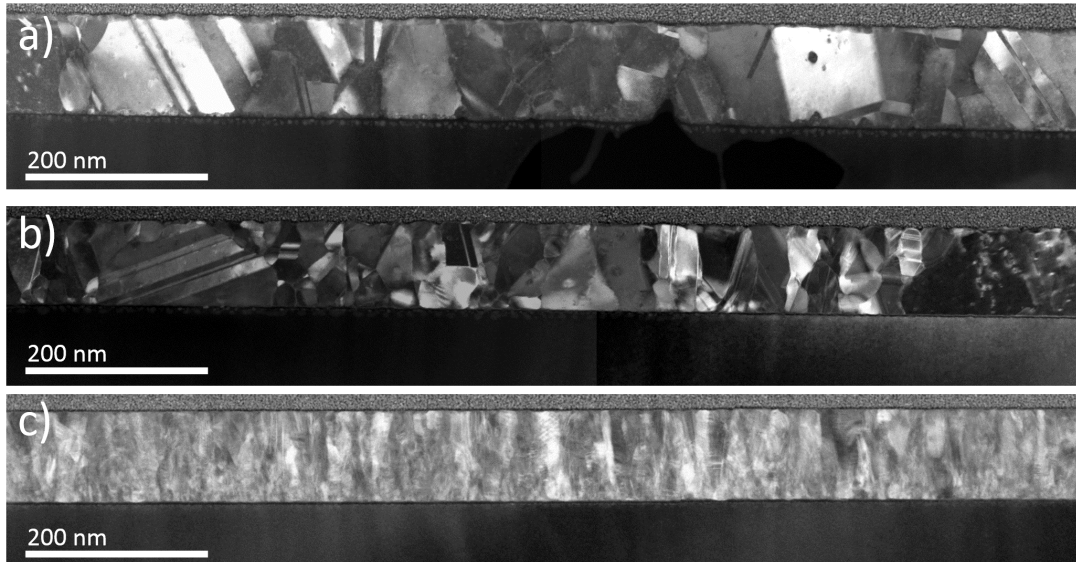


Figure. V.19 – Micrographies STEM-ADF des vues transverses des films Cu-Ge : a) Cu b) $\text{Cu}_{0,98}\text{Ge}_{0,02}$ et c) $\text{Cu}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$.

Des macles sont visibles dans de nombreux grains, défaut planaire de croissance typique des films de Cu polycristallins [235, 236] dû à la faible énergie des défauts d'empilement (45 mJ/m^2). Les macles sont formées durant la croissance et sont également présentes dans les tout premiers stades de croissance, comme on peut le voir sur les micrographies de la figure V.17. Pour $x = 0,02$, on observe des grains de taille plus petite, quelques grains persistent de taille supérieure à 100 nm. Bien que les films possèdent toujours des macles, la densité est nettement inférieure à celle du film de Cu pur. La microstructure des films change de manière significative pour $x = 0,15$. Le film est constitué de petits grains (inférieurs à 25 nm) et présentent une morphologie colonnaire. Le film contient une grande quantité de défauts, malheureusement la petite taille des grains et leur superposition dans l'épaisseur traversée par le faisceau d'électrons ne nous a pas permis d'identifier avec exactitude la nature des défauts. Cependant, nous n'observons plus de contrastes caractéristiques de macles. On note également que si la morphologie semble colonnaire, il est impossible d'imager des grains traversants l'épaisseur complète du film.

Les analyses EBSD effectuées sur les films de Cu pur et de $\text{Cu}_{0,98}\text{Ge}_{0,02}$ sont représentées figure V.20.a. et b. respectivement. Pour $x = 0$ le film est polycristallin sans orientation préférentielle des grains. Pour $x = 0,02$, le film présente une orientation

V.3 Effet d'alliage dans le système $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x$, des premiers stades de croissance à la microstructure

prépondérante dans la direction $[111]$, tandis que les grains orientés $[200]$ ne sont plus apparents sur les analyses EBSD. Pour les deux films, les joints de grains sont majoritairement de forte désorientation (de type HAGB, High Angle Grain Boundaries). Ces joints de grains sont représentés par les lignes noires sur les clichés⁶. Les histogrammes du diamètre des grains sont représentés figure V.20.c. et d. et présentent des distributions très différentes. Pour $x = 0$, la distribution du diamètre des grains est centrée à 240 nm, mais de très grands grains, avec des diamètres supérieurs à 1000 nm, sont également présents. Pour $x = 0,02$, la principale contribution est centrée à 180 nm, avec une distribution large et asymétrique. La plus grande taille de grain ne dépasse pas 650 nm. Ces observations sont en accord avec les constats réalisés sur les images STEM de la figure V.19.

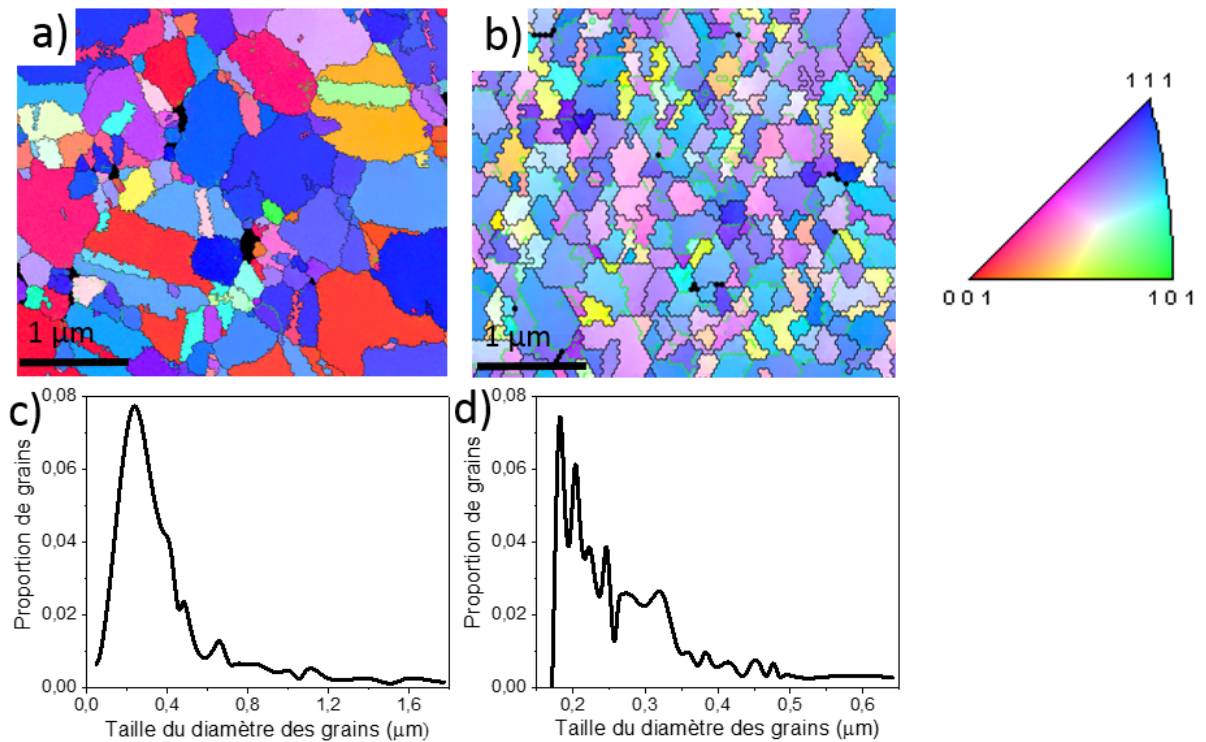


Figure. V.20 – Cartographies d’orientation EBSD obtenues à partir des figures de pôle inverse projetées par rapport à la normale à la surface des films de a) Cu et b) $\text{Cu}_{0,98}\text{Ge}_{0,02}$. Les joints de grains de désorientation entre grains compris entre $0-18^\circ$ et $18-90^\circ$ sont colorés en vert et noir, respectivement. Les images c) et d) correspondent aux histogrammes de tailles de grains associés à a) et b), respectivement.

L’évolution des diffractogrammes $\omega - 2\theta$ avec l’augmentation de la teneur en Ge est

6. Dans notre cas, les joints de grains HAGB correspondent à une désorientation entre grains supérieure à la largeur à mi-hauteur des “rocking curves” réalisées sur le pic 111 obtenu en DRX (non montrées ici). Cette largeur à mi-hauteur est égale à 11° et 18° pour $x = 0$ et $0,02$ respectivement.

montrée figure V.21. Pour $x < 0,04$, deux pics de diffraction sont observés correspondant à la diffraction des plans (111) et (200) du Cu. Des figures de pôle, non montrées ici, réalisées sur ces films attestent du développement d'une texture de fibre (111). Avec l'augmentation de la quantité de Ge, l'intensité des deux pics diminue mais le ratio I_{111}/I_{200} augmente attestant d'une texture (111) plus prononcée en bon accord avec les analyses EBSD. Cependant, pour $x > 0,07$, un autre pic de diffraction est observé, à $2\theta = 40,3^\circ$, tandis que le pic de diffraction situé à $2\theta = 42,8^\circ$ est décalé de manière significative vers les bas angles. Ces deux pics de diffraction sont en bonne adéquation avec les lignes de diffraction de la phase Cu_5Ge ⁷ (groupe d'espace P63/mmc) [213]. Ces observations suggèrent qu'une teneur en Ge supérieure à x_{limite} , mène à la formation d'un composé défini durant le co-dépôt et ceci, même pour des stœchiométries bien inférieures à celle nécessaire pour former cet alliage. L'apparition de ce composé peut expliquer la disparition de l'inflexion caractéristique de la transition interbande du Cu sur les mesures SDRS (voir figure V.16.b.).

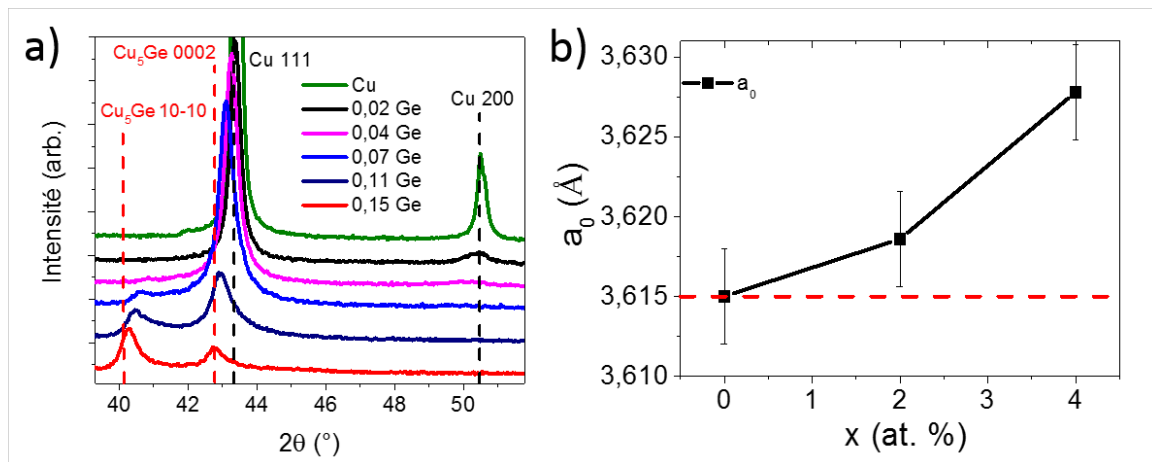


Figure. V.21 – Diffractogrammes $\omega - 2\theta$ ($\omega = \theta - 0,5$) des alliages $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x$. Les lignes noires (resp. rouge) correspondent aux positions des pics de diffraction théoriques pour une poudre de Cu (resp. le composé Cu_5Ge). b) Évolution du paramètre de maille libre de contrainte a_0 en fonction de la teneur en Ge. La ligne en pointillés rouges indique la valeur du paramètre de maille du Cu massif.

Nous avons extrait le paramètre de maille libre de contrainte, a_0 , pour les alliages $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x$ conservant la structure CFC, soit pour $x \leq 0,04$, à partir de la méthode des $\sin^2 \psi$ [150]. L'évolution de a_0 en fonction de x est reportée figure V.21.b. Pour $x = 0$, le paramètre de maille est égal à 3,615 Å en bon accord avec la valeur tabulée pour le Cu. On observe que a_0 augmente avec la quantité de Ge, atteignant une valeur de 3,628 Å

7. Aucune indication d'une présence de la phase Cu_3Ge n'a été observée.

pour $x = 0,04$ soit un gonflement de la maille de 0,4%. Les rayons atomiques du Cu et du Ge étant respectivement de 135 et 125 pm, l'observation d'une dilatation du paramètre de maille laisse penser que le Ge se place en position interstitielle et non substitutionnelle.

La résistivité électrique mesurée à température ambiante montre une augmentation monotone avec l'augmentation de la concentration de Ge, depuis $9,8 \mu\Omega.\text{cm}$ à $x = 0$ jusqu'à $219,5 \mu\Omega.\text{cm}$ pour $x = 0,15$ (voir tableau V.6).

V.3.3 Discussion générale

V.3.3.1 Influence de la quantité de Ge sur la microstructure des films

Les mesures *in situ* MOSS et SDRS ont révélé un décalage des premiers stades de croissance vers des épaisseurs déposées plus faibles lors de la présence de Ge (figure V.16). Ce décalage traduit une plus forte densité d'îlots en surface en présence de Ge, comme observée sur les micrographies STEM-HAADF pour $h_f = 1 \text{ nm}$ (voir figure V.17). Ainsi, les films croissent en développant de plus petites tailles de grains, confirmé par les analyses STEM et EBSD (figure V.19 et V.20). L'augmentation de la densité d'îlots s'accompagne d'un changement de morphologie des îlots pouvant expliquer l'élargissement de la résonance plasmon sur le signal SDRS (figure V.16.b.). Quand le rapport d'aspect des îlots décroît (le rapport hauteur/diamètre diminue), la résonance plasmon se modifie, induisant une diminution et un élargissement de la bande d'adsorption.

De plus, les caractérisations *ex situ* des films $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x$ montrent que l'ensemble de la microstructure du film est impactée par la présence du Ge. Ceci inclut la phase cristalline formée, la texture, la taille des grains, la morphologie de surface. Nous avons aussi observé une évolution quasi linéaire de la résistivité des films avec l'ajout de Ge, qui suit une pente de $13 \mu\Omega.\text{cm} / \text{at.}\%$ Ge. Cette variation est plus grande que celle reportée pour l'incorporation de Ge en solution solide dans le Cu, soit $3,7 \mu\Omega.\text{cm} / \text{at.}\%$ Ge [237]. Les valeurs de résistivité atteignent $219 \mu\Omega.\text{cm}$ pour $x = 0,15$, ce qui exclut la formation d'une phase faiblement résistive telle que le Cu_3Ge [220, 238]. Cependant, une analyse quantitative de la résistivité est difficile de par les différentes contributions associées à cette valeur de résistivité. On peut citer la diffusion par les solutés de Ge [237, 239] dans la matrice de Cu et la diffusion par les joints de grains [239–241] qui devient plus importante quand la taille des grains diminue avec l'augmentation de la quantité de Ge. Des tendances similaires ont déjà été observées par Misják *et al.* pour des films Cu-Mn [242].

Pour des faibles concentrations en Ge ($x < 0,04$), on peut considérer que les atomes de Ge diffusent dans le Cu, menant à la formation de solutions solides de structure CFC. Les mesures $\sin^2\psi$ montrent une expansion du paramètre de maille libre de contrainte, ce qui est en adéquation avec l'insertion d'atomes de Ge dans la maille de Cu en interstitiel. De plus, Frank *et al.* ont montré que le Ge diffuserait plus rapidement pour se positionner en site interstitiel plutôt qu'en site substitutionnel du Cu [243].

Pour des teneurs plus importantes en Ge, Becht *et al.* [213] mettent en évidence la forte interaction chimique entre le Cu et le Ge et ciblent leur étude sur la phase Cu_5Ge , qu'ils observent spécifiquement dans le cas des films minces plutôt que la phase Cu_3Ge , phase la plus stable pour les massifs. Dans notre étude, les pics de diffraction à $2\theta = 40,3^\circ$ et $2\theta = 42,8^\circ$ observés pour $x > 0,07$, peuvent être associés à la formation de cette phase Cu_5Ge : le pic à $40,3^\circ$ correspond à la diffraction des plans $\{10\bar{1}0\}$ et le pic à $42,8^\circ$ correspond à la diffraction des plans $\{0002\}$ du Cu_5Ge . Plus récemment, Fang *et al.* [220] mettent en évidence deux composés différents, Cu_3Ge et $\text{Cu}_{17}\text{Ge}_3$, selon la concentration en Ge. On notera que la stoechiométrie $\text{Cu}_{17}\text{Ge}_3$ est proche de celle du Cu_5Ge . De plus, ces auteurs obtiennent la phase Cu_3Ge seulement pour des concentrations supérieures à 20%, ce qui est bien supérieur à la gamme explorée dans notre étude, renforçant l'hypothèse de la formation de la phase Cu_5Ge de plus faible stoechiométrie en Ge.

V.3.3.2 Influence de la quantité de Ge sur la contrainte des films

L'association des différentes techniques de mesure *in situ* et les caractérisations microstructurales et morphologiques ont révélé que l'ajout de Ge induit des modifications de la taille des grains et de la morphologie de surface des films, dues à la modification des premiers stades de croissance. On note ici que les effets cinétiques peuvent être négligés dans cette série d'échantillons compte tenu des faibles variations de vitesse ($R = 0,20 \text{ nm/s}$ pour $x = 0$ et $R = 0,24 \text{ nm/s}$ pour $x = 0,15$, voir tableau V.6).

L'origine de la contrainte de compression dans le stade post-continuité est le sujet de beaucoup de débats, ici nous considérerons uniquement le mécanisme de diffusion des atomes dans les joints de grains largement décrit dans le chapitre précédent. On rappelle que d'après ce modèle, l'amplitude de compression générée est dépendante des paramètres suivants : L , la taille latérale des grains, R , la vitesse de dépôt, D , le coefficient de diffusion en surface des atomes. Une forte dépendance de la contrainte de compression avec la densité de joints de grains est donc attendue [24, 31, 187, 244]. Dans ce sens, l'observation d'une augmentation de la contrainte de compression avec l'augmentation de la quantité de Ge peut s'expliquer par la diminution de la taille des

V.3 Effet d'alliage dans le système $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x$, des premiers stades de croissance à la microstructure

grains déduite des observations STEM et EBSD.

Au-delà de l'amplitude des contraintes, on constate des changements concernant le développement d'un régime stationnaire. Pour le film de Cu pur, le régime stationnaire n'est jamais atteint et la contrainte augmente légèrement en tension avec l'augmentation de l'épaisseur, ce qui n'est pas ou peu observé pour les alliages. Le modèle proposé par Thompson *et al.* [32, 244], prend en compte la contribution de deux mécanismes compétitifs dans la génération de la contrainte instantanée post-continuité. D'une part, une contribution en compression due à la diffusion des adatoms dans les joints de grains et d'autre part, une contribution en tension, liée à la croissance de grains durant la formation du film, pouvant mener à des morphologies de grains en forme de "V". Ce phénomène a déjà été évoqué dans le Chapitre IV. Le mécanisme de croissance de grains pour le Cu pur est confirmé par les observations microstructurales faites en STEM, mettant en évidence des grains en "V", mais aussi des grains traversant l'épaisseur totale du film (figure V.19.a.). Cependant, l'ajout de Ge tend à inhiber la croissance de grains en favorisant la re-nucléation de grains dans l'épaisseur, comme nous pouvons le voir pour l'alliage le plus riche en Ge ($x = 0,15$). Comme le montre la figure V.19.c., les grains croissent avec une taille de grain latérale constante, observation en accord avec l'apparition d'un régime stationnaire ne développant pas de contribution en tension.

En conclusion de ce chapitre, il est important de remarquer que la prédiction des microstructures, des contraintes et de la cinétique de croissance par une analyse thermodynamique (critère de Bauer et température homologue) est insuffisante. En effet, des facteurs aussi importants que : l'énergie de diffusion en surface, les propriétés surfactantes du substrat, la réactivité chimique, peuvent contrôler et modifier la cinétique de croissance des films, depuis le mode de croissance jusqu'à la microstructure finale.

De plus, la corrélation entre la densité de joints de grains et la contrainte résiduelle a déjà été mise en évidence par Kaub *et al.* dans les systèmes de films minces Cu-Ag et Cu-V [82]. Dans ces deux systèmes, l'ajout d'un second élément métallique dans le Cu conduit à une augmentation de la contrainte en tension [81]. Ils observent, grâce à des mesures par sonde atomique, la ségrégation de l'élément additif dans les joints de grains. Des faits similaires sont reportés lors d'une étude de croissance de films Cu-Ni [79].

Les micrographies STEM-HAADF des films de Cu pur, $\text{Cu}_{0,98}\text{Ge}_{0,02}$ et $\text{Cu}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$ sont montrées figure V.22.a. b. et c., respectivement. Dans le cas du Cu et du $\text{Cu}_{0,98}\text{Ge}_{0,02}$, la majorité des contrastes visibles sur les micrographies sont des contrastes de diffraction.

Chapitre V. Effet d'alliage et d'interface : contrôler les morphologies de croissance

En effet, la localisation du détecteur HAADF dans la colonne ne permet malheureusement pas de s'affranchir complètement des contrastes dus à la diffraction des électrons. Cependant sur la micrographie du film $\text{Cu}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$, aucun contraste de diffraction n'est visible, pourtant une inhomogénéité dans les contrastes est présente : des contrastes plus foncés sont observés dans les joints de grains. Or, le détecteur HAADF permet l'observation de contrastes dus principalement au numéro atomique Z , la densité, et l'épaisseur traversée. Il n'est pas possible malheureusement de décorrélérer la contribution de ces trois caractéristiques sans analyse complémentaire. Une analyse chimique fine serait nécessaire pour confirmer ce point. Cependant, on peut supposer que la différence de contraste observée entre le cœur du grain et le joint de grains provient d'une différence de concentration en Ge et d'une différence de densité dans les joints de grains. Alors, il n'est donc pas exclu qu'une ségrégation dynamique du Ge affecte la contrainte des films minces.

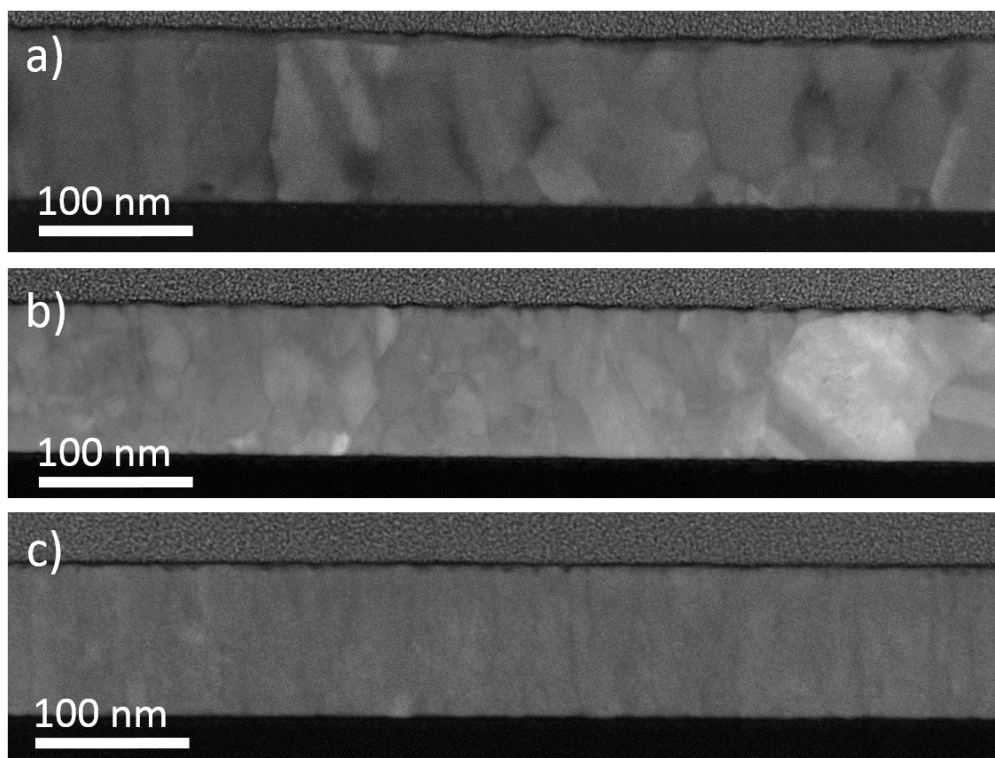


Figure. V.22 – Micrographies STEM-HAADF des films de a) Cu b) $\text{Cu}_{0,98}\text{Ge}_{0,02}$ et c) $\text{Cu}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$ avec une longueur de caméra de 20 cm et une taille de sonde de 0,7 nm.

Résumé

- Manipulation complète des premiers stades de croissance et de la microstructure des films Ag et Cu par l'utilisation d'un élément additif, le Ge :
 - Utilisation de sous-couches, système Ag/*a*-Ge et Cu/*a*-Ge :
 - Augmentation et amélioration de la texture (111)
 - Homogénéisation de la taille des grains
 - Dynamique de croissance complexe
 - Conséquences microstructurales similaires mais origines différentes :
 - Cu : effet d'alliage à l'interface et ségrégation => Croissance 2D de l'alliage Cu_5Ge + épitaxie locale du Cu/ Cu_5Ge
 - Ag : prépondérance de l'énergie de diffusion en surface et ségrégation => augmentation de la cinétique de la croissance 3D de Ag/*a*-Ge
 - Effet d'alliage et co-dépôt du Cu et du Ge
 - Modulation des différents stades de croissance : si x augmente, h_c diminue
 - Pour $x < 0,07$, amélioration de la texture (111) des films, diffusion en position interstitiel des atomes de Ge
 - Pour $x \geq 0,07$, formation d'un alliage Cu_5Ge
 - Diminution de la taille des grains et de la quantité de macles avec l'augmentation de x
 - Contrôle du taux de contrainte résiduelles avec x , amélioration de l'état stationnaire et augmentation de la contrainte en compression avec x

Chapitre VI

Premiers stades de croissance d'un métal de
faible mobilité, le W

Sommaire

VI.1 Introduction et problématique	215
VI.2 Premiers stades de croissance du W, couplage MOSS et DRX	218
VI.2.1 Mise en évidence d'une compétition de phase W_α / W_β	218
VI.2.2 Suivi <i>in situ</i> et en temps réel de la croissance de W sur <i>a</i> -Si	221
VI.3 Étude de la stabilité de la phase W_α	227
VI.3.1 Co-dépôts $W_{1-x}Si_x$, phase cristallisée et contrainte résiduelle	227
VI.3.1.1 Phénomène de cristallisation des différents alliages $W_{1-x}Si_x$	227
VI.3.1.2 Microstructure des films $W_{1-x}Si_x$	230
VI.3.1.3 Évolution des contraintes en fonction de la teneur en Si	231
VI.3.1.4 Conclusion	234
VI.3.2 Effet balistique sur la croissance du W	234
VI.4 Conclusion	239

VI.1 Introduction et problématique

Les études précédentes ont fait état de la croissance d'un métal dit de forte mobilité mais qu'en est-il de celle des éléments de faible mobilité? Il a déjà été mentionné dans le chapitre I que les éléments de faible mobilité ne présentaient pas de croissance 3D et donc ne développaient pas un comportement C-T-C en contrainte.

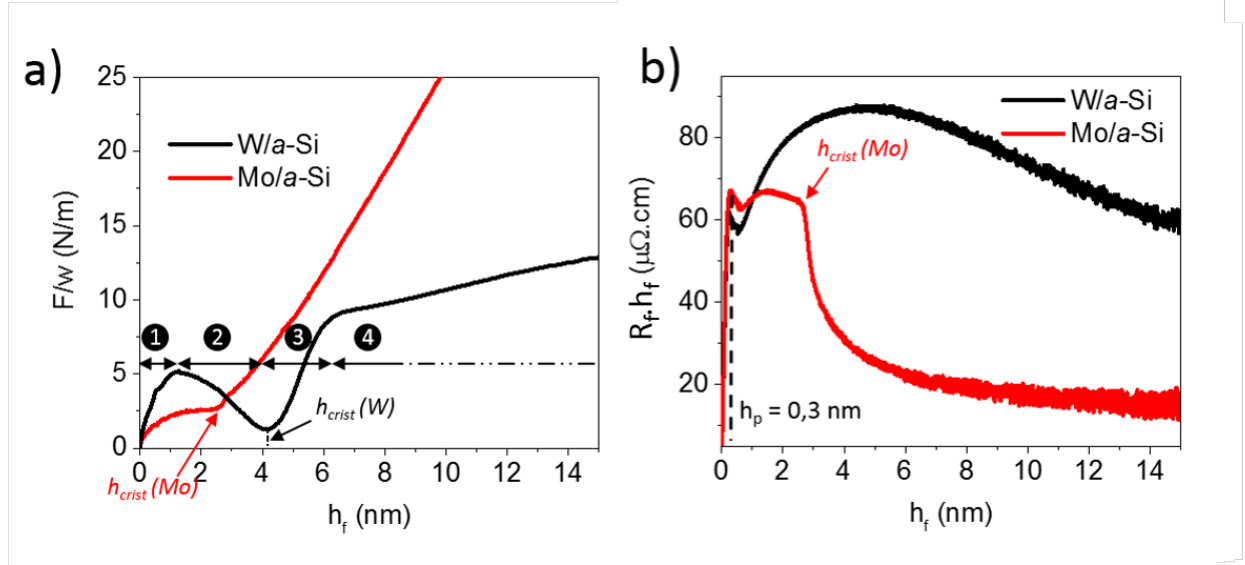


Figure. VI.1 – a) Évolution de F/w et b) de la résistivité en fonction de h_f pour la croissance de Mo (courbe rouge) et de W (courbe noire) sur une sous-couche de *a*-Si. Les conditions de dépôt pour le W (resp. Mo(MOSS/Résistivité)) sont : $R = 0,04$ (resp. $(0,06/0,03)$) nm/s ; $P = 0,17$ (resp. $(0,24/0,5)$) Pa ; $T = 300$ K et le substrat est à la masse pour les deux métaux. Les stades 1 à 4 de la figure VI.1.a. se réfèrent à la croissance du W (voir texte).

À titre d'exemple, le suivi de l'évolution de F/w et de la résistivité en fonction de l'épaisseur déposée, h_f , de Mo est présenté en figure VI.1. L'étude de ce matériau ayant été largement détaillée dans des travaux précédents [1, 2, 38, 39], nous ne reprendrons ici que les résultats phares de ces études. Le Mo, métal de faible mobilité ($T_h = 0,1$), présente une croissance 2D, se traduisant par un comportement complexe en contrainte (voir figure VI.1.a. courbe rouge). Le premier stade pour $h_f < 1$ nm, par le jeu de la contrainte de surface développe une contrainte en tension puis un plateau de contrainte nulle qui sont associés à la formation d'une phase amorphe. Pour $h_f = h_{crist} = 2,5$ nm, un saut en tension de la contrainte instantanée σ_i est observé. Ce pic de tension est associé à la nucléation de germes cristallins de Mo répartis aléatoirement à la surface ou à l'interface. La cristallisation de ces germes se produit sur toute l'épaisseur du film de manière "explosive". Les germes cristallins nucléés vont alors croître latéralement jusqu'à rencontrer d'autres germes et cristalliser ainsi tout le film de Mo [39]. Le comportement de la résistivité est plus complexe par rapport aux éléments de forte mobilité. Une

légère baisse est observée dès $h_p = 0,3 \text{ nm}$, c'est le stade de percolation, du fait de la conduction de la sous-couche de *a*-Si dopée par les atomes de Mo présents en surface (voir figure VI.1.b.). Une chute de la résistivité atteste de la transition amorphe-cristal, détectée vers $h_f = h_{crist} = 2,5 \text{ nm}$ en bon accord avec le saut de tension sur la mesure de contrainte. La résistivité adopte ensuite la valeur du Mo cristallin, soit $R_f \cdot h_f = 17 \mu\Omega \cdot \text{cm}$.

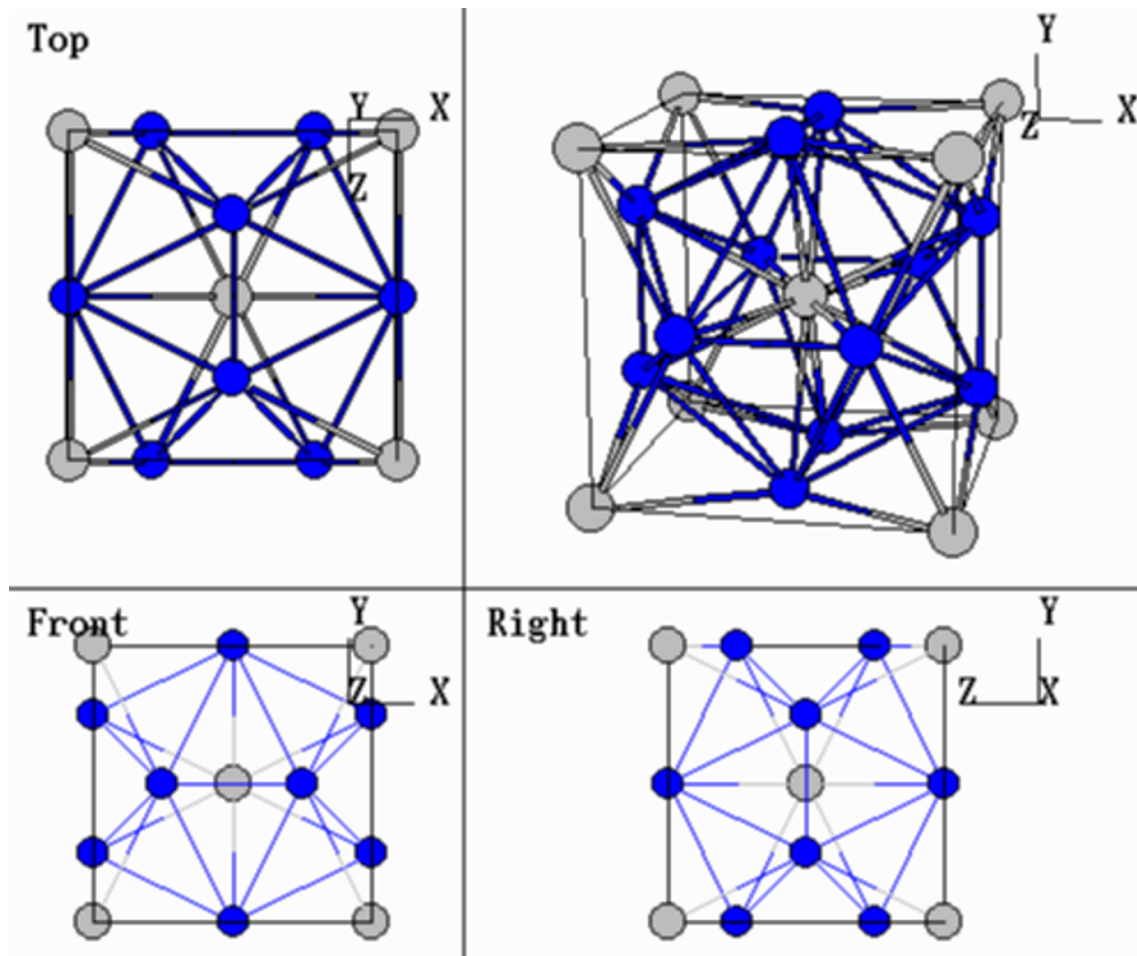


Figure. VI.2 – Représentation de la structure A15 correspondante à la phase W_β . Les atomes gris et bleus correspondent aux atomes placés aux sites de réseau d'un cubique centré et en sites tétraédriques, respectivement. [245]

Le tungstène, matériau réfractaire ayant une température de fusion $T_f = 3\,422 \text{ °C}$ et une température homologe $T_h = 0,08$ est également considéré comme un métal de faible mobilité. Cependant, les évolutions de la contrainte et de la résistivité en cours de croissance sont très différentes de celles du Mo. En effet, les premiers stades de croissance du W développent une évolution de contrainte complexe, avec une succession de 4 stades bien distincts (voir figure VI.1.a. courbe noire). Un premier stade présente une contrainte instantanée en tension pour $h_f < 1,2 \text{ nm}$. Il s'en suit une transition de la contrainte

instantanée en compression pour $1,2 < h_f < 4,2$ nm. Un troisième stade en tension est observé dès $h_f = 4,2$ nm. Enfin, une rupture de pente nette est observée à $h_f = 6$ nm, la contrainte instantanée diminuant de 4,9 GPa à 0,5 GPa. Ce comportement atypique a été également observé par dépôt chimique en phase vapeur par Leusink *et al.* [246].

De plus, la mesure de résistivité *in situ* atteste du stade de percolation par une chute à $h_p = 0,3$ nm. Puis la résistivité augmente jusqu'à $h_f \sim 5$ nm pour atteindre une valeur maximum de $\sim 85 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ et enfin décroître quasi linéairement. Le changement de pente de la résistivité traduit le passage d'une phase plus résistive à moins résistive. En effet, à cette faible épaisseur, l'apparition de défauts microstructuraux (défauts ponctuels, joint de grains, *etc.*) ne peut être rendue seule responsable d'un changement de pente aussi important de la résistivité.

La co-existence de deux phases allotropiques, la phase W_α et la W_β , possédant des propriétés radicalement différentes (on peut citer la résistivité électrique qui varie de $30\text{-}40 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour le W_α à $100\text{-}300 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour le W_β [247]), a été l'objet d'un grand nombre d'études, visant à l'amélioration des contacts en microélectronique¹. Ces deux phases cristallines sont de structure cubique centrée (CC) pour le W_α et de type A15 pour le W_β , respectivement (voir figure VI.2 pour la phase A15). La phase A15 dérive de la structure CC par l'occupation de la moitié des sites tétraédriques de cette dernière et présente donc 8 atomes par maille. Piloter la phase formée constitue un enjeu majeur du fait des propriétés extrêmement différentes de ces deux phases. Si la communauté scientifique a longtemps recherché à stabiliser la phase W_α pour ses propriétés de conduction électriques, la phase W_β suscite un regain d'intérêt de par son effet SHE (spin Hall effect), permettant à un courant longitudinal de charge de se transformer en courant de spin transverse (application en spintronique) [248].

Historiquement, la phase W_β était assimilée à la structure W_3O [249] ce qui explique que de nombreux auteurs se réfèrent à la présence d'oxygène dans les films de W. Des études plus récentes semblent montrer que l'apparition de cette phase n'est pas obligatoirement corrélée à la présence d'oxygène. La pression dans l'enceinte et la vitesse de dépôt seraient également impliquées dans la formation de cette phase W_β [250, 251]. L'explication proposée reste néanmoins liée à la présence d'impuretés (C, N et O) mais cette fois-ci à la cinétique d'incorporation de celles-ci dans les couches de W. La mobilité des espèces W semble également avoir son importance. Dans une étude par GLAD, Karabacak *et al.* [252] ont montré que l'effet d'ombrage induit des différences de mobilités

1. Utilisation courante comme barrière de diffusion et contacts électriques

en surface et génère ainsi une compétition entre les deux phases du W.

La problématique d'une compétition de phase dans les premiers stades de croissance ayant été posée ainsi que de l'influence d'agents contaminants, les films de W étudiés seront principalement déposés sur une sous-couche *a*-Si, préalablement déposée sur substrat de Si, pour s'affranchir des effets de contamination à la surface et de variations de rugosité d'un substrat à l'autre.

L'évolution complexe de la contrainte et de la résistivité observée en figure VI.1 pourrait-elle s'expliquer par une compétition des deux variétés allotropiques du W? Les hypothèses sont alors les suivantes : existe-t-il une transition amorphe-cristal du W? Les phases W_α et W_β coexistent-elles? Si oui, se forment-elles successivement ou simultanément? L'épaisseur déposée de W est-elle corrélée à la phase cristalline stabilisée?

Le but de l'étude présentée ici sera à la fois de comprendre le rôle de cette compétition de phase dans les premiers stades de croissance et de connaître la stabilité des phases en présence.

Une première étude sera réalisée sur les premiers stades de croissance du W/*a*-Si. Une approche en laboratoire par le biais de multicouches, puis une analyse utilisant le faisceau synchrotron à SOLEIL permettra d'établir le scénario de la croissance du W sur *a*-Si. Puis, une deuxième partie sera consacrée à l'étude de la stabilité de la phase W_α , soit lors de l'introduction d'un élément minoritaire (dépôt $W_{1-x}Si_x$) soit lors de dépôts avec des effets d'énergie différents.

VI.2 Premiers stades de croissance du W, couplage MOSS et DRX

VI.2.1 Mise en évidence d'une compétition de phase W_α / W_β

Une première étude en laboratoire, sur des multicouches W/*a*-Si a été réalisée. Les multicouches sont constituées de couches de W d'épaisseur variable (1,7-8,2 nm) et de couches de *a*-Si d'épaisseur fixée (10 nm). En effet, une analyse des phases en présence dans les premiers stades de croissance, nécessite de sonder des épaisseurs de W très fines. Le volume diffractant est alors très faible et ne permet pas une analyse DRX avec les appareillages de laboratoire. Ainsi, la réalisation de multicouches permet d'augmenter ce volume diffractant, tout en conservant les phases cristallines formées

VI.2 Premiers stades de croissance du W, couplage MOSS et DRX

à une épaisseur donnée. Afin que l'analyse DRX soit représentative et fournisse des informations pertinentes sur les phases formées en cours de croissance, il est indispensable que le dépôt de chaque bi-couche soit parfaitement reproductible. La reproductibilité a été vérifiée par un suivi de contrainte en cours de croissance et une étude MET. Les résultats sont reportés en Annexe A.

Les paramètres de dépôt utilisés pour les différentes multicouches dans cette partie sont répertoriés dans le tableau VI.1.

Matériau	Pression (Pa)	Puissance (W)	Vitesse de dépôt (nm/s)	h_f (nm)
[W/ <i>a</i> -Si] _{×20}	W 0,17	50 DC	0,04	1,7
	Si 0,24	150 RF	0,03	10
[W/ <i>a</i> -Si] _{×19}	W 0,17	50 DC	0,04	2,6
	Si 0,24	150 RF	0,03	10
[W/ <i>a</i> -Si] _{×8}	W 0,17	50 DC	0,04	3,6
	Si 0,24	150 RF	0,03	10
[W/ <i>a</i> -Si] _{×8}	W 0,17	50 DC	0,04	5,6
	Si 0,24	150 RF	0,03	10
[W/ <i>a</i> -Si] _{×8}	W 0,17	50 DC	0,04	8,2
	Si 0,24	150 RF	0,03	10

Tableau VI.1 – Paramètres de dépôt des multicouches W/*a*-Si étudiées dans cette partie.

Les figures VI.3.a. et b. montrent l'évolution des diffractogrammes pour les différentes multicouches déposées. Pour $h_f(W) = 1,7$ nm, un signal très large est observé, centré à $2\theta \sim 39,5^\circ$, caractéristique d'une phase amorphe ou nanocristalline. Il est connu que les amorphes métalliques donnent lieu à une raie de diffraction très large, dont la position correspond à une distance assez proche de la distance premiers voisins. Cette raie de diffraction est en réalité centrée sur la distance interplanaire des plans denses de la structure cristalline correspondante, soit dans ce cas $d \sim 2,3 \text{ \AA}$. Le passage d'une structure amorphe, nanocristalline et enfin cristalline se fait de manière progressive et continue. La DRX n'est pas capable de distinguer les structures amorphes de celles nanocristallines. On supposera alors que le film est amorphe à $h_f = 1,7$ nm. Pour $h_f(W) = 2,6$ nm, on observe que le signal diffracté augmente mais demeure très étalé. La forme de ce signal peut être reproduite en considérant la somme de deux contributions centrées autour de 37 et $39,5^\circ$, donc pouvant provenir des réflexions $W_{(200)}^\beta$, $W_{(210)}^\beta$ et/ou $W_{(110)}^\alpha$. On en déduit qu'à cette épaisseur le film est devenu nanocristallin. Pour $h_f(W) = 3,6$ nm, on observe l'apparition de deux pics distincts de diffraction, moins larges que ceux observés précédemment. Ces deux pics sont centrés à environ $35,8$ et $40,2^\circ$; soit

aux angles de diffraction correspondants aux plans $\{110\}$ de la W_α et $\{200\}$ de la W_β . Pour les multicouches plus épaisses, seul le pic de diffraction associé aux plans $\{110\}$ de la phase W_α est observé. Des pics satellites de part et d'autre du pic principal sont apparents (flèches noires sur la figure VI.3.a.) : ce sont des franges d'épaisseurs finies du W cristallin, leur existence démontre d'une part que les grains cristallins sont cohérents sur l'épaisseur de la couche et d'autre part que la reproductibilité des bicouches est excellente dans toute l'épaisseur du film.

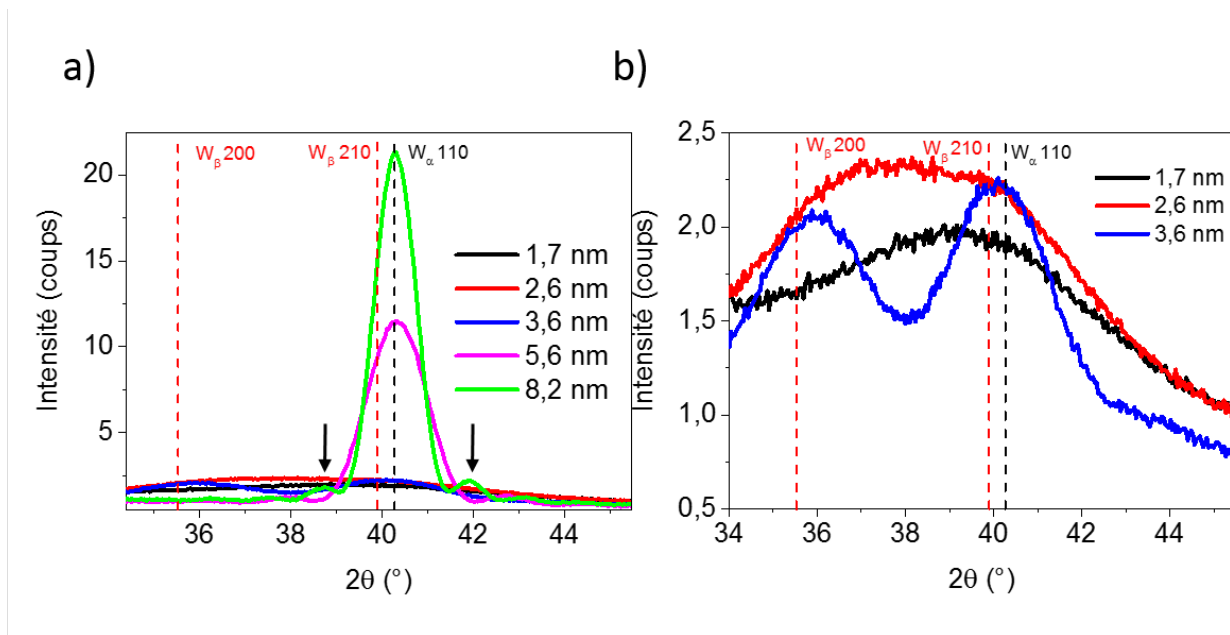


Figure. VI.3 – a) et b) Diffractogrammes $\omega - 2\theta$ ($\omega = \theta - 0,5^\circ$) des multicouches W/*a*-Si pour différentes épaisseurs $h_f(W)$: 1,7 ; 2,6 ; 3,6 ; 5,6 ; 8,2 nm. Les flèches noires indiquent la présence de pics satellites reliés à l'épaisseur du W cristallin.

Le scénario proposé est alors le suivant : la croissance débute par un dépôt de W amorphe puis des germes cristallins nucléent alors, de phase W_α et de phase W_β . La structure A15 possédant un grand nombre de défauts, elle est relativement proche de la phase amorphe, pouvant expliquer son apparition dès les premiers stades de croissance. Puis, le film continue de croître avec une forte prépondérance de la phase W_α , le pic de diffraction lié à la phase W_β n'étant plus apparent sur les diffractogrammes à plus fortes épaisseurs de W. La formation de la phase W_α peut alors résulter d'une compétition entre énergie de surface et de volume comme il a été évoqué dans la littérature pour la croissance du Ta [2, 47]. Malheureusement, il est impossible, avec les moyens au laboratoire, de savoir si des germes de W_β restent enterrés dans les couches plus profondes ou si ces germes recristallisent en phase W_α par la suite². De plus, dans le cas des systèmes

2. Notons que la stabilité de la phase W_α fait l'objet d'une étude en laboratoire dans la partie VI.3.

multicouches, deux interfaces W sur *a*-Si et *a*-Si sur W sont présentes. Dans le cas où ces deux interfaces seraient asymétriques³, la cristallisation du W peut être influencée par la formation de l'interface supérieure, c'est à dire quand le Si est déposé sur le W. Afin d'étudier uniquement la formation de l'interface W sur *a*-Si et de valider le scénario proposé par l'étude en laboratoire, un suivi de la croissance par DRX et XRR de manière *in situ* et en temps réel sous faisceau synchrotron a été réalisé.

VI.2.2 Suivi *in situ* et en temps réel de la croissance de W sur *a*-Si

Cette étude a été réalisée sur la ligne de lumière SIXS du synchrotron SOLEIL, dans le bâti de dépôt du groupe de B. Krause (voir Chapitre II partie II.9). Les paramètres de dépôt sont détaillés dans le tableau VI.2. Rappelons que la mesure XRR *in situ* donne directement accès aux épaisseurs déposées, nous avons donc choisi de présenter les figures en fonction de celle-ci.

Matériau	Pression (Pa)	Puissance (W)	Vitesse de dépôt (nm/s)	h_f (nm)	Substrat	Bias (V)
<i>a</i> -Si	0,37	60 RF	0,06	8	SiO _x	masse
W	0,37	40 DC	0,02	35	<i>a</i> -Si	masse

Tableau VI.2 – Paramètres de dépôt du film W/*a*-Si étudié dans cette partie.

La figure VI.4 montre les mesures obtenues lors du dépôt de la couche de W, la croissance de la sous-couche de *a*-Si ne sera pas détaillée. La mesure de F/w en fonction de l'épaisseur (figure VI.4.c.) présente les 4 stades caractéristiques déjà observés dans notre bâti PUMA (voir figure VI.1) et confirme la reproductibilité de la croissance de W sur *a*-Si. On constate que l'évolution complexe des contraintes peut s'expliquer par un changement de phase en présence au cours de la croissance comme le démontre le signal DRX, montré en figure VI.4.b. En effet, le suivi DRX révèle la formation d'une phase amorphe en début de croissance qui cristallise pour $h_f(W) = h_{crist} = 2,9$ nm. La présence de franges d'épaisseur finies, la diminution du signal de l'amorphe et la forte augmentation de l'intensité du signal centré à $q_{\perp} = (4\pi \sin\theta)/\lambda = 2,8 \text{ \AA}^{-1}$ attestent d'une cristallisation totale de la couche de W déposée. De ce suivi DRX en temps réel sont extraits différents diffractogrammes en fonction du vecteur d'onde q_{\perp} suivant la direction

3. Il a déjà été montré dans des systèmes Mo/Si et Pd/Si que l'interface métal sur Si ne développait pas les mêmes caractéristiques que l'interface Si sur métal.

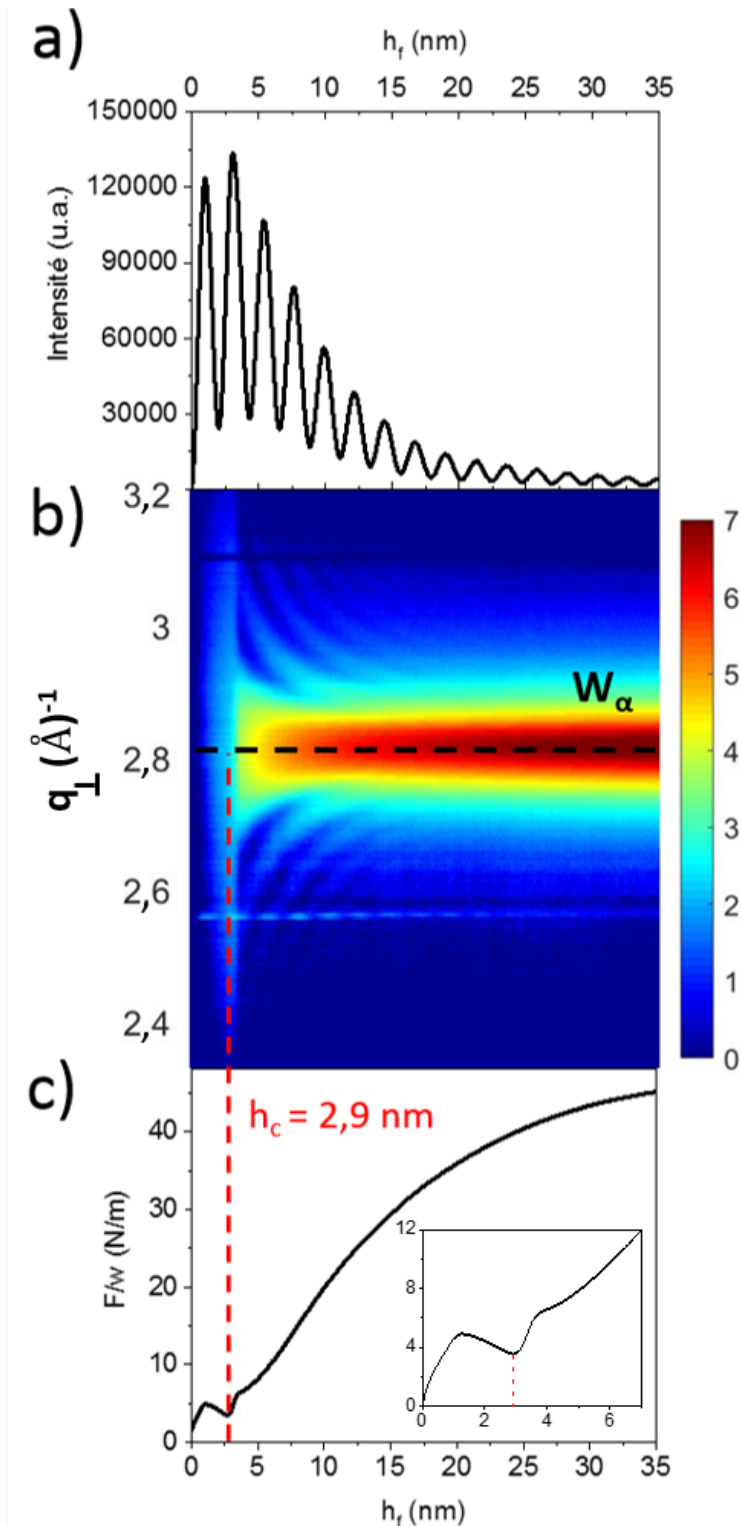


Figure. VI.4 – Évolution du signal a) XRR, b) DRX et c) F/w en fonction de l'épaisseur déposée de W sur *a*-Si. q_{\perp} représente le vecteur de diffraction dans la direction de croissance. Le trait en pointillés rouges indique l'épaisseur de la transition amorphe-cristal. Les pointillés noirs repèrent la position théorique de la réflexion $W_{(110)}^{\alpha}$. Les franges d'épaisseur finies sont visibles sur la figure b). Elles sont remarquables par leur forme en "arc" et elles se rapprochent de la réflexion $W_{(110)}^{\alpha}$ avec l'augmentation de h_f .

de croissance, pour différents temps de dépôt (voir figure VI.5.a.).

Pour $h_f(W) = 1,2$ nm, on observe un large signal centré à $q_{\perp} = 2,8 \text{ \AA}^{-1}$ indiquant la formation d'une couche amorphe au sens de la diffraction. Pour $1,2 < h_f(W) < 2,7$ nm, le signal de diffraction présente une asymétrie et son intensité augmente. Ce signal pourrait être la convolution de différentes contributions : les plans $\{200\}$, $\{210\}$, $\{211\}$ de la phase W_{β} et/ou les plans $\{110\}$ de la phase W_{α} . Ce signal trahit la présence de germes nanocristallins de phase W_{α} et W_{β} .

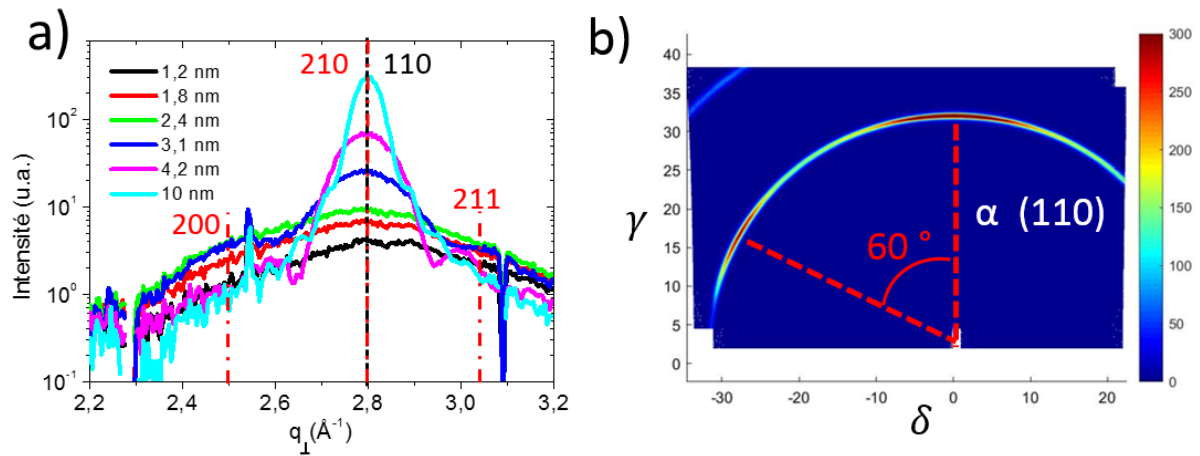


Figure. VI.5 – a) Diffractogrammes extraits de la mesure DRX pour différents temps de dépôt de W. En rouge (resp. noir) les positions théoriques des pics de W_{β} (resp. W_{α}). b) Cliché de diffraction 2D du film de W pour 35 nm d'épaisseur, γ et δ correspondent aux angles du détecteur dans l'espace réel.

Lorsque $h_f(W) = 3,1$ nm, la figure VI.5.a. montre la présence de franges d'égale épaisseur autour du pic centré à $q_{\perp} = 2,8 \text{ \AA}^{-1}$, traduisant la formation d'une phase pure de W_{α} orientée (110) dans la direction de croissance. Ainsi, la phase W_{α} est préférentiellement stabilisée dès l'apparition du stade de cristallisation. On en déduit donc que, pour une épaisseur déposée de $h_{crist} = 2,9$ nm, la cristallisation de la phase W_{α} du film s'initie depuis une structure nanocristalline composée de germes de phase W_{α} et W_{β} . Ces observations sont en bon accord avec Rosnagel *et al.* [253] qui mettent en avant la formation de phase W_{β} majoritaire par pulvérisation en dessous de 4 nm déposés, puis d'une phase W_{α} prépondérante au delà.

Enfin, pour $h_f(W) = 4,2$ et 10 nm, l'intensité du signal centré à $q_{\perp} = 2,8 \text{ \AA}^{-1}$ continue d'augmenter et les franges d'égales épaisseur se rapprochent du pic d'intensité attestant d'une croissance de la phase W_{α} texturée (110). La croissance de cette phase W_{α} est également mise en exergue par le cliché de diffraction 2D montré figure VI.5.b.

pour $h_f(W) = 35 \text{ nm}$. Ce cliché présente un seul anneau de diffraction qui pourrait correspondre à la diffraction des plans $W_\alpha(110)$ ou des plans $W_\beta(210)$. En revanche la présence de renforcements d'intensité à $\pm 60^\circ$ est caractéristique d'une texture (110).

La formation d'une phase amorphe puis nanocristalline est associée au deux premiers stades définis par la mesure de contrainte (figure VI.4.c.), le premier en tension jusqu'à $h_f = 1,2 \text{ nm}$ et le deuxième en compression jusqu'à $h_f = 2,9 \text{ nm}$. Le premier stade est associé à une modification de la contrainte de surface due à l'apport de quantité de matière sur le substrat. On retrouve l'allure caractéristique et exponentielle de ce saut de contrainte de surface qui s'exprime dans le cas d'un cristal de taille finie :

$$\frac{F}{w}(h_f < 1,2 \text{ nm}) = \Delta f(1 - e^{-\frac{h}{\zeta}}) \quad (\text{VI.1})$$

avec $\Delta f = f_W - f_{a-Si} + f_{W/a-Si}$, le saut de contrainte de surface, f_{a-Si} la contrainte de surface du a -Si, f_W la contrainte de surface du W et $f_{W/a-Si}$ la contrainte d'interface [34]. Ce stade est rapide et correspond à une croissance plutôt 2D du W sur a -Si.

Le second stade est quant à lui en compression, $\sigma_i = -1 \text{ GPa}$, lié au dépôt d'une phase nanocristalline. Dans le cas des films semi-conducteurs amorphes, Floro *et al.* [254] ont proposé le scénario suivant : dans le but d'augmenter leur densité électronique locale, les atomes arrivant sur le substrat vont "se rapprocher" de manière à augmenter leur coordinence et ainsi créer un excès de densité atomique au sein de la couche. Lorsque cette couche atomique est ensuite enterrée et recouverte par une nouvelle couche, la couche précédemment formée voulant retrouver une densité électronique d'équilibre va chercher à se dilater. La couche étant enterrée, elle se retrouve bloquée dans cette configuration et crée alors une contrainte de compression incrémentale. Il est important de noter que le W est métallique et la phase formée est nanocristalline. On ne peut donc pas appliquer directement ce modèle proposé à notre système, mais il permet une première approche pour comprendre cette génération de contrainte. De plus, les espèces énergétiques constituant le flux peuvent également créer une contrainte de compression par un effet de bombardement de la phase nanocristalline.

Pour $h_f(W) = h_{crist} = 2,9 \text{ nm}$, une transition de la contrainte instantanée en compression vers une contrainte instantanée en tension est observée (voir figure VI.4.c.) avec $\sigma_i = 4,9 \text{ GPa}$. En effet, la cristallisation de la couche induit un changement relatif du volume

induisant des déformations élastiques dans le film selon :

$$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{\parallel} = -\frac{1}{3} \frac{\delta V}{V} \Bigg)_{a \rightarrow c} \quad (\text{VI.2})$$

Le matériau étant isotrope, on peut écrire :

$$\sigma_{\parallel} = M_f \epsilon_{\parallel} = -\frac{1}{3} M_f \frac{\delta V}{V} \Bigg)_{a \rightarrow c} = -\frac{1}{3} \frac{E}{(1 - \nu)} \frac{\delta V}{V} \Bigg)_{a \rightarrow c} \quad (\text{VI.3})$$

avec M_f le module biaxial du film, E le module d'Young, ν le coefficient de Poisson, ϵ_{\parallel} (resp. σ_{\parallel}) la déformation (resp. la contrainte) induite par le changement de volume. En prenant les valeurs du W_{α} massif, soit $E = 405$ GPa, $\nu = 0,28$ [255], $\sigma_i = 4,9$ GPa, on obtient $\left(\frac{\delta V}{V}\right)_{a \rightarrow c} = -2,6\%$. Ceci est en bon accord avec le changement de volume observé lors de la cristallisation d'amorphes métalliques. De plus, la cristallisation des germes de W_{β} en W_{α} induit un changement de volume de $-1,4\%$ ($\rho_{W_{\alpha}} = 19,26$ g.cm⁻³ [218] et $\rho_{W_{\beta}} = 19,00$ g.cm⁻³ [256]) en bon accord avec la valeur trouvée précédemment.

Par la suite la croissance du W génère des contraintes fortement en tension jusqu'à la fin du dépôt, en accord avec la formation de films colonnaires couramment associée aux éléments de faibles mobilités. On note que la rupture de pente de la contrainte, à $h_f = 3,5$ nm, initiant le stade 4, est possiblement associée à la fin de la recristallisation de la couche pré-déposée. Parallèlement, les franges d'interférence en XRR (figure VI.4.a.) diminuent en intensité avec l'augmentation de l'épaisseur ce qui est le signe d'un développement de rugosité, également en accord avec une cristallisation du film.

Le couplage des mesures XRR, DRX et F/w a permis de confirmer la dynamique de formation des différentes phases du W en cours de croissance. En considérant l'ensemble des mesures *in situ* (MOSS, DRX, XRR et résistivité), le scénario suivant est alors proposé : en tout début de croissance, pour $h_f < 1,2$ nm, un film 2D amorphe de W se forme à la surface, augmentant soudainement la contrainte en tension dont la force motrice est un saut de contrainte de surface. La résistivité quant à elle décroît rapidement par la conduction de la sous-couche de *a*-Si dopée par le W en surface. De plus, au cours de la formation de cette phase amorphe, l'interdiffusion du W et du Si est envisageable sur quelques plans atomiques. Malheureusement il n'est pas possible de la mettre clairement en évidence par les mesures DRX. Les micrographies HRTEM et STEM, figure VI.6, réalisées sur une multicouche $[W(5 \text{ nm})/a\text{-Si}(5 \text{ nm})]_{\times 4}$ déposée dans le bâti utilisé pour les campagnes au synchrotron SOLEIL montrent des interfaces relativement abruptes, mais aucune caractérisation supplémentaire n'a pu être réalisée en raison de l'épaisseur

trop importante de la lame MET.

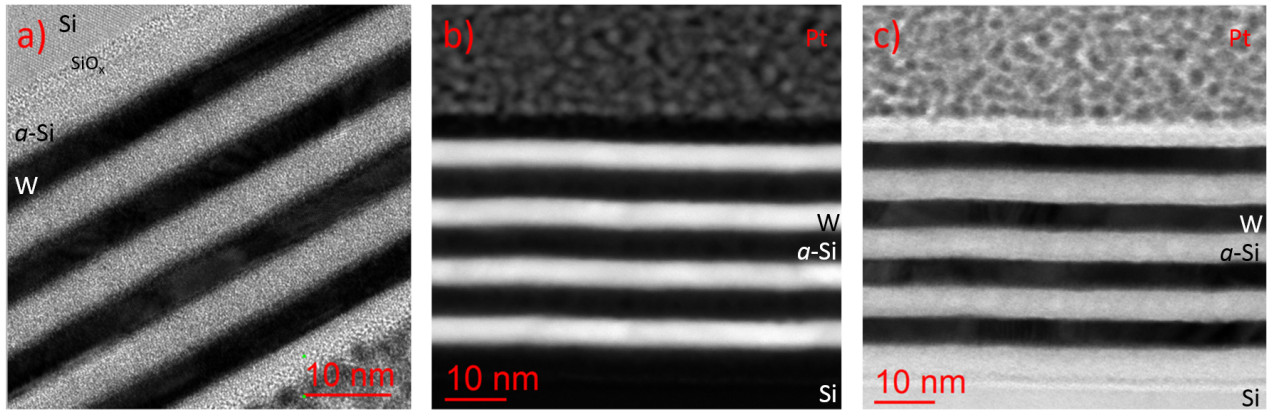


Figure. VI.6 – Micrographies HRTEM a), STEM-HAADF b) et STEM-ADF c) d'une multicouche $[W(5 \text{ nm})/a\text{-Si}(5 \text{ nm})]_{\times 4}$ (longueur de caméra 100 cm, taille de sonde 0,7 nm).

Puis, pour $1,2 < h_f < 2,9 \text{ nm}$ le W développe des germes de phase W_β et W_α nanocristallins : *a priori* la formation des germes de phase W_β ne peut pas être attribuée à la présence d'oxygène en surface ou à l'incorporation d'oxygène en cours de croissance. En effet, une analyse *in situ* par XPS de ces mêmes échantillons montre que la quantité d'oxygène dans les films est inférieure à 3%⁴. La formation de cette couche bi-phasée nanocristalline génère une contrainte de compression par des effets balistiques. On note qu'une contribution liée au changement de la contrainte de surface par l'apport de matière peut également jouer un rôle dans le développement de cette contrainte. Puis, la cristallisation du film en une phase W_α texturée (110) prend place, générant une forte contrainte de tension, $\sigma_i = 4,9 \text{ GPa}$.

Si cette phase W_α semble se stabiliser naturellement dans des conditions standard de dépôt, qu'en est-il de la stabilité de cette phase pour des conditions de dépôt faisant intervenir un élément étranger ou bien des espèces énergétiques ? L'utilisation de co-dépôts ayant déjà prouvé son efficacité pour la modulation des premiers stades de croissance des films minces métalliques de haute mobilité, une méthodologie similaire a été utilisée grâce à la croissance de solutions solides par co-dépôts $W_{1-x}Si_x$ ($0 \leq x \leq 0,24$) dans le but de modifier la force motrice de la cristallisation et en considérant le Si comme une impureté. Dans un deuxième temps, l'utilisation de différentes pressions de travail et d'une tension de polarisation permettra d'étudier la stabilité de la phase α lors de l'utilisation d'un flux constitué de particules énergétiques.

4. Or, Demasius *et al.* ont montré que la quantité d'oxygène nécessaire pour former la phase W_β est de 12% minimum [257]

VI.3 Étude de la stabilité de la phase W_α

VI.3.1 Co-dépôts $W_{1-x}Si_x$, phase cristallisée et contrainte résiduelle

Le suivi en temps réel des mesures DRX, XRR et de la contrainte a été réalisé sur différents films $W_{1-x}Si_x$ dans les conditions de dépôt données dans le tableau VI.3 lors d'une campagne expérimentale au synchrotron SOLEIL dans le bâti de dépôt du groupe de B. Krause. 9 échantillons ont été réalisés, de teneur en Si différentes, mais pour plus de clarté, seuls 5 seront présentés explicitement. La variation de la teneur en Si entraîne des variations de la vitesse de dépôt des films. Notons cependant qu'il a été préalablement vérifié que dans le bâti utilisé dans cette étude, la vitesse de dépôt du W n'a pas d'influence sur la dynamique de croissance des films minces (voir Annexe A).

$W_{1-x}Si_x$	Puissance cible W DC (W)	Puissance cible Si RF (W)	Vitesse de dépôt (nm/s)	h_f (nm)
$W_{0,97}Si_{0,03}$	40	40	0,06	35
$W_{0,93}Si_{0,07}$	40	90	0,07	35
$W_{0,86}Si_{0,14}$	20	70	0,04	35
$W_{0,84}Si_{0,16}$	15	65	0,03	35
$W_{0,76}Si_{0,24}$	15	80	0,03	30

Tableau VI.3 – Paramètres de dépôt des différents films $W_{1-x}Si_x$ étudiés au synchrotron SOLEIL à $P = 0,37$ Pa, $T = 300$ K et le substrat est relié à la masse.

VI.3.1.1 Phénomène de cristallisation des différents alliages $W_{1-x}Si_x$

La figure VI.7, (colonne de gauche), présente la mesure DRX en fonction de l'épaisseur déposée des alliages $W_{1-x}Si_x$. La colonne de droite représente les profils de diffraction extraits à différentes épaisseurs de dépôt. En dehors des raies de diffraction associées aux phases W_α et W_β , aucun autre signal diffracté correspondant à la formation d'un silicure cristallisé n'a pu être observé, en accord avec la littérature. En 1989, Siegal *et al.* avaient mis en évidence la formation d'un silicure, W_5Si_3 , pour des films de W déposés par pulvérisation et recuits à hautes température ($> 900^\circ$). En dessous de cette température, aucune interaction entre le W et le Si n'avait pu être observée [258]. Ceci est en accord avec les travaux de Oswald *et al.*, où la croissance d'îlots de W sans formation de silicure à l'interface a été mise en exergue par XPS au cours de la croissance de W sur *c*-Si à température ambiante [259].

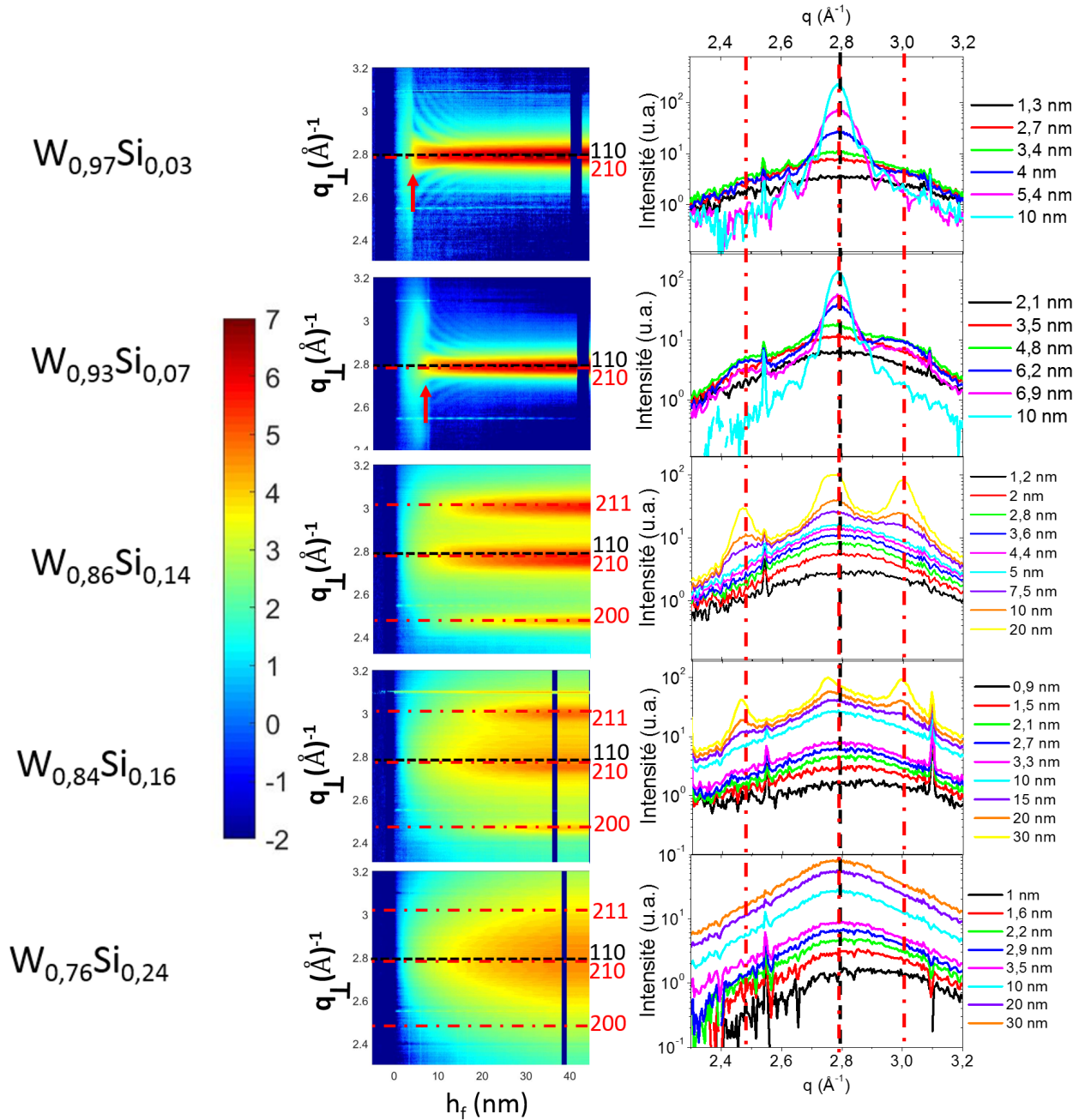


Figure. VI.7 – Colonne de gauche : mesure DRX en fonction de l'épaisseur déposée de $W_{1-x}Si_x$. Colonne de droite : diffractogrammes extraits à différentes épaisseurs déposées des films $W_{1-x}Si_x$. Le phénomène de cristallisation est mis en valeur par des flèches rouges.

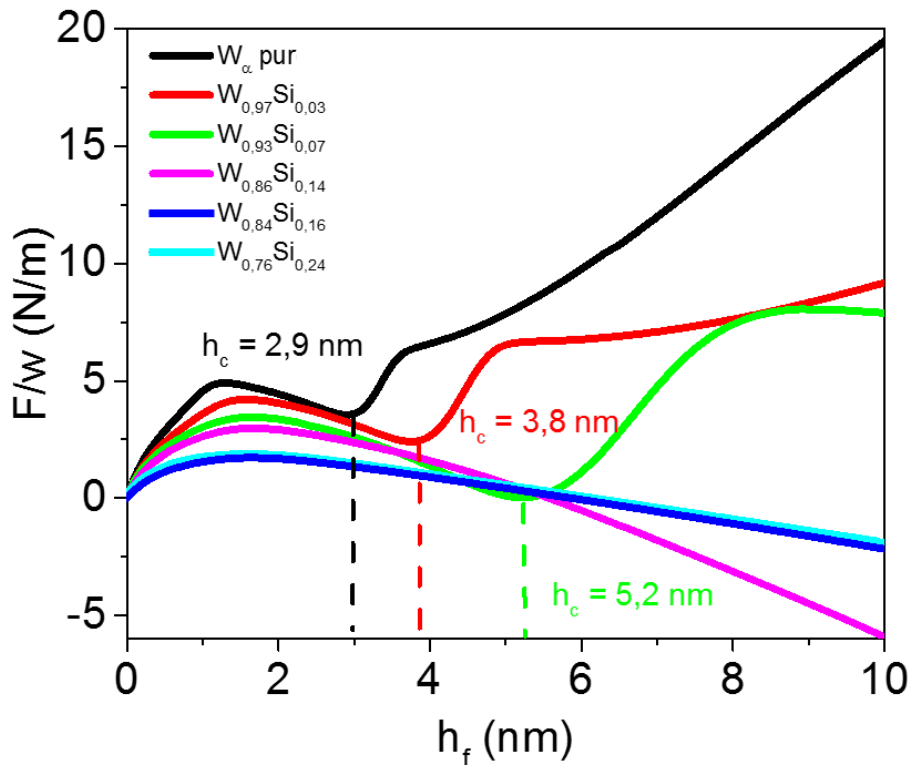


Figure. VI.8 – Mesure F/w en fonction de l'épaisseur déposée de $W_{1-x}Si_x$.

La mesure de contrainte *in situ* correspondante à ces films est donnée figure VI.8. Par l'observation simultanée des mesures DRX et MOSS, on peut classer les échantillons en trois catégories en fonction de leur concentration en silicium.

- Pour $x < 0,09$; un signal DRX assez large est observé à faible épaisseur, qui est caractéristique de la formation d'une phase amorphe ou nanocristalline, suivi de la cristallisation de la phase W_α . Cette cristallisation est également observée sur la mesure de contrainte, figure VI.8, par le basculement caractéristique de la contrainte en forte tension. On notera qu'après la cristallisation de cette phase, tous les films présentent des franges d'épaisseur finie attestant de l'homogénéité de la taille des cristallites.
- Pour $0,09 \leq x \leq 0,16$; le signal diffracté est large et relativement peu intense à faible épaisseur et l'intensité augmente avec l'épaisseur déposée h_f sans transition structurale soudaine. La disparition de l'étape de cristallisation est également apparente sur la mesure de contrainte où le basculement brutal en tension est inexistant

(figure VI.8). La contrainte σ_i reste en compression après le saut de contrainte de surface, mais ne développe pas de réel régime stationnaire. Pour $x = 0,14$, le signal observé autour de $2,8 \text{ \AA}^{-1}$ semble être la convolution de deux contributions : l'une centrée sur la position (210) W_β et une deuxième sur (110) W_α . Pour $x = 0,16$, le signal est clairement décalé vers la position (210) de la phase W_β . Pour ces deux teneurs on observe également deux signaux centrés à $2,5$ et 3 \AA^{-1} correspondant à la diffraction des plans $\{211\}$ et $\{200\}$ de la W_β , respectivement.

- Pour $x > 0,16$; le film de $W_{1-x}Si_x$ reste amorphe tout au long du dépôt, avec la présence d'un unique signal large centré autour de $q_\perp = 2,8 \text{ \AA}^{-1}$. Ceci est confirmé par la mesure de contrainte. De plus, la contrainte en compression développe un réel régime stationnaire, caractéristique des phases amorphes.

VI.3.1.2 Microstructure des films $W_{1-x}Si_x$

La figure VI.9 présente les clichés de diffraction 2D des films $W_{1-x}Si_x$ pour $x = 0$; 0,03; 0,14; 0,24 en fin de croissance.

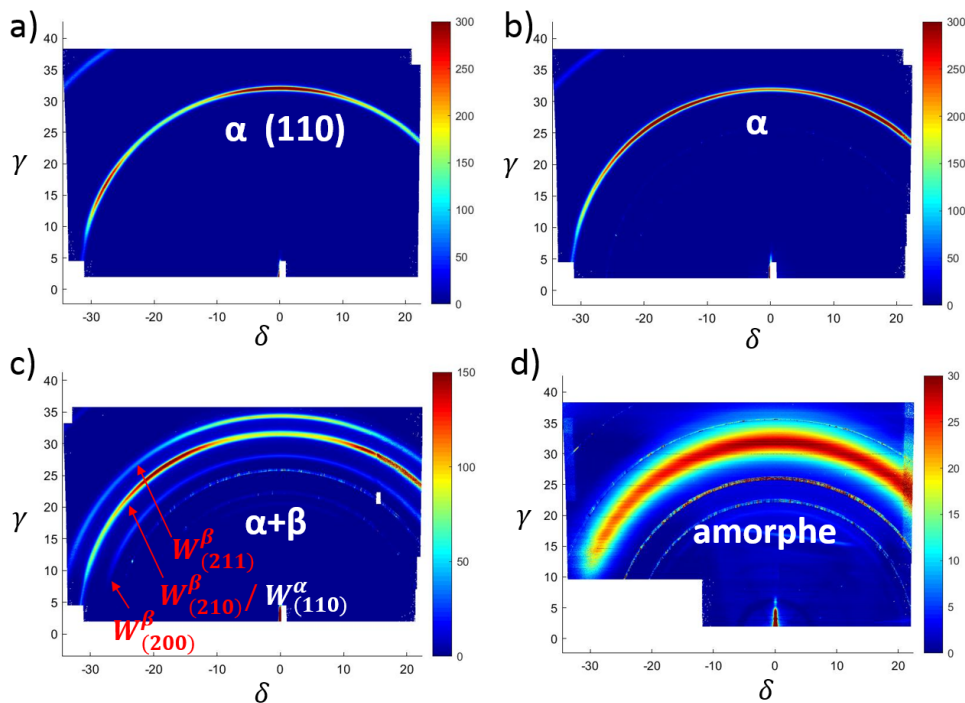


Figure. VI.9 – Cliché de diffraction 2D des films a) W, b) $W_{0,97}Si_{0,03}$, c) $W_{0,86}Si_{0,14}$ et d) $W_{0,76}Si_{0,24}$ obtenus à $h_f \sim 30 \text{ nm}$. Les axes δ et γ représentent les angles du détecteur 2D dans l'espace réel. Du fait de la faible intensité diffractée par l'échantillon, des anneaux internes deviennent visibles, il s'agit de la diffraction par les fenêtres en Be de la chambre de dépôt.

Pour $x = 0$ et $0,03$; le film de W présente un unique anneau attribué à la phase W_α . On observe une dégradation de la texture (110) observée pour le W pur avec la présence de Si. En effet, pour $x = 0,03$ on observe une coexistence des différentes textures de la phase W_α comme le montre les surintensités distribuées sur l'anneau de diffraction figure VI.9.b.

Pour $x = 0,14$, le cliché 2D DRX, figure VI.9.c., présente une succession d'anneaux associés aux différentes orientations cristallines des phases W_α et W_β . La film le plus riche en Si quant à lui, $x = 0,24$, présente un très large anneau associé à la diffraction d'une phase amorphe.

Les mesures de réflectivité en cours de croissance pour les films, non montrées ici, attestent d'une diminution de la rugosité de surface avec l'augmentation de la teneur en Si. Cette observation est également en bon accord avec les analyses DRX mettant en évidence la formation d'une phase amorphe.

VI.3.1.3 Évolution des contraintes en fonction de la teneur en Si

La figure VI.10.b. présente les mesures de courbure lors de la croissance des différents films $W_{1-x}Si_x$. La valeur du saut de contrainte, Δf , dans le 1^{er} stade, la contrainte instantanée de compression, σ_c , dans le stade 2, les épaisseurs de cristallisation, h_{crist} et la contrainte moyenne $\bar{\sigma}_f$ en fin de croissance pour $h_f = 30$ nm sont extraites des mesures de contrainte (figure VI.10). L'ensemble de ces grandeurs physiques sont définies sur la courbe de contrainte pour le film de W sur la figure VI.10.a.

On rappelle que pour $x < 0,09$; le phénomène de cristallisation est conservé, de plus, il semblerait que la teneur en Si décale l'épaisseur de cristallisation h_{crist} vers les plus fortes épaisseurs, de 2,9 nm pour $x = 0$ à 5,6 nm pour $x = 0,08$ (voir figure VI.10.c.). Or, la cristallisation est dictée par l'énergie libre de Gibbs. On considère que cette cristallisation débute par la nucléation d'un germe cylindrique cristallin de W dans le film de W nanocristallin (schématisée sur la figure VI.11).

La variation d'enthalpie libre lors de la nucléation d'un germe cristallin s'exprime :

$$\Delta G_{crist} = \Delta g_{crist} \pi r^2 h_f + \pi r^2 [\Delta \gamma^{surf} + \Delta \gamma^{int}] + 2\pi r h_f \gamma^{lat} \quad (VI.4)$$

avec Δg_{crist} la différence d'énergie libre de Gibbs associée à la cristallisation par unité de volume (correspond à la force motrice), $\Delta \gamma^{surf}$ la différence d'énergie de surface entre le *nano*-W et le *c*-W ; $\Delta \gamma^{int}$ la différence d'énergie d'interface entre le système

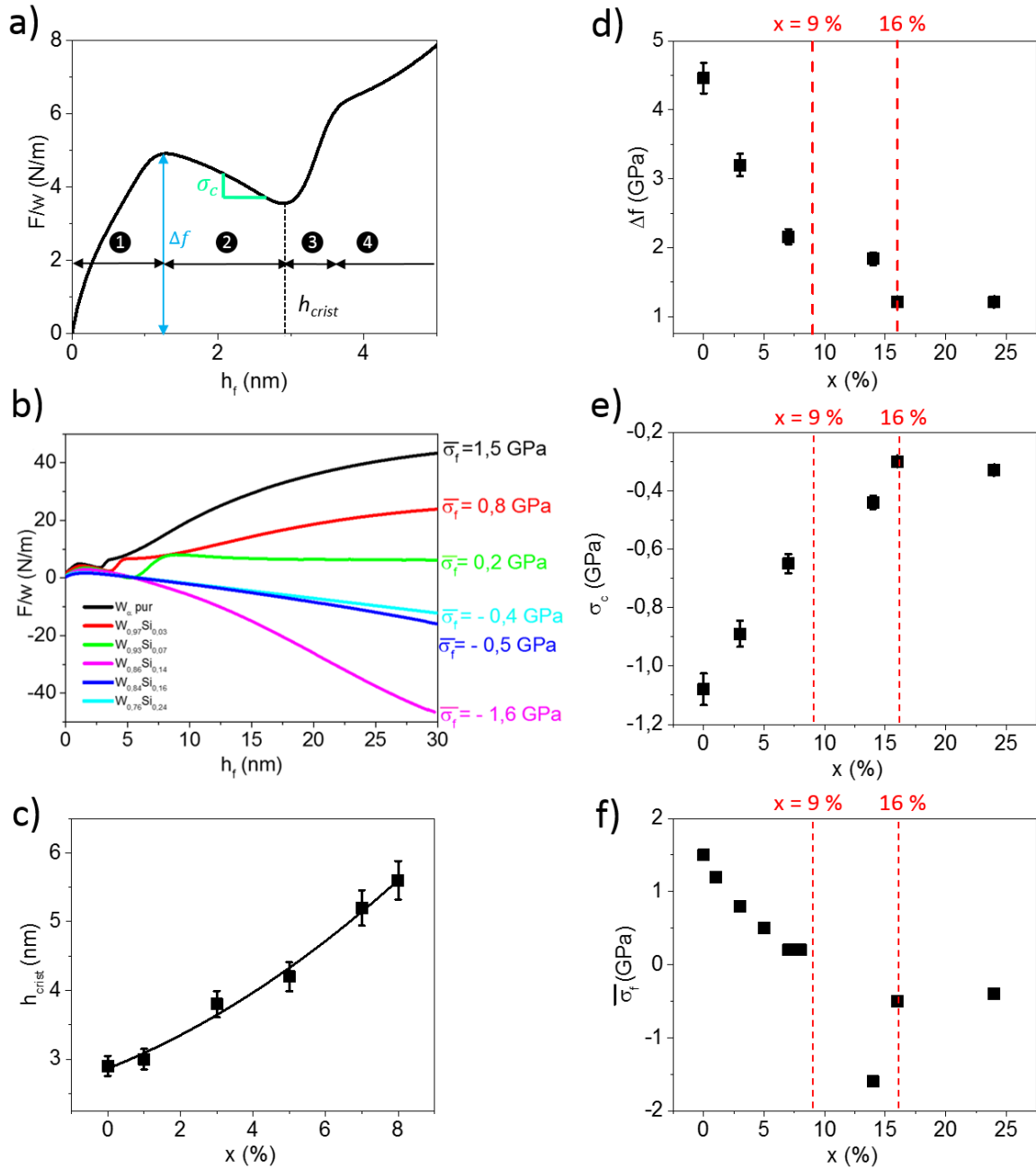


Figure. VI.10 – a) Mesure de F/w en fonction de h_f pour $x = 0$, les grandeurs Δf et σ_c sont définies et les 4 stades de la croissance sont rappelés. b) Mesure F/w en fonction de l'épaisseur déposée de $W_{1-x}Si_x$. Les contraintes moyennes extraites à $h_f = 30$ nm sont indiquées pour chaque film à droite de la figure. c), d), e) et f) h_{crist} , Δf , σ_c et $\bar{\sigma}_f(h_f = 30$ nm) en fonction de la teneur en Si, x (en %).

$nano-W/a-Si$ et $c-W/a-Si$; γ^{lat} l'énergie d'interface latérale entre le germe cristallin et la phase nanocristalline et r le rayon du germe cylindrique cristallin.

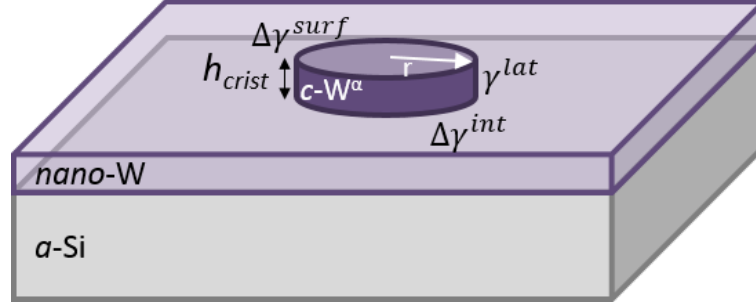


Figure. VI.11 – Représentation schématique du modèle de cristallisation sous forme de germes cylindriques dans un film de W nanocristallin. L'ensemble des variables thermodynamiques sont représentées. $c-W$: W cristallin et $nano-W$: W nanocristallin.

La stabilisation de ce germe est possible uniquement si :

$$\frac{\partial(\Delta G_{crist})}{\partial r} < 0 \quad (VI.5)$$

L'existence d'un rayon critique pour la stabilité du germe cristallin implique une condition sur h_f :

$$h_f > h_{crist} = \frac{(\Delta\gamma^{surf} + \Delta\gamma^{int})}{-\Delta g_{crist}} \quad (VI.6)$$

Ainsi, d'après l'équation VI.6, cela signifie que l'augmentation de la teneur en Si diminue la valeur du terme Δg_{crist} , donc diminue la force motrice de la cristallisation. On suppose que le changement de concentration en Si ne modifie que très peu les valeurs $\Delta\gamma^{surf}$ et $\Delta\gamma^{int}$. Malheureusement, une évaluation quantitative de l'épaisseur critique, h_{crist} , n'est pas possible, l'ensemble des grandeurs thermodynamiques n'étant pas connues.

La figure VI.10.d. atteste d'une diminution du saut de contrainte de surface, Δf avec l'augmentation de la teneur en Si. La diminution du saut de contrainte de surface, Δf , s'explique par un enrichissement de la surface en Si, le film qui se dépose sur la surface du $a-Si$ devient chimiquement proche de cette sous-couche lorsque x augmente. Ainsi la variation de contrainte de surface entre le film et le substrat diminue avec l'enrichissement en Si.

Les figures VI.10.e. et .f. montrent une évolution complexe de σ_c et $\bar{\sigma}_f$ à $h_f = 30$ nm avec la teneur en Si. La tendance générale est à la diminution de la contrainte instantanée en compression du stade 2, σ_c avec x . La contrainte moyenne $\bar{\sigma}_f$ atteint une valeur relativement importante dans le cas de W pur (1,5 GPa), cependant le film $W_{0,93}Si_{0,07}$

est quasiment libre de contrainte avec $\overline{\sigma}_f = 0,2$ GPa. On note également que pour $x = 0,24$ le film atteint un réel régime stationnaire avec $\overline{\sigma}_f = -0,52$ GPa en bon accord avec la croissance d'un film amorphe révélé par DRX. Un point atypique à $x = 0,14$ est observé, dans le domaine où la phase W_β est stabilisée, la contrainte $\overline{\sigma}_f$ se démarque des autres contraintes mesurées.

L'ensemble des évolutions complexes de σ_c et $\overline{\sigma}_f$ ne trouvent pas d'explications uniques du fait du grand nombre d'inconnues de notre système, les hypothèses suivantes sont alors proposées :

- L'augmentation de x mène à une diminution de l'énergie moyenne déposée par atome, les mécanismes liés au dépôt d'énergie (création de défauts, densification du film) et responsables de la contrainte de compression sont alors moins activés
- La réponse aux effets balistiques de la couche d'alliage peut différer en fonction des teneurs x en Si (capacité à accumuler des défauts)
- Microstructures différentes entre amorphe/nanocristallin/polycristallin et entre les phases W_α/W_β , corrélées à des modules élastiques différents

VI.3.1.4 Conclusion

L'augmentation de la teneur en Si dans les films de $W_{1-x}Si_x$ permet de modifier la stabilité des phases en présence ainsi que la dynamique de croissance des films. Pour $x < 0,09$ la croissance débute par la formation d'un film amorphe 2D puis nanocristallin de W_α et de W_β . Puis la phase W_α est la seule à être stabilisée par un phénomène de cristallisation. L'augmentation de la teneur de Si dans cette gamme détériore la texture (110) des films. Pour $0,09 \leq x < 0,24$, la phase W_α n'est plus stabilisée et le phénomène de cristallisation du film n'est plus observé. La croissance d'un film poly/nanocristallin de W_α et de W_β se déroule tout au long de la croissance. Puis pour $x \geq 0,24$, une phase amorphe est stabilisée tout au long du dépôt. De plus, l'ajout de Si, permet de diminuer très nettement la contrainte en tension vers une contrainte fortement en compression des films à forte épaisseur pour $h_f = 30$ nm. On note que l'on obtient un film libre de toute contrainte résiduelle pour $W_{0,93}Si_{0,07}$.

VI.3.2 Effet balistique sur la croissance du W

L'étude en laboratoire des premiers stades de croissance du W sur α -Si ainsi que des contraintes développées à plus forte épaisseur est exposée. On s'intéresse plus parti-

VI.3 Étude de la stabilité de la phase W_α

culièrement à la stabilité de la phase W_α lorsque la distribution angulaire et énergétique du flux est modifiée.

L'influence de la pression de travail (Ar) et de la tension de polarisation du substrat sur la croissance des films de W est étudiée. La modification de ces paramètres fait peu varier la vitesse de dépôt, $R = 0,040 \pm 0,004$ nm/s. Pour l'ensemble des échantillons étudiés, la croissance du W s'effectue sur une sous-couche de *a*-Si. Les paramètres de dépôt sont indiqués dans le tableau VI.4.

Matériau	Pression (Pa)	Puissance (W)	h_f (nm)	Substrat	Bias (V)
<i>a</i> -Si	0,24	150 RF	10	SiO _x	0
W	0,17; 0,24; 0,43; 0,6; 0,9	50 DC	60	<i>a</i> -Si	0
W	0,17; 0,6	50 DC	60	<i>a</i> -Si	-90

Tableau VI.4 – Paramètres de dépôt des films de W/*a*-Si étudiés dans cette partie.

L'évolution de la contrainte en fonction de l'épaisseur de W déposée à différentes pressions de travail est montrée figure VI.12.

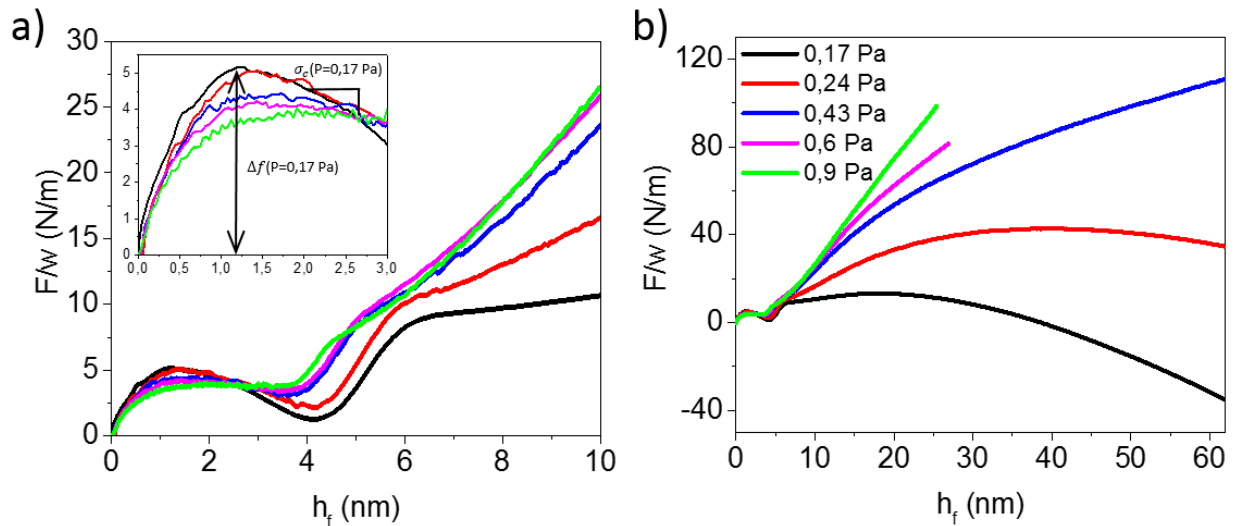


Figure. VI.12 – a) et b) Mesures de F/w en fonction de l'épaisseur déposée h_f pour des pressions de travail égales à 0,17; 0,24; 0,43; 0,6 et 0,9 Pa.

Les premiers stades de croissance du W sont similaires pour les 5 pressions étudiées et suivent bien le comportement en 4 stades précédemment décrits pour $h_f < 10$ nm (figure VI.4). Cependant, des différences sont à noter pour les amplitudes du saut de contrainte, Δf , et pour la contrainte instantanée du deuxième stade en compression, σ_c . Ces valeurs sont résumées dans le tableau VI.5.

P (Pa)	0,17	0,24	0,43	0,6	0,9
Δf (GPa)	4,02	3,67	2,95	2,78	1,98
σ_c (GPa)	-1,15	-0,87	-0,48	-0,29	0

Tableau VI.5 – Valeurs des contraintes Δf et σ_c en GPa en fonction de la pression. Valeurs extraites des courbes de contrainte en figure VI.12.

Une augmentation de la pression mène donc à une diminution des amplitudes de contrainte Δf et σ_c . De plus, l'épaisseur caractéristique de la cristallisation semble se décaler vers les faibles épaisseurs lorsque la pression augmente, en effet on a $h_{crist} = 4,2$ nm pour 0,17 Pa et $h_{crist} = 3,7$ nm pour 0,9 Pa.

Le troisième stade en tension associé à la cristallisation présente la même pente, soit une même contrainte instantanée $\sigma_i = 5,4 \pm 0,4$ GPa. En revanche, le basculement en compression n'est pas observé à forte pression ($P \geq 0,43$ Pa).

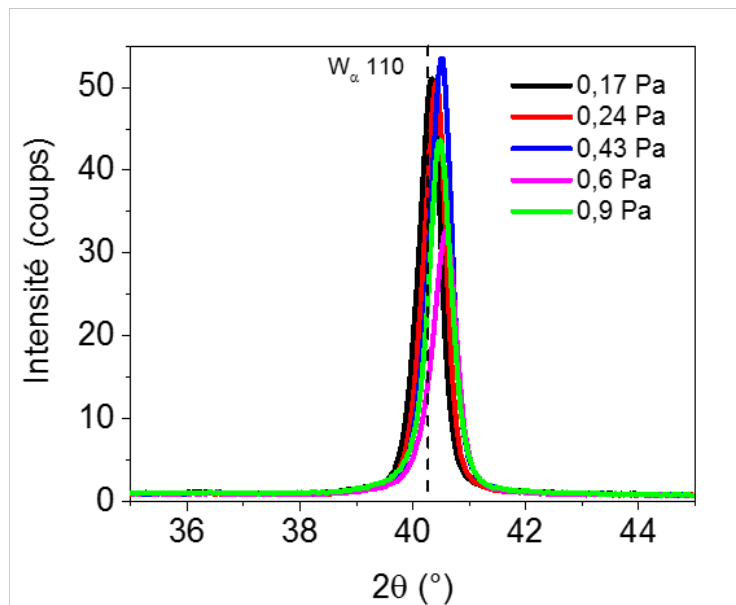


Figure. VI.13 – Diffractogrammes $\omega - 2\theta$ ($\omega = \theta - 0,5^\circ$) des films de W déposés à différentes pressions de travail (en Pa). Les autres paramètres de dépôt sont fixes et identiques pour chaque cas.

L'analyse DRX, figure VI.13, montre un seul pic de diffraction caractéristique des plans $\{110\}$ de la phase W_α attestant d'une forte texture. On observe un léger décalage du pic de diffraction vers les plus grands angles 2θ avec l'augmentation de la pression, nous l'attribuons à une contraction du paramètre de maille dans la direction de croissance, en accord avec les contraintes mesurées par MOSS.

Nous avons étudié l'influence du dépôt d'énergie en faisant également varier la tension de polarisation (soit 0 V soit -90 V). Pour les deux pressions étudiées, $P = 0,17$ et $0,6$ Pa, le même constat en courbure est vérifié. La modification de la tension de polarisation a peu d'effet dans les premiers stades de croissance, cependant, celle-ci modifie significativement le stade après cristallisation qu'il soit en compression (cas de la pression la plus faible, $0,17$ Pa) ou qu'il soit en tension (cas de la plus forte pression, $0,6$ Pa). L'augmentation de la tension de polarisation mène à des films plus contraints en compression.

Le diffractogramme des films déposés à $0,17$ Pa, en figure VI.14.c., présente un unique pic attribué à la diffraction des plans $\{110\}$ de la phase W_α . Un léger décalage du pic de diffraction est observé vers les bas angles lors de l'augmentation du bias (figure VI.14.c.) en accord avec les contraintes résiduelles mesurées par MOSS.

Cette brève étude de l'impact des effets balistiques en cours de croissance a montré une très forte stabilité de la phase W_α dans notre bâti de dépôt. En effet, quelle que soit la méthode utilisée pour modifier l'énergie des particules (changement de pression de travail ou tension de polarisation) la phase W_β n'est jamais formée à fortes épaisseurs.

Cependant, modifier le dépôt d'énergie n'est pas sans conséquence sur les contraintes développées en cours de croissance des films de W_α . En effet, nous avons observé une modification des amplitudes de contrainte Δf et σ_c lors de la modification de la pression. Ces différences de comportement ont déjà été observées dans des systèmes Mo/Si [1] et sont intimement liées à la structure des couches durant le dépôt. Plusieurs hypothèses peuvent alors expliquer cette chute de contrainte :

- La modification de la distribution angulaire et énergétique des espèces par l'augmentation de la pression mène à une rugosité de surface plus importante. Cette augmentation de la rugosité va diminuer l'effet de la contrainte de surface et peut même créer des nano-porosités qui généreront des contraintes de tension (fait déjà observé par Floro *et al.* [254]).
- L'augmentation de la pression réduit l'énergie des espèces quand elles arrivent en surface. Les effets de bombardement, "atomic peening", de la couche sont alors moins présents, diminuant la contrainte en compression.

Cette augmentation de la contrainte instantanée en tension est également observée

une fois que le film est cristallin lorsque l'on augmente la pression ou supprime la tension de polarisation. Ceci est attribué à une diminution de l'effet d' "atomic peening". Tous les mécanismes de création de défauts menant habituellement à une densification des couches sont alors moins présents. Tous ces phénomènes peuvent engendrer des couches plus poreuses et donc moins contraintes en compression (voire contraintes en tension).

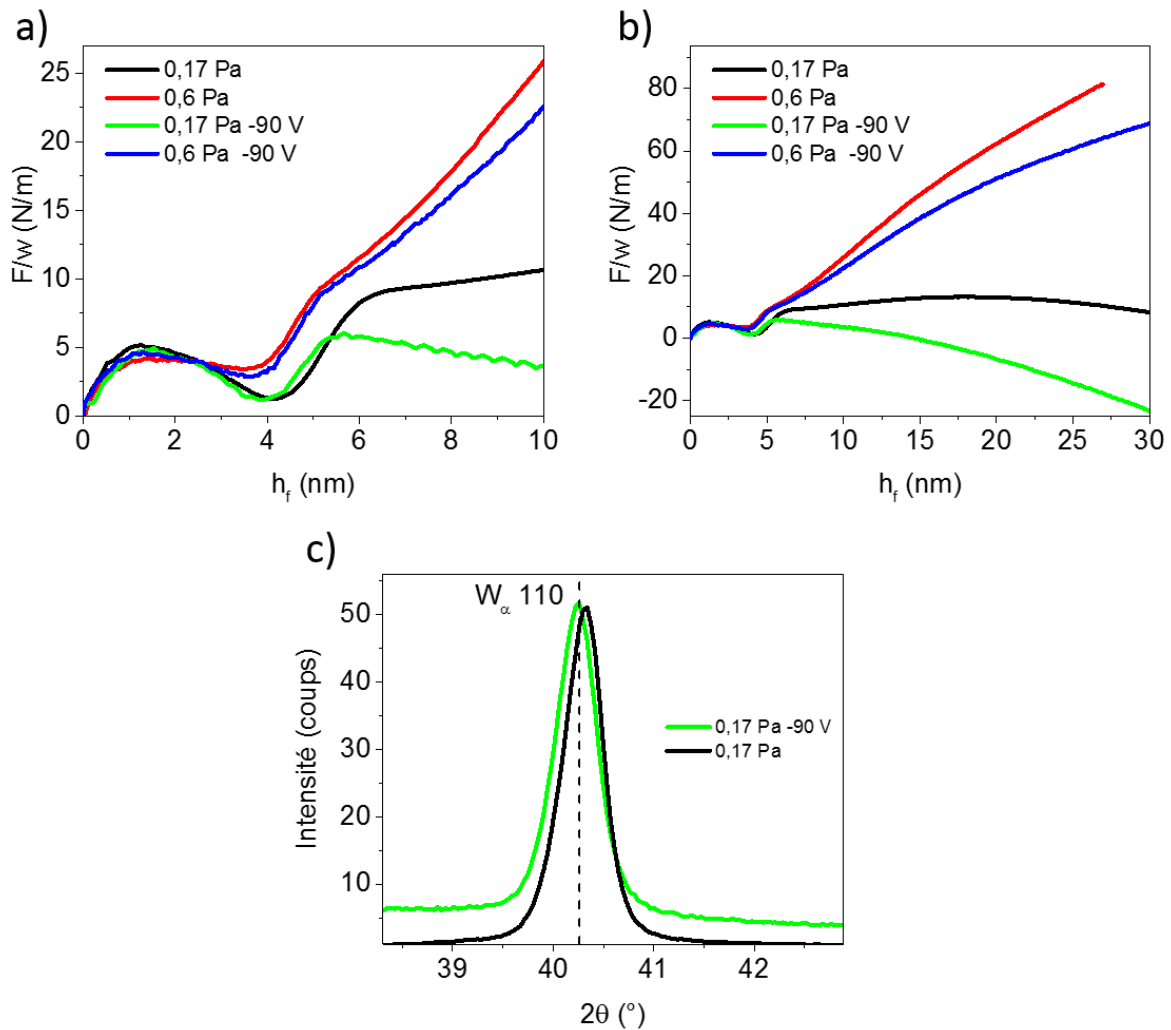


Figure. VI.14 – a) et b) Mesure de F/w en fonction de l'épaisseur déposée de W sur a -Si pour des pressions de travail égales à 0,17 et 0,6 Pa et pour des substrats portés à la masse ou polarisés à -90 V c) Diffractogrammes $\omega - 2\theta$ ($\omega = \theta - 0,5^\circ$) pour les films de W déposés sur a -Si ($h_f = 60$ nm) à 0,17 Pa, avec et sans tension de polarisation.

Une étude similaire menée par Shen *et al.* en 2000 avait pourtant mis en évidence une forte corrélation entre phase en présence et pression de travail [260]. En effet, si

l'évolution des contraintes est similaire à notre étude, ils ne stabilisent pas la phase W_α pour toutes les pressions de travail : en effet, un basculement de la contrainte stationnaire en compression vers une contrainte stationnaire en tension est relié à la stabilisation d'une phase W_β sans présence de la phase W_α . Cette relation entre contrainte et phase formée avait déjà été mise en exergue par Vink *et al.* dès 1993 [261]. L'apparition de cette phase W_β est reliée, selon ces auteurs, à des effets cinétiques ou bien à l'incorporation d'oxygène. Ici, deux effets cinétiques peuvent être impliqués : l'énergie des atomes et le potentiel chimique en surface lié à la quantité d'adatoms arrivant sur la surface. Les auteurs évoquent uniquement les effets d'énergie, ce qui est similaire à notre étude, la pression ne modifiant que l'énergie des espèces et non la quantité d'adatoms en surface, la vitesse de dépôt étant quasiment constante pour l'ensemble des pressions utilisées. Contrairement à ces différents auteurs, il semblerait que l'augmentation de la pression et donc la diminution de l'énergie des espèces en surface, anticipe la nucléation de la phase W_α avec un décalage de h_{crist} vers les faibles épaisseurs.

La modulation de la contrainte résiduelle par la pression et la tension de polarisation peut se révéler intéressante pour la formation de couche de W_α pur, à contrainte résiduelle variable, une grande gamme de contrainte étant explorée grâce à des changements de conditions de dépôt ; $\bar{\sigma}_f$ étant égale à 3 GPa pour $P = 0,9$ Pa et le substrat placé à la masse et -1,5 GPa pour $P = 0,17$ Pa et une tension de polarisation égale à -90 V.

VI.4 Conclusion

L'étude de la croissance du W par un suivi *in situ* et en temps réel par MOSS et DRX a révélé une croissance 2D complexe de ce matériau. La formation d'une phase amorphe, puis nanocristalline de germes de W_α et W_β est suivie d'une recristallisation de la couche déposée en W_α . La phase W_α croît ensuite selon une texture (110). La cristallisation de cette phase W_α est relativement robuste vis à vis des paramètres de dépôt telles que la pression et la tension de polarisation. Il semblerait que piloter la phase stabilisée soit possible uniquement par l'utilisation d'éléments additifs, tel que le Si, s'incorporant dans les couches en cours de croissance et faisant transiter la microstructure depuis la phase W_α vers la phase W_β , puis vers une phase amorphe pour $x \geq 0,24$. Les contraintes résiduelles développées post-dépôt sont néanmoins facilement modulables par le jeu du dépôt d'énergie (pression, tension de polarisation, *etc.*).

Résumé

- Le couplage DRX, XRR et MOSS a permis de déterminer les processus élémentaires de croissance du W/*a*-Si. Pour une pression donnée on a :
 - 1^{ère} étape : $h_f < 1,2$ nm, formation d'une phase amorphe de W
 - 2^{ème} étape : $1,2 \leq h_f \leq 2,9$ nm formation de germes nanocristallins des phases W_α et W_β
 - 3^{ème} étape : $h_f = 2,9$ nm, cristallisation de la phase W_α jusqu'à l'interface
 - 4^{ème} étape : développement d'une texture (110) et d'une contrainte en tension à plus forte épaisseur qui bascule ensuite en compression, $h_f > 20$ nm
 - Pas de mise en évidence de la formation d'un alliage $W_{1-x}Si_x$ à l'interface ou de silicure
- Utilisation des effets d'alliage $W_{1-x}Si_x$ pour piloter la microstructure et les premiers stades de croissance
 - Pour $x < 0,09$, une augmentation de la quantité de Si décale le stade de cristallisation de la phase W_α vers les plus fortes épaisseurs : $h_f = 2,9$ nm pour $x = 0$ à $h_f = 5,6$ nm pour $x = 0,08$
 - Compétition de phase avec l'augmentation de Si : W_α (110) $\Rightarrow W_\alpha + W_\beta \Rightarrow$ phase amorphe
 - Transition tension \Rightarrow compression en fonction de la nature des phases en présence ($h_f \sim 30$ nm)
- Modulation des premiers stades de croissance et de la contrainte finale par un contrôle de la pression de travail et de la tension de polarisation
 - Stabilité de la phase W_α
 - Une augmentation de la pression anticipe le stade de cristallisation et mène à une contrainte résiduelle post-dépôt en tension
 - La présence d'une tension de polarisation ne modifie pas les premiers stades de croissance mais augmente la contrainte de compression post-dépôt des films

Conclusion générale et perspectives

L'objectif principal et général de ces travaux de thèse est une meilleure compréhension de la dynamique de croissance des films minces déposés par pulvérisation magnétron. La corrélation existante entre premiers stades de croissance, microstructure, morphologie et contrainte intrinsèque des films, nécessite un couplage expérimental et l'appui de modélisations afin de répondre à cet objectif. En effet, les mécanismes élémentaires, à l'échelle atomique, qui prennent place en cours de croissance pré-déterminent les caractéristiques des microstructures (phases en présence, taille de grains, orientation cristalline, rugosité, *etc.*) ainsi que les contraintes générées en cours et post-croissance. Une étude multi-échelles est donc indispensable quel que soit le système étudié.

La stratégie mise en œuvre a donc consisté en un couplage de plusieurs techniques de diagnostics *in situ* et en temps réel, MOSS/SDRS/XRD/XRR/Résistivité, combiné à une caractérisation microstructurale *ex situ* par MET/XRD/XRR/EBSD. La détermination des mécanismes élémentaires est possible par mesures expérimentales, cependant, elle est basée sur des interprétations et n'est pas une observation directe des phénomènes prenant place. Les simulations kMC ont permis une meilleure appréhension des mécanismes de croissance à l'échelle atomique. L'étude de trois éléments métalliques, Cu, Ag et W, a montré l'efficacité de cette stratégie quelle que soit la mobilité de surface l'élément. La compréhension des mécanismes de croissance a révélé de grandes différences entre les systèmes de forte et faible mobilité ainsi que sur leur comportement vis à vis d'une modification des paramètres de croissance (vitesse de dépôt, dépôt d'énergie, élément additif, nature du substrat).

Si les techniques expérimentales étaient déjà présentes et bien connues au laboratoire,

aucun code kMC développé à l'heure actuelle ne satisfaisait nos besoins. Il a donc été nécessaire de développer un nouveau code kMC répondant à toutes les contraintes que la croissance par pulvérisation magnétron impose. Ce code doit être évolutif car il sera, *in fine*, transférable à plusieurs systèmes film/substrat. Le code développé est donc pour le moment capable de reproduire l'homoépitaxie de Cu (100) par pulvérisation magnétron. Le réseau implémenté est donc CFC et orienté (100) permettant la définition des sites octaédriques et tétraédriques, de plus l'identification des facettes développées en cours de croissance est également possible. La diffusion des atomes en surface se fait par un modèle général de diffusion aux 1^{ers} et 2^{nds} voisins. Pour plus de précisions, le mécanisme de descente en bord de terrasses peut être imputé d'une énergie supplémentaire pour modéliser l'existence d'une barrière Ehrlich-Schwöbel. On notera que l'énergie de diffusion d'un adatome libre en surface est fixée par l'utilisateur permettant de rendre compte de substrats interagissant plus ou moins avec le film en croissance. Les spécificités des flux de pulvérisation magnétron ont également été implémentées par la prise en compte d'une distribution angulaire et énergétique des espèces. Une interaction entre les particules attirées vers le substrat et la surface du film est également implémentée par le biais d'un rayon de capture autour de la trajectoire des particules. Cette interaction permet de modéliser les effets d'ombrages parfois observés expérimentalement et modifiant drastiquement les porosités inter et intra-colonnaires, les tailles des colonnes et les morphologies de surface (émergence de facettes). Le dépôt d'énergie est également pris en compte par l'implémentation de trois mécanismes bien distincts : re-pulvérisation en (sub-)surface, création d'interstitiels et diffusion athermique longue distance. Les différentes caractéristiques implémentées dans le code kMC permettent de modéliser correctement la croissance Volmer-Weber du Cu et de reproduire les différents stades de croissance caractéristiques, que sont la nucléation, coalescence, percolation et formation d'une couche continue. Un module indépendant, développé au sein de l'équipe de E. Chason à Brown University, USA, fourni actuellement un suivi dans le temps des contraintes associées à la présence d'un joint de grains.

Un des thèmes abordé dans ce manuscrit fut l'influence de la cinétique de croissance sur la microstructure et la contrainte des films de Cu. Nous avons pu piloter cette cinétique grâce à la vitesse de dépôt R et par le contrôle de l'énergie des espèces (HiPIMS / tension de polarisation). Pour des croissances avec un flux thermalisé, la vitesse de dépôt ne modifie pas le mode de croissance du Cu, qui demeure de type VW pour $0,07 \leq R \leq 0,55$ nm/s. La dynamique des premiers stades de croissance n'est que faiblement impactée par une modification de la vitesse de dépôt, ce qui n'est pas le cas des microstructures et des contraintes. En effet, une nette amélioration de la texture (111)

des films est observée avec l'augmentation de R . Une augmentation de la taille des grains et une diminution de la rugosité de surface furent révélées par calcul kMC. Cependant une évolution non monotone des contraintes a été observée expérimentalement. En effet, pour $R > 0,07$ nm/s, la prépondérance du mécanisme de diffusion dans les joints de grains implique une augmentation de la contrainte en tension avec l'augmentation de R . Cependant, à plus faible vitesse, la possibilité d'une contamination des films en cours de croissance n'est pas à exclure. Un basculement de la contrainte instantanée en compression vers une contrainte instantanée en tension met en évidence l'interdépendance des différents mécanismes de génération de contrainte (croissance de grains, rainurage en surface, diffusion dans les joints de grains, *etc.*) Une seconde étude se focalisant sur le rôle de l'énergie des espèces, en HiPIMS avec l'utilisation d'une tension de polarisation, a également montré la robustesse du comportement C-T-C. Pour des tensions de polarisation inférieures à 130 V, le Cu croît selon un mode VW et une augmentation de la tension de polarisation augmente l'épaisseur de continuité, h_c , et diminue la contrainte en compression dans le stade post-continuité. Là encore, une amélioration de la texture (111) des films est observée jusqu'à 60 V due certainement à un phénomène de recristallisation activé par l'apport d'énergie des espèces. En revanche, la structure cristalline évolue drastiquement à 100 V, annonçant la mise en place d'un tout autre mode de croissance. En effet, pour une tension de polarisation supérieure à 130 V, une croissance en épitaxie du Cu prend place selon la relation d'orientation suivante : $\text{Cu}[100](001)//\text{Si}[110](001)$. La texture du film devient alors (002). Dans ce nouveau régime de croissance, une augmentation de la tension de polarisation mène à une augmentation de la contrainte du fait de la prépondérance du mécanismes de formation des défauts ponctuels et des micro-déformations. En outre, les simulations kMC révèlent un rôle antagoniste de la pulvérisation et de la diffusion athermique sur les premiers stades de croissance et confirme le retard observé des épaisseurs caractéristiques avec l'augmentation de l'énergie.

L'utilisation d'un agent surfactant et son rôle sur la croissance et les propriétés des films de forte mobilité a ensuite été étudiée. Cette approche a démontré sa pertinence pour la manipulation des propriétés des films d'Ag et de Cu. Le Ge, de réactivité chimique différente avec le Cu et l'Ag, fut un excellent candidat pour cette étude. Son utilisation en sous-couche permet une nette amélioration de la texture (111) et une homogénéisation de la taille des grains des films d'Ag et de Cu. Si l'impact de cette sous-couche sur les propriétés est similaire, les dynamiques de croissance sont complexes et différentes pour les deux métaux. Dans le cas du Cu, la réactivité chimique de ces deux éléments mène à la formation d'un alliage d'interface (supposé être Cu_5Ge), suivie d'une épitaxie locale du Cu sur cet alliage. Pour l'Ag, la non miscibilité de ce dernier avec le Ge met en

avant l'importance de l'énergie de diffusion en surface des adatoms et de la probable ségrégation du Ge. La présence d'un élément surfactant et une augmentation de l'énergie de diffusion en surface implique un pic de tension anticipé de la contrainte, attestant de la formation d'un film continu. Le Ge, utilisé en faible quantité ($< 15\%$) lors de co-dépôt avec le Cu permet également une modification de la croissance et des propriétés des films. Pour une teneur inférieure à $0,07\%$, la texture (111) est améliorée avec la formation d'une solution solide par diffusion des espèces Ge en interstitiels de la maille de Cu. Pour des teneurs égales ou supérieures à $0,07\%$, l'alliage Cu_5Ge se forme. Cependant, malgré ce changement de phase, le mode de croissance VW est conservé pour l'ensemble des films mais le stade de continuité est anticipé avec l'augmentation de la quantité de Ge. De plus, une augmentation de la quantité de Ge engendre une diminution drastique de la taille des grains et une augmentation de la contrainte intrinsèque post-dépôt en compression.

Enfin, une étude exhaustive de la croissance d'un métal de faible mobilité, le W, sur sous-couche $a\text{-Si}$, ainsi que l'étude de la stabilité de la phase d'équilibre W_α ont été réalisées grâce à un couplage *in situ* et en temps réel MOSS, DRX et XRR sous faisceau synchrotron. La croissance du W débute par la croissance d'une phase amorphe 2D sans formation avérée de siliciures à l'interface, suivie de la formation de germes de W_α et W_β . Lorsque l'épaisseur est suffisamment importante, cette couche nanocristalline cristallise laissant place à la croissance d'une phase pure W_α texturée (110). Cette phase est stabilisée quels que soient les paramètres de dépôt utilisés (vitesse de dépôt, pression, tension de polarisation), seule la contrainte stationnaire des films est impactée. En effet, une augmentation du dépôt d'énergie (diminution de la pression et/ou application d'une tension de polarisation) donne lieu à une activation plus importante du mécanisme d'"atomic peening". Ce mécanisme augmente alors les contraintes post-continuité en compression. La stabilisation de la phase W_β et d'une phase amorphe est rendue possible par l'addition d'une faible quantité de Si par co-dépôt avec le W. Une transition progressive depuis la phase W_α vers une phase amorphe en passant par un film nanocristallin W_β est observée pour les alliages $W_{1-x}\text{Si}_x$. Ce comportement atypique de croissance s'accompagne d'une évolution de contrainte complexe composée de plusieurs régimes tension/compression. Ces changements de phase s'accompagnent d'une disparition de la transition de contrainte en tension caractéristique de la recristallisation pour $x > 0,09$. De plus, les contraintes stationnaires sont également pilotées par la quantité de Si : plus la quantité de Si augmente (pour $x < 0,24$), plus les contraintes en compression sont élevées. Pour $x = 0,24$, la contrainte à forte épaisseur devient moins compressive, pour atteindre la valeur adoptée par un film métallique amorphe.

La variété des systèmes étudiés et des techniques d'investigations ouvre un grand nombre de perspectives à ces travaux. De plus, plusieurs questions soulevées durant ces travaux de thèse et tout au long du manuscrit nécessiteraient des études complémentaires pour trouver réponse.

La première étude sur la cinétique des films minces s'est révélée complexe de par l'interdépendance entre les différents paramètres de dépôt et les propriétés des films. On peut par exemple citer le rôle antagoniste sur la contrainte du mécanisme de croissance de grains et de celui de diffusion dans les joints de grains. Ces deux mécanismes mènent à des contraintes opposées mais sont pourtant tous deux reliés à une même propriété microstructurale : la taille des grains. De plus, ces deux mécanismes sont impactés par une modification de la vitesse de dépôt, ce qui rend complexe la compréhension de l'influence de la vitesse sur la génération de contrainte en cours de croissance. Dans le but de dissocier chaque mécanisme, fixer la taille des grains permettrait d'inhiber le phénomène de croissance de grains. Pour cela, une reprise de croissance de Cu en homo-épitaxie sur des films dont la taille des grains est connue, permettrait de connaître avec précision certaines variables nécessaires à l'application du modèle analytique de Chason. Des techniques de dépôt telles que l'électrodéposition, ou encore l'épitaxie par jets moléculaires permettraient la réalisation de films de Cu avec une taille de grains contrôlée. De plus, les vitesses de dépôt utilisées dans cette étude font déjà partie des régimes cinétiques rapides et limitent l'observation et la compréhension de certains mécanismes. L'utilisation d'une alimentation HiPIMS et/ou d'un refroidissement du porte substrat permettrait d'atteindre des régimes cinétiques plus lents.

Une seconde hypothèse discutée fut l'influence de la cinétique sur la rugosité des films et subséquemment sur les contraintes via le mécanisme de rainurage des joints de grains en surface. Malheureusement, la forte réactivité de nos films à l'atmosphère ambiante n'a pas permis une étude par AFM post-dépôt. L'utilisation d'une couche protectrice de manière systématique sur nos films permettrait une telle étude en considérant que cette couche utilisée suit parfaitement les morphologies développées en surface (par exemple une couche de carbone amorphe). Dans l'hypothèse d'une évolution de la rugosité de surface à l'arrêt du dépôt, par des mécanismes de relaxation de contrainte, cette évolution est susceptible d'être altérée par la reprise de croissance de la couche protectrice. Le développement des AFM *in situ* ces dernières années par l'équipe de Röst *et al.* à Leiden, a déjà permis un suivi *in situ* et en temps réel de la surface en cours de croissance. Mais les limitations de cette technique sont nombreuses et une installation similaire

dans les bâtis de dépôt utilisés pendant nos études serait extrêmement complexe. La méthode GISAXS, diffusion de rayons X aux petits angles en incidence rasante, est une technique expérimentale pertinente fournissant des informations morphologiques sur des couches discontinues ou continues : formes, tailles, répartition d'îlots en surface et rugosité. Ces mesures, couplées à la DRX, XRR et MOSS *in situ* et en temps réel sous faisceau synchrotron, permettraient un suivi détaillé des phases formées en cours de croissance ainsi que des morphologies développées en cours et post-dépôt. Les effets de rainurage en surface, pilotant les morphologies et pouvant modifier les contraintes des films pourraient alors être caractérisés de manière quantitative. Une collaboration avec l'équipe de B. Krause (KIT, Allemagne) et K. Sarakinos (Linköping University, Suède) est donc envisagée à court terme en ce sens.

Une étude débutée au cours de la thèse s'est focalisée sur les effets de relaxation de contrainte à l'arrêt du dépôt. En effet, certains mécanismes de croissance qui génèrent des contraintes dans le film, peuvent être réversibles à l'arrêt du flux. Le caractère réversible ou irréversible de ces contraintes fournit des informations pertinentes sur la nature des mécanismes. Citons pour exemple le mécanisme de diffusion des adatoms dans les joints de grains qui est réversible et génère donc une contrainte en tension à l'arrêt du flux, tandis que la croissance de grains est quant à elle irréversible. Une caractérisation plus précise par le jeu de temporisation en cours de dépôt (pré et post-percolation, pré et post-continuité, dans le régime stationnaire, *etc.*) permettrait d'apporter des pistes supplémentaires sur les mécanismes réellement mis en jeu en cours de croissance.

L'interdépendance des mécanismes de croissance a également été une problématique soulevée lors de l'utilisation d'éléments additifs tel que le Ge pendant la croissance de films de forte mobilité (cas de Ag et Cu). En effet, si l'utilisation du Ge en co-dépôt ou bien en sous-couche permet un contrôle des propriétés microstructurales des films ainsi que des contraintes, cette approche soulève différentes questions. Rappelons les différents mécanismes évoqués :

- Formation d'un alliage interfacial
- Ségrégation du Ge dans les joints de grains
- Modification de l'énergie de diffusion des adatoms en surface

Dans le cas du système Cu/*a*-Ge, l'alliage d'interface n'a malheureusement pas pu être identifié de façon irrévocable (stœchiométrie, structure cristalline, orientation, *etc.*). Une étude *in situ* et en temps réel par DRX, telle que réalisée pour le système W/*a*-Si, permettrait d'obtenir des informations pertinentes sur la formation de cette phase. De

plus, une analyse de diffraction par MET en mode précession permettrait d'identifier la structure cristalline par une analyse des éléments de symétrie de ces clichés. Cependant cette étude nécessite une préparation minutieuse de l'échantillon. En effet, la taille des grains de nos systèmes (~ 10 nm) nécessite un amincissement d'une excellente qualité (qui évitera une superposition des grains dans la lame MET). Ce type d'étude n'étant pas réalisable au laboratoire, le dépôt d'un projet sur la plateforme METSA pourrait être envisagé. La ségrégation du Ge est également difficile à identifier avec les équipements de laboratoire, une étude plus spécifique des joints de grains par sonde atomique tomographique permettrait, dans le cas des films de Cu et d'Ag, de connaître le gradient de concentration en Ge dans les joints de grains, depuis l'interface Me/*a*-Ge vers la surface.

Dans une volonté de comprendre et moduler les contraintes, l'approche numérique se révèle être un outil rapide et efficace. Pour le moment, le code kMC développé calcule les contraintes liées à la diffusion dans les joints de grains dans le cas d'un flux normal à la surface. Les modifications suivantes permettraient d'obtenir des modélisations et une prédiction des contraintes plus proches des systèmes expérimentaux :

- Utilisation d'un flux possédant une distribution angulaire et énergétique représentative de la croissance par pulvérisation magnétron
- Implémenter les évolutions de rugosité à l'arrêt du flux
- Quantification des contraintes liées aux défauts ponctuels
- Croissance de grains
- Ségrégation chimique aux joints de grains

Si le code est capable de créer des lacunes et des interstitiels par le biais des mécanismes de dépôt d'énergie, il n'est pas capable de considérer ces défauts ponctuels en tant que réelles entités. En effet, si les clusters d'interstitiels peuvent se stabiliser dans les métaux de forte mobilité, les interstitiels isolés diffusent rapidement en surface ou en volume pour s'annihiler ou créer un cluster avec d'autres interstitiels. De même pour les lacunes, qui peuvent être mobiles et venir annihiler certains interstitiels. Pour le moment le code ne gère pas les diffusions des interstitiels et des lacunes ce qui explique la quantité importante de ces défauts dans les films modélisés et présentés dans ce manuscrit. Le code kMC devra plus tard être capable de gérer ces défauts ponctuels comme des entités à part entière, avec leur propre loi de diffusion pour se rapprocher au mieux de l'expérience et des contraintes générées. À court terme, intégrer les contraintes induites par la création de défauts ponctuels est possible à condition de connaître les

déformations locales induites par les différents types de défauts ponctuels (interstitiel, lacune, cluster). Là encore un couplage avec la DM est indispensable.

De plus, l'effet de l'énergie de diffusion des adatoms en surface a fait l'objet d'une très brève étude par kMC dans ce manuscrit et a fourni des résultats pertinents et prometteurs quant à la potentialité du kMC à reproduire correctement les effets d'interface et plus spécifiquement l'effet de l'énergie de diffusion des adatoms en surface. Cependant, le réseau étant restreint à une structure CFC de même nature chimique pour le film et le substrat (sites de diffusion identiques en surface et en volume) l'interface n'est pas réellement considérée. Par la suite, il serait nécessaire d'introduire un substrat de nature chimique et de structure cristalline différentes permettant de rendre compte des différents sites de surface pour la diffusion des atomes métalliques mais également d'une interdiffusion entre le film et le substrat. Ainsi l'identification des mécanismes à l'interface (diffusion en surface, interdiffusion, formation d'alliage) est indispensable. Il serait donc profitable de coupler les simulations kMC à des simulations DFT et DM nous permettant de déterminer les mécanismes pertinents à implémenter. Cette démarche a été envisagée dans le cadre d'un projet ANR (INTEGRAL) qui va débiter fin 2019.

En outre, les thèmes expérimentaux abordés dans ce manuscrit, l'influence de la cinétique ou la présence d'un élément additif, ont mis en valeur l'importance des joints de grains sur le développement des contraintes en cours de dépôt. En effet, la quantité de joints de grains et la ségrégation d'un élément additif dans ces derniers, pilotent en partie ces contraintes. Pour le moment, un seul joint de grains est considéré de manière implicite sans modélisation de la configuration de ce dernier. Cette simplification empêche une modélisation complète des microstructures et inhibe certains mécanismes importants de la croissance : migration des joints de grains, ségrégation dans ces derniers, *etc.* La simulation d'un film polycristallin nécessite de transformer le réseau rigide unique en un réseau multiple. Cependant, l'implémentation de ce multi-réseau va considérablement augmenter les temps de calculs. Le principal frein durant cette thèse fut les temps de calcul extrêmement longs pour des vitesses de dépôt proches de celles expérimentales ou pour des tailles de boîte supérieures à la dizaine de nanomètres. Ce code se voulant versatile et transférable il est désormais indispensable de le paralléliser.

La modélisation de plus grandes tailles de boîte et de films polycristallins pourrait alors, à terme, permettre le calcul des contraintes engendrées par l'ensemble des mécanismes cités dans cette étude : diffusion dans les joints de grains, croissance de grains, rainurage en surface, création de défauts ponctuels, ségrégation chimique.

Annexe A

Analyse complémentaire lors de la croissance de W/*a*-Si

Cette annexe vient compléter l'étude réalisée dans le chapitre VI, sur la croissance du W sur une sous-couche *a*-Si. Elle présentera dans un premier temps la bonne reproductibilité de la croissance des bi-couches W/*a*-Si, indispensable à l'étude des multicouches réalisées dans la partie VI.2.1. Puis, nous montrerons que la variation de vitesse de dépôt du W entre $R = 0,03$ et $0,06$ nm/s n'a pas d'influence sur la croissance des films.

A.1 Reproductibilité des bi-couches W/*a*-Si

La reproductibilité des bi-couches W/*a*-Si a été vérifiée par un suivi de la contrainte pendant le dépôt des 8 premières bi-couches pour chaque multicouche étudiée. Un exemple de la mesure obtenue pour le film $[\text{W}(8,2\text{nm})/\text{a-Si}(10\text{ nm})]_{\times 8}$ est placé figure A.1.

On observe une parfaite reproductibilité du développement des contraintes à la fois pour le *a*-Si et pour le W, attestant d'une croissance identique pour l'ensemble des bi-couches. On notera une légère différence de contrainte pour la première bi-couche déposée du fait de l'état de surface différent du SiO_x par rapport au *a*-Si. En effet, les amplitudes des contraintes générées sont identiques et les différentes transitions observées entre compression et tension prennent place aux mêmes épaisseurs déposées, même pour la huitième bi-couche. Ceci s'explique par une très faible rugosité de surface, comme

observée sur les micrographies HRTEM (figure VI.6), permettant à la sous-couche de a -Si de développer une croissance similaire sur W que sur SiO_x .

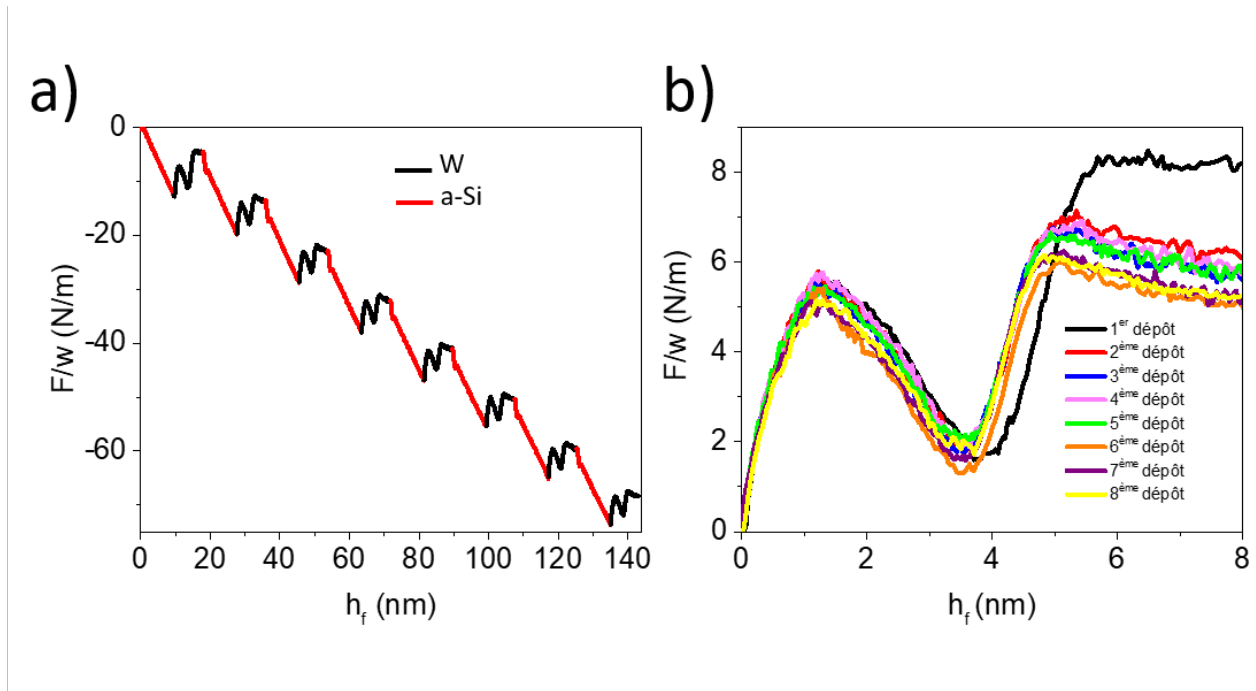


Figure. A.1 – a) Évolution de F/w en fonction de h_f . La mesure pendant le dépôt de a -Si est en rouge et celle du W en noire. b) Superposition des séquences de dépôt de W pour chaque bi-couche déposée.

A.2 Indépendance de la croissance du W et de la vitesse de dépôt

Les films présentés dans cette partie ont été déposés dans le bâti de dépôt du groupe de B. Krause, au cours d'une campagne expérimentale au synchrotron SOLEIL. Les deux films ont été déposés sur une sous-couche de a -Si, à une pression de travail fixée $P = 0,37$ Pa et le substrat est porté à la masse. Seule la vitesse de dépôt diffère entre les deux films, $R = 0,03$ et $0,06$ nm/s.

La figure A.2, montre le suivi de la contrainte et le signal DRX en cours de croissance de deux films de W déposés sur a -Si avec deux vitesses de dépôt différentes, $0,06$ nm/s et $0,03$ nm/s. Les deux mesures de courbure sont identiques dans les premiers stades de croissance et se superposent parfaitement jusqu'à 5 nm. L'allure est également similaire à plus forte épaisseur. Les signaux DRX en cours de croissance montrés figure A.2.b. et

c., sont identiques pour les deux vitesses de dépôt utilisées. Ainsi, il est possible de faire abstraction des effets liés à la vitesse de croissance des films lors de l'étude de croissance des alliages $W_{1-x}Si_x$.

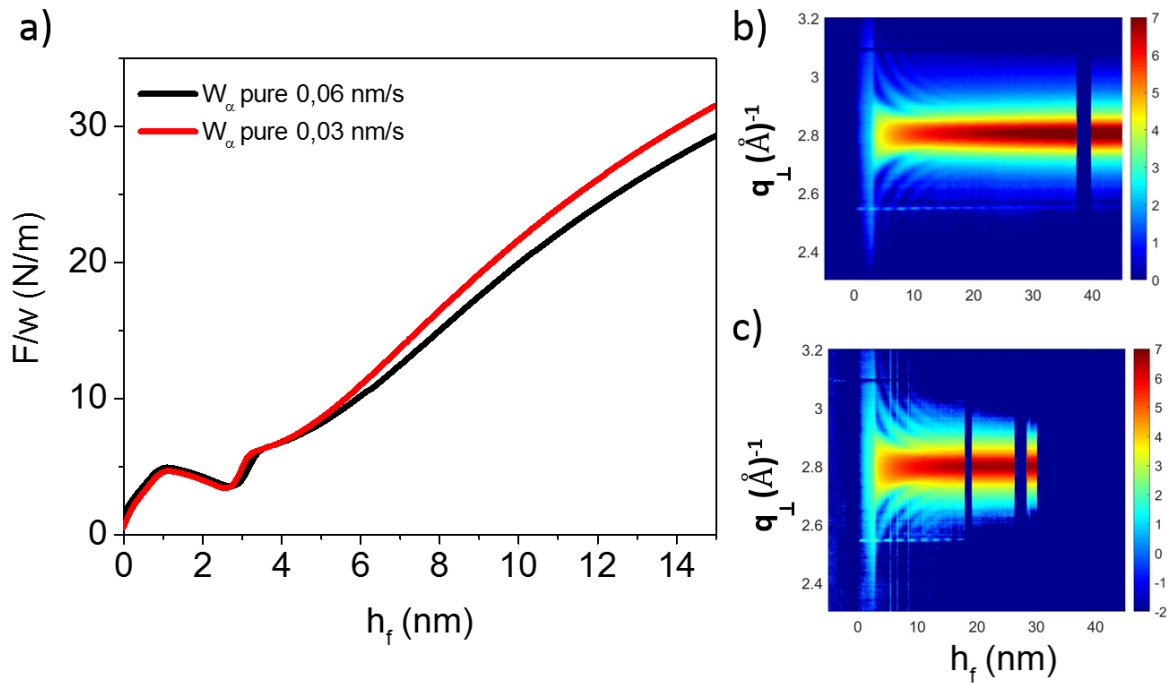


Figure. A.2 – a) Mesure de F/w et b)/c) signaux DRX en fonction de h_f de W pour $R = 0,06$ et $0,03$ nm/s respectivement.

Références bibliographiques

- [1] A. FILLON : *Interdépendance entre contraintes, transition de phase et nanostructure lors de la croissance par pulvérisation magnétron de films métalliques : application au système Mo-Si*. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2010.
- [2] J. J. COLIN : *Potentialités des techniques de caractérisation in-situ et en temps réel pour sonder, comprendre et contrôler les processus de nucléation-croissance durant le dépôt de films minces métalliques*. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2015.
- [3] P. M. MARTIN : *Deposition technologies for films and coatings*. Elsevier, 2005.
- [4] V. E. BAUER : Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen. *Zeitschrift für Kristallographie*, 110:372–394, 1958.
- [5] A. ANDERS : A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching. *Thin Solid Films*, 518:4087–4090, 2010.
- [6] B. A. MOVCHAN et A. V. DEMCHISHIN : Structure and properties of thick condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxides, and zirconium dioxide in vacuum. *Phys. Met. Metallogr.*, 28:653–660, 1969.
- [7] P. B. BARNA et M. ADAMIK : Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models. *Thin Solid Films*, 317:27–33, 1998.
- [8] J. A. THORNTON et D. W. HOFFMAN : Stress-related effects in thin films. *Thin Solid Films*, 171(1):5–31, 1989.
- [9] R. MESSIER, A. P. GIRI et R. A. ROY : Revised structure zone model for thin film physical structure. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2(2):500–503, 1984.
- [10] M. MAUSBACH : Microstructure of copper films condensed from a copper plasma with ion energies between 2 and 150 eV. *Surface and Coatings Technology*, 74-75:264–272, 1995.
- [11] S. MAHIEU, K. VAN AEKEN et D. DEPLA : *Reactive Sputter Deposition*. Springer, 2008.
- [12] J.S. WANG et A.G. EVANS : Effects of strain cycling on buckling, cracking and spalling of a thermally grown alumina on a nickel-based bond coat. *Acta Materialia*, 47(2):699–710, 1999.
- [13] M-W. MOON, J-W. CHUNG, K-R. LEE, K.H. OH, R. WANG et A. G. EVANS : An experimental study of the influence of imperfections on the buckling of compressed thin films. *Acta Materialia*, 50:1219–1227, 2002.
- [14] I. MIZUSHIMA, P.T. TANG, H.N. HANSEN et M.A.J. SOMERS : Residual stress in Ni – W electrodeposits. *Electrochimica Acta*, 51:6128–6134, 2006.

- [15] G. ABADIAS, A. FILLON, J. J. COLIN, A. MICHEL et C. JAOUEN : Real-time stress evolution during early growth stages of sputter-deposited metal films : Influence of adatom mobility. *Vacuum*, 100:36–40, 2014.
- [16] C. W. MAYS, J. S. VERMAAK et D. KUHLMANN-WILSDORF : On surface stress and surface tension. *Surface Science*, 12:134–140, 1968.
- [17] R. ABERMANN et R. KOCH : The internal stress in thin silver, copper and gold films. *Thin Solid Films*, 129:71–78, 1985.
- [18] W. D. NIX et B. M. CLEMENS : Crystallite coalescence : A mechanism for intrinsic tensile stresses in thin films. *Journal of Materials Research*, 14(8):3467–3473, 1999.
- [19] R. W. HOFFMAN : *Physics of thin films*. London : Academic Press, 1966.
- [20] J. A. FLORO, E. CHASON, R. C. CAMMARATA et D. J. SROLOVITZ : Physical Origins of Intrinsic Stresses in Volmer – Weber Thin Films. *MRS Bulletin*, 27(1):19–25, 2002.
- [21] L. B. FREUND et E. CHASON : Model for stress generated upon contact of neighboring islands on the surface of a substrate. *Journal of Applied Physics*, 89(9):4866–4873, 2001.
- [22] G. ABADIAS, L. SIMONOT, J. J. COLIN, A. MICHEL, S. CAMELIO et D. BABONNEAU : Volmer-Weber growth stages of polycrystalline metal films probed by in situ and real-time optical diagnostics. *Applied Physics Letters*, 107(18):183105, 2015.
- [23] A. M. ENGWALL, Z. RAO et E. CHASON : Origins of residual stress in thin films : Interaction between microstructure and growth kinetics. *Materials and Design*, 110:616–623, 2016.
- [24] E. CHASON et P. R. GUDURU : Tutorial : Understanding residual stress in polycrystalline thin films through real-time measurements and physical models. *Journal of Applied Physics*, 119(19):191101, 2016.
- [25] A. SAEDI et M. J. ROST : Thermodynamics of deposition flux-dependent intrinsic film stress. *Nature Communications*, 7:10733, 2016.
- [26] C. POLOP, E. VASCO, A. P. PERRINO et R. GARCIA : Mapping stress in polycrystals with sub-10 nm spatial resolution. *Nanoscale*, 9(37):13938–13946, 2017.
- [27] E. VASCO, E. G. MICHEL et C. POLOP : Disclosing the origin of the postcoalescence compressive stress in polycrystalline films by nanoscale stress mapping. *Physical Review B*, 98:195428, 2018.
- [28] A-L. BARABÁSI et H. E. STANLEY : Fractal concepts in surface growth, 1995.
- [29] D. J. SROLOVITZ : On the stability of surfaces of stressed solids. *Acta Materialia*, 37(2):621–625, 1989.
- [30] P. CHAUDHARI : Grain Growth and Stress Relief in Thin Films. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 9(1):520–522, 1972.
- [31] E. CHASON : A kinetic analysis of residual stress evolution in polycrystalline thin films. *Thin Solid Films*, 526:1–14, 2012.
- [32] H. Z. YU et C. V. THOMPSON : Grain growth and complex stress evolution during Volmer-Weber growth of polycrystalline thin films. *Acta Materialia*, 67:189–198, 2014.
- [33] B. W. SHELDON, A. BHANDARI, A. F. BOWER, S. RAGHAVAN, X. WENG et J. M. REDWING : Steady-state tensile stresses during the growth of polycrystalline films. *Acta Materialia*, 55:4973–4982, 2007.
- [34] P. MÜLLER et O. THOMAS : Asymptotic behaviour of stress establishment in thin films. *Surface Science Letters*, 465:L764–L770, 2000.
- [35] D. WINAU, R. KOCH et K. H. RIEDER : The influence of oxygen on intrinsic stress and growth of iron and nickel films. *Applied Physics Letters*, 59(9):1072, 1991.
- [36] R. J. DRESE et M. WUTTIG : In situ stress measurements in zirconium and zirconium oxide films prepared by direct current sputtering. *Journal of Applied Physics*, 99(12):123517, 2006.

- [37] M. PLETEA, W. BRÜCKNER, H. WENDROCK, R. KALTOFEN et R. KOCH : In situ stress evolution of Co films sputtered onto oxidized Si (100) substrates. *Journal of Applied Physics*, 99:033509, 2006.
- [38] A. FILLON, G. ABADIAS, A. MICHEL, C. JAOUEN et P. VILLECHAISE : Influence of phase transformation on stress evolution during growth of metal thin films on silicon. *Physical Review Letters*, 104:096101, 2010.
- [39] B. KRAUSE, G. ABADIAS, A. MICHEL, P. WOCHNER, S. IBRAHIMKUTTY et T. BAUMBACH : Direct observation of the thickness-induced crystallization and stress build-up during sputter-deposition of nanoscale silicide films. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(50):34888–34895, 2016.
- [40] T. P. L. PEDERSEN, J. KALB, W. K. NJOROGE, D. WAMWANGI, M. WUTTIG et F. SPAEPEN : Mechanical stresses upon crystallization in phase change materials. *Applied Physics Letters*, 79(22):3597, 2001.
- [41] R. KOCH, D. HU et A. K. DAS : Compressive Stress in Polycrystalline Volmer-Weber Films. *Physical Review Letters*, 94(14):146101, 2005.
- [42] J. A. FLORO, S. J. HEARNE, J. A. HUNTER, P. KOTULA, E. CHASON, S. C. SEEL et C. V. THOMPSON : The dynamic competition between stress generation and relaxation mechanisms during coalescence of Volmer – Weber thin films. *Journal of Applied Physics*, 89(9):4886–4897, 2001.
- [43] E. CHASON, M. KARLSON, J. J. COLIN, D. MAGNFÄLT, K. SARAOKOS et G. ABADIAS : A kinetic model for stress generation in thin films grown from energetic vapor fluxes. *Journal of Applied Physics*, 119:145307, 2016.
- [44] D. LUNDIN et K. SARAOKOS : An introduction to thin film processing using high-power impulse magnetron sputtering. *J. Mater. Res.*, 27(5):780–792, 2012.
- [45] C. A. DAVIS : A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment. *Thin Solid Films*, 226:30–34, 1993.
- [46] G. CARTER : Peening in ion-assisted thin-film deposition : a generalized model. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 27:1046–1055, 1994.
- [47] J. J. COLIN, G. ABADIAS, A. MICHEL et C. JAOUEN : On the origin of the metastable β -Ta phase stabilization in tantalum sputtered thin films. *Acta Materialia*, 126:481–493, 2017.
- [48] M. PLETEA, W. BRÜCKNER, H. WENDROCK et R. KALTOFEN : Stress evolution during and after sputter deposition of Cu thin films onto Si (100) substrates under various sputtering pressures. *Journal of Applied Physics*, 97(5):054908, 2005.
- [49] X. W. ZHOU et H. N. G. WADLEY : Hyperthermal vapor deposition of copper : reflection and resputtering effects. *Surface Science*, 431:58–73, 1999.
- [50] R. E. THUN : *Physics of thin films*. Academic Press New York and London, 1964.
- [51] C. V. THOMPSON : On the grain size and coalescence stress resulting from nucleation and growth processes during formation of polycrystalline thin films. *Journal of Materials Research*, 14(7):3164–3166, 1999.
- [52] T. REREK, L. SKOWRONSKI, R. SZCZESNY, M. K. NAPARTY et B. DERKOWSKA-ZIELINSKA : The effect of the deposition rate on microstructural and opto-electronic properties of β -Sn layers. *Thin Solid Films*, 670:86–92, 2019.
- [53] D. L. MA, P. P. JING, Y. L. GONG, B. H. WU, Q. Y. DENG, Y. T. LI, C. Z. CHEN, Y. X. LENG et N. HUANG : Structure and stress of Cu films prepared by high power pulsed magnetron sputtering. *Vacuum*, 160:226–232, 2019.
- [54] S. E. RODIL, O. GARCIA-ZARCO, E. CAMPS, H. ESTRADA, M. LEJEUNE, L. BOURJA et A. ZEINERT : Preferential orientation in bismuth thin films as a function of growth conditions. *Thin Solid Films*, 636:384–391, 2017.

- [55] B. AMIN-AHMADI, H. IDRISSE, M. GALCERAN, M. S. COLLA, J. P. RASKIN, T. PARDOEN, S. GODET et D. SCHRYVERS : Effect of deposition rate on the microstructure of electron beam evaporated nanocrystalline palladium thin films. *Thin Solid Films*, 539:145–150, 2013.
- [56] A. Y. CHEN, Y. BU, Y. T. TANG, Y. WANG, F. LIU, X. F. XIE et J. F. GU : Deposition-rate dependence of orientation growth and crystallization of Ti thin films prepared by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 574:71–77, 2015.
- [57] E. CHASON, B. W. SHELDON, L. B. FREUND, J. A. FLORO et S. J. HEARNE : Origin of compressive residual stress in polycrystalline thin films. *Physical Review Letters*, 88(15):156103, 2002.
- [58] J. S. TELLO, A. F. BOWER, E. CHASON et B. W. SHELDON : Kinetic Model of Stress Evolution during Coalescence and Growth of Polycrystalline Thin Films. *Physical Review Letters*, 98:216104, 2007.
- [59] A. L. DEL VECCHIO et F. SPAEPEN : The effect of deposition rate on the intrinsic stress in copper and silver thin films. *Journal of Applied Physics*, 101(6):063518, 2007.
- [60] J. A. MURPHY, C. LENIHAN, R. P. LYNCH, E. CHASON et D. N. BUCKLEY : In-situ measurements of stress during electrodeposition of copper nanofilms : effects of deposition rate and grain size. *Electrochemical Society*, 80(10):733–747, 2017.
- [61] T. KAUB, Z. RAO, E. CHASON et G.B. THOMPSON : The influence of deposition parameters on the stress evolution of sputter deposited copper. *Surface & Coatings Technology*, 357:939–946, 2019.
- [62] C. FRIESEN et C. V. THOMPSON : Correlation of stress and atomic-scale surface roughness evolution during intermittent homoepitaxial growth of (111)-oriented Ag and Cu. *Physical Review Letters*, 93(5):056104, 2004.
- [63] J.W. SHIN et E. CHASON : Compressive stress generation in Sn thin films and the role of grain boundary diffusion. *Physical Review Letters*, 103:056102, 2009.
- [64] H. Z. YU, J. S. LEIB, S. T. BOLES et C.V. THOMPSON : Fast and slow stress evolution mechanisms during interruptions of Volmer-Weber growth. *Journal of Applied Physics*, 115:043521, 2014.
- [65] R. KOCH, D. HU et A. K. DAS : Koch, Hu and Das Reply. *Physical Review Letters*, 95:229602, 2005.
- [66] W. W. MULLINS et P. G. SHEWMON : The kinetics of grain boundary grooving in copper. *Acta Metallurgica*, 7:163–170, 1959.
- [67] H. Z. YU et C.V. THOMPSON : Correlation of shape changes of grain surfaces and reversible stress evolution during interruptions of polycrystalline film growth. *Applied Physics Letters*, 104:141913, 2014.
- [68] D. FLÖTOTTO, Z. M. WANG, L. P. H. JEURGENS et E. J. MITTEMEIJER : Kinetics and magnitude of the reversible stress evolution during polycrystalline film growth interruptions. *Journal of Applied Physics*, 118:055305, 2015.
- [69] H. WINDISCHMANN : Intrinsic stress in sputter-deposited thin films. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 17(6):547–596, 1992.
- [70] M. M. M. BILEK et D. R. MCKENZIE : A comprehensive model of stress generation and relief processes in thin films deposited with energetic ions. *Surface and Coatings Technology*, 200:4345–4354, 2006.
- [71] R. D. BLAND, G. J. KOMINIAC et D. M. MATTOX : Effect of ion bombardment during deposition on thick metal and ceramic deposits. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 11:671–674, 1974.
- [72] Y. H. CHENG, B. K. TAY, S. P. LAU, X. SHI et H.S TAN : Influence of substrate bias on the microstructure and internal stress in Cu films deposited by filtered cathodic vacuum arc. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 19(5):2102–2108, 2001.
- [73] M.D. NAEEM, S. M. ROSSNAGEL et K. RAJAN : Grain growth in copper films exposed to magnetically enhanced plasmas. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 13(2):209–213, 1995.

- [74] M. SAMUELSSON, D. LUNDIN, J. JENSEN, M. A. RAADU, J. TOMAS et U. HELMERSSON : On the film density using high power impulse magnetron sputtering. *Surface & Coatings Technology*, 205:591–596, 2010.
- [75] J. ALAMI, P. EKLUND, J. M. ANDERSSON, M. LATTEMANN, E. WALLIN, J. BOHLMARK, P. PERSSON et U. HELMERSSON : Phase tailoring of Ta thin films by highly ionized pulsed magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 515:3434–3438, 2007.
- [76] H. STANGE, S. BRUNKEN, D. GREINER, M-D. HEINEMANN, C. ALEXANDER, S. SIMON, B. JANPETER, M. KLAUS, C. GENZEL et R. MAINZ : Diffusion-induced grain boundary migration as mechanism for grain growth and defect annihilation in chalcopyrite thin films. *Acta Materialia*, 111:377–384, 2016.
- [77] S. PAPALEO : *Mechanical reliability of open through silicon via structures for integrated circuits*. Thèse de doctorat, Université de Wien, 1988.
- [78] S. J. HEARNE, J. A. FLORO, M. A. RODRIGUEZ, R.T. TISSOT et C. S. FRAZER : Stress creation during Ni – Mn alloy electrodeposition. *Journal of Applied Physics*, 99(5):053517, 2006.
- [79] T. M. KAUB, P. FELFER, J. M. CAIRNEY et G. B. THOMPSON : Influence of Ni Solute segregation on the intrinsic growth stresses in Cu (Ni) thin films. *Scripta materialia*, 113:131–134, 2016.
- [80] X. ZHOU, T. KAUB, R. L. MARTENS et G. B. THOMPSON : Influence of Fe (Cr) miscibility on thin film grain size and stress. *Thin Solid Films*, 612:29–35, 2016.
- [81] B. FU et G. B. THOMPSON : Compositional dependent thin film stress states. *Journal of Applied Physics*, 108(4):043506, 2010.
- [82] T. KAUB, R. ANTHONY et G. B. THOMPSON : Intrinsic stress response of low and high mobility solute additions to Cu thin films. *Journal of Applied Physics*, 122(22):225302, 2017.
- [83] M. PLETEA, H. WENDROCK, R. KALTOFEN, O. G. SCHMIDT et R. KOCH : Stress evolution during and after sputter deposition of thin Cu – Al alloy films. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 20:255215, 2008.
- [84] R. KOCH, D. WINAU, A. FÜHRMANN et K. H. RIEDER : Intrinsic stress of polycrystalline and epitaxial Ag, Cu and Au films on mica (001). *Vacuum*, 43(5-7):521–523, 1992.
- [85] L. J. CHEN, C. S. LIU et J. B. LAI : Interfacial reactions of ultrahigh-vacuum-deposited Cu thin films on Si, Ge and on epitaxial Si–Ge layers on Si and Ge. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 7:143–156, 2004.
- [86] A. M. AKHMETOVA, A. T. DINSDALE, A. V. KHVAN, V. V. CHEVERIKIN, A. V. KONDRATYEV et D. O. IVANOV : Experimental investigations of the Ag-Cu-Ge system. *Journal of Alloys and Compounds*, 630:84–93, 2015.
- [87] D. FLÖTOTTO, Z. M. WANG, L. P. H. JEURGENS, E. BISCHOFF et E. J. MITTEMEIJER : Effect of adatom surface diffusivity on microstructure and intrinsic stress evolutions during Ag film growth. *Journal of Applied Physics*, 112(4):043503, 2012.
- [88] K. SCHRODER et J. HOLLANDER : Electrical resistance of ultra thin Ag-, Cu- and Mn-films on Ge-substrates. *Thin Solid Films*, 458:322–324, 2004.
- [89] Y. YANG, H. HUANG, S. K. XIANG et E. CHASON : Stress control in polycrystalline thin films-reduction in adatoms diffusion into grain boundaries via surfactants. *Applied Physics Letters*, 96(21):211903, 2010.
- [90] L. SCUDIERO, A. FASASI et P. R. GRIFFITHS : Characterization of a controlled electroless deposition of copper thin film on germanium and silicon surfaces. *Applied Surface Science*, 257(9):4422–4427, 2011.
- [91] M. J. ROST : In-situ real-time observation of thin film deposition : roughening , zeno effect , grain boundary crossing barrier, and steering. *Physical Review Letters*, 99:266101, 2007.

- [92] B. R. BROOKS, R. E. BRUCCOLERI, B. D. OLAFSON, D. J. STATES, S. SWAMINATHAN et M. KARPLUS : CHARMM : Program for Macromolecular Energy, Minimization, and Dynamics Calculations. *Journal of Computational Chemistry*, 4(2):187–217, 1983.
- [93] L. VERLET : Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Physical Review*, 159(1):98–103, 1967.
- [94] S. F. HWANG, Y. H. LI et Z. H. HONG : Molecular dynamic simulation for Co cluster deposition on Si substrate. *Computational materials science*, 56:85–94, 2012.
- [95] G. ZHU, J. SUN, L. ZHANG et Z. GAN : Molecular dynamics simulation of temperature effects on deposition of Cu film on Si by magnetron sputtering. *Journal of Crystal Growth*, 492:60–66, 2018.
- [96] S. PLIMPTON : Fast Parallel Algorithms for Short – Range Molecular Dynamics. *Journal of Computational Physics*, 117:1–19, 1995.
- [97] H. HAO et D. LAU : Atomistic modeling of metallic thin films by modified embedded atom method. *Applied Surface Science*, 422:1139–1146, 2017.
- [98] X-B. JING, Z-L. LIU, H-L. WEI et K-L. YAO : The influences of the local impact site and incident energy on the transport behaviors of single copper atom onto Cu (001) surface. *Applied Surface Science*, 257:6644–6649, 2011.
- [99] X. W. ZHOU et H. N. G. WADLEY : Twin formation during the atomic deposition of copper. *Acta Materialia*, 47(3):1063–1078, 1999.
- [100] B. C. HUBARTT, X. LIU et J. G. AMAR : Large-scale molecular dynamics simulations of glancing angle deposition. *Journal of Applied Physics*, 114:083517, 2013.
- [101] C-W. PAO et D. J. SROLOVITZ : Stress and Morphology Evolution during Island Growth. *Physical Review Letters*, 96(18):186103, 2006.
- [102] C-W. PAO et D. J. SROLOVITZ : Atomistic simulation of stress evolution during island growth. *Journal of the mechanics and physics of solids*, 54:2527–2543, 2006.
- [103] X. ZHOU, X. YU, D. JACOBSON et G. B. THOMPSON : A molecular dynamics study on stress generation during thin film growth. *Applied Surface Science*, 469:537–552, 2019.
- [104] P. HOHENBERG et W. KOHN : Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B):B864–B871, 1964.
- [105] W. KOHN et L. J. SHAM : Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A):A1133–A1137, 1965.
- [106] K. A. FICHTHORN et W. H. WEINBERG : Theoretical foundations of dynamical Monte Carlo simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 95(2):1090–1096, 1991.
- [107] K. L. WESTRA, T. SMY et M. J. BRETT : Simulation by ballistic deposition of local density variation and step coverage for via metallization. *IEEE electron device letters*, 10(5):198–199, 1989.
- [108] M. J. BRETT : Simulation of structural transitions in thin films. *Journal of Materials Science*, 24:623–626, 1989.
- [109] T. SMY, D. VICK, M. J. BRETT, S. K. DEW, A. T. WU, J. C. SIT et K. D. HARRIS : Three-dimensional simulation of film microstructure produced by glancing angle deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 18:2507, 2000.
- [110] T. SMY, D. WALKEY, K. D. HARRIS et M. J. BRETT : Thin film microstructure and thermal transport simulation using 3D-films. *Thin Solid Films*, 391:88–100, 2001.
- [111] H. HUANG, G. H. GILMER et T. DIAZ DE LA RUBIA : An atomistic simulator for thin film deposition in three dimensions. *Journal of Applied Physics*, 84(7):3636, 1998.
- [112] H. HUANG et G. H. GILMER : Multi-lattice Monte Carlo model of thin films. *Journal of computer-aided materials design*, 6:117–127, 1999.

- [113] H. HUANG et G. H. GILMER : Texture competition during thin film deposition – effects of grain boundary migration. *Computational materials science*, 23:190–196, 2002.
- [114] H. HUANG et L. G. ZHOU : Atomistic simulator of polycrystalline thin film deposition. *Journal of computer-aided materials design*, 11:59–74, 2004.
- [115] A. BESNARD, N. MARTIN et L. CARPENTIER : Three-dimensional growth simulation : a study of substrate oriented films. *Materials Science and Engineering*, 12:012011, 2010.
- [116] K. VAN AEKEN, S. MAHIEU et D. DEPLA : The metal flux from a rotating cylindrical magnetron : A Monte Carlo simulation. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 41:205307, 2008.
- [117] R. ÁLVAREZ, L. GONZÁLEZ-GARCÍA, P. ROMERO-GÓMEZ, V. RICO, J. COTRINO, A. R. GONZALEZ-ELIPE et A. PALMERO : Theoretical and experimental characterization of TiO₂ thin films deposited at oblique angles. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 44:385302, 2011.
- [118] F. NITA, C. MASTAIL et G. ABADIAS : Three-dimensional kinetic Monte Carlo simulations of cubic transition metal nitride thin film growth. *Physical Review B*, 93(6), 2016.
- [119] S. LUCAS et P. MOSKOVKIN : Simulation at high temperature of atomic deposition , islands coalescence , Ostwald and inverse Ostwald ripening with a general simple kinetic Monte Carlo code. *Thin Solid Films*, 518:5355–5361, 2010.
- [120] P. MOSKOVKIN et S. LUCAS : Computer simulations of the early-stage growth of Ge clusters at elevated temperatures on patterned Si substrate using the kinetic Monte Carlo method. *Thin Solid Films*, 536:313–317, 2013.
- [121] R. TONNEAU, P. MOSKOVKIN, A. PFLUG et S. LUCAS : TiO_x deposited by magnetron sputtering : A joint modelling and experimental study. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 51:195202, 2018.
- [122] L. JABLONKA, P. MOSKOVKIN, Z. ZHANG, S-L. ZHANG et T. KUBART : Metal filling by high power impulse magnetron sputtering. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 52:365202, 2019.
- [123] J. A. FLORO, E. CHASON, S. R. LEE, R. D. TWESTEN, R. Q. HWANG et L. B. FREUND : Real-time stress evolution during Si_{1-x}Ge_x heteroepitaxy : dislocations, islanding, and segregation. *Journal of Electronic Materials*, 26(9):969–979, 1997.
- [124] R. W. HOFFMAN : Stresses in thin films : the relevance of grain boundaries and impurities. *Thin Solid Films*, 34:185–190, 1976.
- [125] G. G. STONEY : The tension of metallic films deposited by electrolysis. *Proceedings of the Royal Society. Series A, Mathematical and Physical*, 82(553):172–175, 1909.
- [126] G. C. A. M. JANSSEN, M. M. ABDALLA, F. V. KEULEN, B. R. PUJADA et B. V. VENROOY : Celebrating the 100th anniversary of the Stoney equation for film stress : developments from polycrystalline steel strips to single crystal silicon wafers. *Thin Solid Films*, 517:1858–1867, 2009.
- [127] R. C. CAMMARATA : Surface and interface stress effects in thin films. *Progress in Surface Science*, 46(1):1–38, 1994.
- [128] F. SPAEPEN : Substrate curvature resulting from the capillary forces of a liquid drop. *J. Mech. Phys. Solids*, 44(5):675–681, 1996.
- [129] H. IBACH : The role of surface stress in reconstruction, epitaxial growth and stabilization of mesoscopic structures. *Surface Science Reports*, 29:193–263, 1997.
- [130] F. ABELÈS : La théorie générale des couches minces. *Journal of Physics Radium*, 11(7):307–309, 1950.
- [131] R. M. A. AZZAM et N. M. BASHARA : Ellipsometry and polarized light, 1977.
- [132] S. OHNO, J. TAKIZAWA, J. KOIZUMI, F. MITOBE, R. TAMEGAI, T. SUZUKI, K. SHUDO et M. TANAKA : Real-time observation of electron-stimulated effects on Si(001)-(2 × 1) by optical reflectance spectroscopic methods. *Journal of Physics Condensed Matter*, 19:446008, 2007.

- [133] R. LAZZARI, S. ROUX, I. SIMONSEN, J. JUPILLE, D. BEDEAUX et J. VIEGER : Multipolar plasmon resonances in supported silver particles : The case of Ag/Al₂O₃ (0001). *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 65:235424, 2002.
- [134] I. P. HERMAN : *Optical diagnostics for thin film processing*. Academic Press, 1996.
- [135] V. G. BORDO et H-G. RUBAHN : *Optics and Spectroscopy at Surfaces and Interfaces*. Wiley-VCH, 2005.
- [136] L. SIMONOT, D. BABONNEAU, S. CAMELIO, D. LANTIAT, P. GUÉRIN, B. LAMONGIE et V. ANTAD : In situ optical spectroscopy during deposition of Ag :Si₃N₄ nanocomposite films by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 518:2637–2643, 2010.
- [137] V. V. ANTAD : *Contrôle de la croissance et de la réactivité de nanoparticules métalliques par spectroscopie optique in situ*. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2011.
- [138] T. YAMAGUCHI, S. YOSHIDA et A. KINBARA : Optical effect of the substrate on the anomalous absorption of aggregated silver films. *Thin Solid Films*, 21(1):173–187, 1974.
- [139] J. J. COLIN, Y. DIOT, P. GUERIN, B. LAMONGIE, F. BERNEAU, A. MICHEL, C. JAOUEN et G. ABADIAS : A load-lock compatible system for in situ electrical resistivity measurements during thin film growth. *Review of Scientific Instruments*, 87(2):023902, 2016.
- [140] L. J. VAN DER PAW : A methode of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Research Reports*, 13(1):1–9, 1958.
- [141] A. I. MAAROOF et B. L. EVANS : Onset of electrical conduction in Pt and Ni films. *Journal of Applied Physics*, 76(2):1047–1054, 1994.
- [142] I. M. RYCROFT et B. L. EVANS : The in situ characterization of metal film resistance during deposition. *Thin Solid Films*, 290-291:283–288, 1996.
- [143] S. H. KWON, N. H. KWON, P. K. SONG, K. N. HUI, K. S. HUI et Y. R. CHO : In-situ electrical resistance measurement for determining minimum continuous thickness of Sn films by DC magnetron sputtering. *Materials Letters*, 73:62–64, 2012.
- [144] B. KRAUSE, S. DARMA, M. KAUFHOLZ, H. H. GRÄFE, S. ULRICH, M. MANTILLA, R. WEIGEL, S. REMBOLD et T. BAUMBACH : Modular deposition chamber for in situ X-ray experiments during RF and DC magnetron sputtering. *Journal of Synchrotron Radiation*, 19:216–222, 2012.
- [145] M. KAUFHOLZ, B. KRAUSE, S. KOTAPATI, M. KÖHL, M. F. MANTILLA, M. STÜBER, S. ULRICH, R. SCHNEIDER, D. GERTHSEN et T. BAUMBACH : Monitoring the thin film formation during sputter deposition of vanadium carbide. *Journal of Synchrotron Radiation*, 22(1):76–85, 2015.
- [146] A. COATI, L. M. G. CHAVAS, P. FONTAINE, N. FOOS, B. GUIMARAES, P. GOURHANT, P. LEGRAND, J. P. ITIE, P. FERTEY, W. SHEPARD, T. ISABET, S. SIRIGU, P. L. SOLARI, D. THIAUDIERE et A. THOMPSON : Status of the crystallography beamlines at synchrotron SOLEIL. *European Physical Journal Plus*, 132:174, 2017.
- [147] L. G. PARRATT : Surface studies of solids by total reflection of X-rays. *Physical Review*, 95(2):359–369, 1954.
- [148] L. NEVOT, B. PARDO et J. CORNO : Characterization of X-UV multilayers by grazing incidence X-ray reflectometry. *Revue de Physique Appliquée*, 23(10):1675–1686, 1988.
- [149] J. H. UNDERWOOD et T. W. BARBEE : Layered synthetic microstructures as Bragg diffractors for X rays and extreme ultraviolet : theory and predicted performance. *Applied Optics*, 20(17):3027–3034, 1981.
- [150] B. M. CLEMENS et J. A. BAIN : Stress determination in textured thin films using X-Ray diffraction. *MRS Bulletin*, 17:46–51, 1992.
- [151] W. D. NIX : *Metallic thin films : stresses and mechanical properties*. Woodhead publishing, 2014.
- [152] R. M. LANGFORD et C. CLINTON : In situ lift-out using a FIB-SEM system. *Micron*, 35:607–611, 2004.

- [153] D. B. WILLIAMS et C. B. CARTER : *Transmission Electron Microscopy*. Springer, 1996.
- [154] P. A. STADELMANN : EMS - a software package for electron diffraction analysis and HREM image simulation in materials science. *Ultramicroscopy*, 21:131–146, 1987.
- [155] D. SIEKANIEC et D. KOPYCIŃSKI : Phase Analysis and crystallographic orientation of the grain of high chromium cast iron using EBSD technique. *Journal of Casting & Materials Engineering*, 1(1):15–19, 2017.
- [156] E. ZSCHECH, C. WHELAN et T. MIKOLAJICK : *Materials for Information Technology "Devices, Interconnects and Packaging"*. Springer, 2004.
- [157] R. GALAND : *Caractérisation physique de la microstructure des interconnexions avancées Cu / Low-k pour l'étude des défaillances par électromigration*. Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2011.
- [158] J. L. POUCHOU : *L'analyse EBSD, principes et applications*. EDP Sciences, 2004.
- [159] J. F. ZIEGLER, M. D. ZIEGLER et J. P. BIRSACK : SRIM-The Stopping and Range of Ions in Matter. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 268:1818–1823, 2010.
- [160] A. ESTÈVE, M. DJAFARI-ROUHANI, A. DKHISSI, C. MASTAIL, G. LANDA, A. HEMERYCK et N. RICHARD : Logiciel Hikad : modéliser l'organisation atomique durant la croissance de HfO₂ sur silicium. *Techniques de l'Ingénieur*, pages 1–12, 2009.
- [161] A. DKHISSI, A. ESTÈVE, C. MASTAIL, S. OLIVIER, G. MAZALEYRAT, L. JELOAICA et M. DJAFARI ROUHANI : Multiscale modeling of the atomic layer deposition of HfO₂ thin film grown on silicon : How to deal with a kinetic monte carlo procedure. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 4(11):1915–1927, 2008.
- [162] G. H. KINCHIN et R. S. PEASE : The displacement of atoms in solids by radiation. *Reports on progress in physics*, 18:1–51, 1955.
- [163] R. ALVAREZ, C. LOPEZ-SANTOS, J. PARRA-BARRANCO, V. RICO, A. BARRANCO, J. COTRINO, A. R. GONZALEZ-ELIPE et A. PALMERO : Nanocolumnar growth of thin films deposited at oblique angles : Beyond the tangent rule. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics : Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 32(4):041802, 2014.
- [164] R. L. SCHWOEBEL et E. J. SHIPSEY : Step motion on crystal surfaces. *Journal of Applied Physics*, 37(10):3682–3686, 1966.
- [165] M. BENLATTAR, E. ELKORAYCHY, K. SBIAAI, M. MAZROUI et Y. BOUGHALEB : Ehrlich–Schwöbel barriers and adsorption of Au, Cu and Ag stepped (100) surfaces. *Modern Physics Letters B*, 31:1750037, 2017.
- [166] H. YILDIRIM et T. S. RAHMAN : Diffusion barriers for Ag and Cu adatoms on the terraces and step edges on Cu(100) and Ag(100) : An ab initio study. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 80:235413, 2009.
- [167] M. D. JOHNSON, C. ORME, A. W. HUNT, D. GRAFF, J. SUDIJONO, L. M. SANDER et B. G. ORR : Stable and unstable growth in molecular beam epitaxy. *Physical Review Letters*, 72(1):116–122, 1994.
- [168] C-L. LIU : Energetics of diffusion processes during nucleation and growth for the Cu / Cu (100) system. *Surface Science*, 316:294–302, 1994.
- [169] P. STOLTZE : Simulation of surface defects. *Journal of Physics Condensed Matter*, 6:9495–9517, 1994.
- [170] B-J. LEE, J-H. SHIM et M. I. BASKES : Semiempirical atomic potentials for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Al, and Pb based on first and second nearest-neighbor modified embedded atom method. *Physical Review B*, 68:144112, 2003.
- [171] S. M. FOILES, M. I. BASKES et M. S. DAW : Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys. *Physical Review B*, 33(12):7983–7991, 1986.

- [172] G. BOISVERT et L. J. LEWIS : Self-diffusion of adatoms, dimers, and vacancies on Cu(100). *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 56(12):7643–7655, 1997.
- [173] D. HANSON, J. KRESS, A. VOTER et X.-Y. LIU : Trapping and desorption of energetic Cu atoms on Cu(111) and (001) surfaces at grazing incidence. *Physical Review B*, 60(16):11723–11729, 1999.
- [174] X. W. ZHOU et H. N. G. WADLEY : Hyperthermal vapor deposition of copper : athermal and biased diffusion effects. *Surface Science*, 431:42–57, 1999.
- [175] E. A. KENIK et T. E. MITCHELL : Orientation dependence of the threshold displacement energy in copper and vanadium. *Philosophical Magazine Letters*, 32(4):815–831, 1975.
- [176] P. JUNG, R. L. CHAPLIN, H. J. FENZL, K. REICHELTE et P. WOMBACHER : Anisotropy of the threshold energy for production of frenkel pairs in copper and platinum. *Physical Review B*, 8(2): 553–561, 1973.
- [177] A. Y. KONOBEYEV, U. FISCHER, Y. A. KOROVIN et S. P. SIMAKOV : Evaluation of effective threshold displacement energies and other data required for the calculation of advanced atomic displacement cross-sections. *Nuclear Energy and Technology*, 000:1–7, 2017.
- [178] H. R. SCHOBBER et R. ZELLER : Structure and dynamics of multiple interstitials in FCC metals. *Journal of Nuclear Materials*, 69-70:341–349, 1978.
- [179] H. J. WOLLENBERGER : *Physical Metallurgy : fourth, revised and enhanced edition*. North Hollande, 1996.
- [180] Y. N. OSETSKY et D. J. BACON : Defect cluster formation in displacement cascades in copper. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 180(1-4):85–90, 2001.
- [181] E. CHASON et A. F. BOWER : Kinetic Monte Carlo simulations of stress and morphology evolution in polycrystalline thin films. *Journal of Applied Physics*, 125:115304, 2019.
- [182] J. LI : AtomEye : An efficient atomistic configuration viewer. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 11:173–177, 2003.
- [183] A. STUKOWSKI : Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO-the Open Visualization Tool. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 18:015012, 2010.
- [184] L-K. CHAU, Y-F. LIN, S-F. CHENG et T-J. LIN : Fiber-optic chemical and biochemical probes based on localized surface plasmon resonance. *Sensors and actuators B*, 113:100–105, 2006.
- [185] S. GRACHEV, M. D. GRAZIA, E. BARTHEL, E. SØNDERGÅRD et R. LAZZARI : Real-time monitoring of nanoparticle film growth at high deposition rate with optical spectroscopy of plasmon resonances. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 46:375305, 2013.
- [186] P. B. JOHNSON et R. W. CHRISTY : Optical constants of the noble metals. *Physical Review B*, 6(12):4370–4379, 1972.
- [187] G. ABADIAS, E. CHASON, J. KECKES, M. SEBASTIANI, G. B. THOMPSON, E. BARTHEL, G. L. DOLL, C. E. MURRAY, C. H. STOESEL et L. MARTINU : Review article : stress in thin films and coatings : current status, challenges and prospects. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 36:020801, 2018.
- [188] C. FRIESEN, S. C. SEEL et C. V. THOMPSON : Reversible stress changes at all stages of Volmer-Weber film growth. *Journal of Applied Physics*, 95(3):1011–1020, 2004.
- [189] J. K. KENNEDY et C. FRIESEN : The effect of oxygen adsorption on Cu{111} thin film growth stresses. *Journal of Applied Physics*, 101(5):054904, 2007.
- [190] A. A. NAVID, E. CHASON et A. M. HODGE : Evaluation of stress during and after sputter deposition of Cu and Ta films. *Surface and Coatings Technology*, 205:2355–2361, 2010.
- [191] F. CEMIN, G. ABADIAS, T. MINEA, C. FURGEAUD, F. BRISSET, D. SOLAS et D. LUNDIN : Benefits of energetic ion bombardment for tailoring stress and microstructural evolution during growth of Cu thin films. *Acta Materialia*, 141:120–130, 2017.

- [192] A. JAMNIG : *Linking growth dynamics with atomistic processes and stress generation during metal-on-insulator vapor deposition*. Thèse de doctorat, Université de Poitiers / Université de Linköping, 2020.
- [193] A. JAMNIG, D. G. SANGIOVANNI, G. ABADIAS et K. SARAKINOS : Atomic-scale diffusion rates during growth of thin metal films on weakly-interacting substrates. *Scientific Reports*, 9:6640, 2019.
- [194] H. L. SKRIVER et N. M. ROSENGAARD : Surface energy and surface tension. *Physical Review B*, 46(11):7157–7168, 1992.
- [195] D. GRATIAS et R. PORTIER : General geometrical models of grain boundaries. *Journal de physique*, 43(12):15–24, 1982.
- [196] G. GOTTSTEIN, D. A. MOLODOV et L. S. SHVINDLERMAN : Grain Boundary Migration in Metals : Recent Developments. *Interface Science*, 6:7–22, 1998.
- [197] A. J. BIRNBAUM, C. V. THOMPSON, J. C. STEUBEN, A. P. ILIOPOULOS et J. G. MICHPOULOS : Oxygen-induced giant grain growth in Ag films. *Applied Physics Letters*, 111:163107, 2017.
- [198] A. GONZÁLEZ-GONZÁLEZ, G. M. ALONZO-MEDINA, A. I. OLIVA, C. POLOP, J. L. SACEDÓN et E. VASCO : Morphology evolution of thermally annealed polycrystalline thin films. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 84:155450, 2011.
- [199] A. GONZÁLEZ-GONZÁLEZ, C. POLOP et E. VASCO : Postcoalescence evolution of growth stress in polycrystalline films. *Physical Review Letters*, 110:056101, 2013.
- [200] K.E. HARRIS, V.V. SINGH et A.H. KING : Grain rotation in thin films of gold. *Acta Metallurgica*, 46(8):2623–2633, 1998.
- [201] L. MARGULIES, G. WINTHER et H. F. POULSEN : In situ measurement of grain rotation during deformation of polycrystals. *Science*, 291:2392–2394, 2001.
- [202] P. LIU, S. C. MAO, L. H. WANG, X. D. HAN et Z. ZHANG : Direct dynamic atomic mechanisms of strain-induced grain rotation in nanocrystalline, textured, columnar-structured thin gold films. *Scripta Materialia*, 64:343–346, 2011.
- [203] P. GODARD, D. FAURIE, T. SADAT, M. DROUET, D. THIAUDIÈRE et P. O. RENAULT : X-ray diffraction and stress relaxations to study thermal and stress-assisted annealings in nanocrystalline gold thin films. *Acta Materialia*, 173:87–95, 2019.
- [204] E. CHASON, A. M. ENGWALL, Z. RAO et T. NISHIMURA : Kinetic model for thin film stress including the effect of grain growth. *Journal of Applied Physics*, 123:185305, 2018.
- [205] H. Z. YU et C. V. THOMPSON : Stress engineering using low oxygen background pressures during Volmer–Weber growth of polycrystalline nickel films. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 33(2):021504, 2015.
- [206] F. CEMIN : *Tailoring Structural and Energy-related Properties of Thin Films*. Thèse de doctorat, Université Paris Sud, 2018.
- [207] F. CEMIN, D. LUNDIN, C. FURGEAUD, A. MICHEL, G. AMIARD, T. MINEA et G. ABADIAS : Epitaxial growth of Cu (001) thin films onto Si (001) using a single- step HiPIMS process. *Scientific Reports*, 7:1655, 2017.
- [208] R. KOCH : The intrinsic stress of polycrystalline and epitaxial thin metal films. *Journal of Physics Condensed Matter*, 6:9519–9550, 1994.
- [209] L. CHEN, L. ANDREA, Y. P. TIMALSINA, G. C. WANG et T. M. LU : Engineering epitaxial-nanospiral metal films using dynamic oblique angle deposition. *Crystal Growth and Design*, 13:2075–2080, 2013.
- [210] W. CHEN, M. D. THORESON, S. ISHII, A. V. KILDISHEV et V. M. SHALAEV : Ultra-thin ultra-smooth and low-loss silver films on a germanium wetting layer. *Optics express*, 18(5):5124–5134, 2010.

- [211] G. ZHAO, W. SHEN, E. JEONG, S-G. LEE, H-S. CHUNG, T. S. BAE, J-S. BAE, G-H. LEE, J. TANG et J. YUN : Nitrogen-mediated growth of silver nanocrystals to form ultra-thin , high-purity silver film electrodes with broadband transparency for solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(47):40901–40910, 2018.
- [212] V. M. SHALAEV : *Optical Properties of Nanostructured Random Media*. Springer, Berlin, 2002.
- [213] J. G. M. BECHT, F. J. J. VAN LOO et R. METSELAAR : The solid state diffusion reaction of copper with germanium ; a comparison between silicon and germanium. *Reactivity of Solids*, 6:61–73, 1988.
- [214] W. ZHAI, D. L. GENG, W. L. WANG et B. WEI : A calorimetric study of thermodynamic properties for binary Cu–Ge alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 535:70–77, 2012.
- [215] B. T. RICHARDS, B. GASKEY, B. D. A. LEVIN, K. WHITHAM, D. MULLER et T. HANRATH : Direct growth of germanium and silicon nanowires on metal films. *Journal of Materials Chemistry C*, 2:1869–1878, 2014.
- [216] R. W. OLESINSKI et G. J. ABBASCHIAN : The Cu-Rb (Copper-Rubidium) System The Cu-Ge (Copper-Germanium). *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 7(1):28–35, 1986.
- [217] R. W. OLESINSKI et G. J. ABBASCHIAN : The Ag-Ge System (Silver-Germanium). *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 9(1):58–64, 1988.
- [218] H. E. SWANSON et E. TATGE : *Standard X-ray Diffraction Powder Patterns, NBS Circular 539*, volume 1. United States Department of commerce, 1953.
- [219] J. WANG, S. JIN, C. LEINENBACH et A. JACOT : Thermodynamic assessment of the Cu-Ge binary system. *Journal of Alloys and Compounds*, 504:159–165, 2010.
- [220] J. S. FANG, C. J. CAI, J. H. LEE et T. S. CHIN : Phase formation and stability of Cu-Ge films with low electrical resistivity. *Thin Solid Films*, 584:228–231, 2015.
- [221] P. NYGA, V. P. DRACHEV, M. D. THORESON et V. M. SHALAEV : Mid-IR plasmonics and photo-modification with Ag films. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 93:59–68, 2008.
- [222] P. WRÓBEL, T. STEFANIUK, M. TRZCINSKI, A. A. WRONKOWSKA, A. WRONKOWSKI et T. SZOPLIK : Ge wetting layer increases ohmic plasmon losses in Ag film due to segregation. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(17):8999–9005, 2015.
- [223] A. CIESIELSKI, L. SKOWRONSKI, M. TRZCINSKI et T. SZOPLIK : Controlling the optical parameters of self-assembled silver films with wetting layers and annealing. *Applied Surface Science*, 421:349–356, 2017.
- [224] T. STEFANIUK, N. OLIVIER, A. BELARDINI, C. P. T. MCPOLIN, C. SIBILIA, A. A. WRONKOWSKA, A. WRONKOWSKI, T. SZOPLIK et A. V. ZAYATS : Self-Assembled silver–germanium nanolayer metamaterial with the enhanced nonlinear response. *Advanced Optical Materials*, 5(22):1700753, 2017.
- [225] E. D. PALIK : *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press Orlando, 1985.
- [226] F. SPAEPEN : A structural model for the interface between amorphous and crystalline Si or Ge. *Acta Metallurgica*, 26:1167–1177, 1978.
- [227] E. B. PRIESTLEY et P. J. CALL : Deposition and characterization of thin SiO_x films. *Thin Solid Films*, 69:39–52, 1980.
- [228] E. G. SEEBAUER et C. E. ALLEN : Estimating surface diffusion coefficients. *Progress in Surface Science*, 49(3):265–330, 1995.
- [229] H. C. KIM, T. L. ALFORD et D. R. ALLEE : Thickness dependence on the thermal stability of silver thin films. *Applied Physics Letters*, 81(22):4287–4289, 2002.
- [230] L. VJ, N. P. KOBAYASHI, M. S. ISLAM, W. WU, P. CHATURVEDI, N. X. FANG, S. Y. WANG et R. S. WILLIAMS : Ultrasoother silver thin films deposited with a germanium nucleation layer. *Nano Letters*, 9(1):178–182, 2009.

- [231] T. STEFANIUK, P. WRÓBEL, P. TRAUTMAN et T. SZOPLIK : Ultrasmooth metal nanolayers for plasmonic applications : surface roughness and specific resistivity. *Applied Optics*, 53(10):B237–B241, 2014.
- [232] H. M. TAWANCY et M. O. ABOELFOTOH : Effect of phase transitions in copper-germanium thin film alloys on their electrical resistivity. *Journal of materials science*, 30:6053–6064, 1995.
- [233] C. S. FULLER, J. D. STRUTHERS, J. A. DITZENBERGER et K. B. WOLFSTIRN : Diffusivity and solubility of copper in germanium. *Physical Review*, 93(6):1182–1189, 1954.
- [234] B. KRAUSE, G. ABADIAS, C. FURGEAUD, A. MICHEL, A. RESTA, A. COATI, Y. GARREAU, A. VLAD et D. HAUSCHILD : Interfacial silicide formation and stress evolution during sputter deposition of ultrathin Pd layers on a-Si. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019.
- [235] J. WANG et H. HANCHEN : Mechanisms of Cu<111> Columns Growth. *Materials Research Society*, 849:KK8.5.1–KK8.5.6, 2005.
- [236] M. KNEZEVIC et I. J. BEYERLEIN : Multiscale modeling of microstructure property relationships of polycrystalline metals during thermo- mechanical deformation. *Advanced Engineering Materials*, 1700956:1–19, 2018.
- [237] F. M. D’HEURLE et J. GUPTA : Phase formations in the copper-germanium system : reactions , structures and resistivities. *Applied Surface Science*, 73:214–224, 1993.
- [238] F. WU, W. CAI, J. GAO, Y. LOO et N. YAO : Nanoscale electrical properties of epitaxial Cu₃Ge film. *Scientific Reports*, 6:28818, 2016.
- [239] S. M. ROSSNAGEL et T. S. KUAN : Alteration of Cu conductivity in the size effect regime. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 22(1):240–247, 2004.
- [240] A. F. MAYADAS et M. SHATZKES : Electrical-resistivity model for polycrystalline films : The case of arbitrary reflection at external surfaces. *Physical Review B*, 1(4):1382–1389, 1970.
- [241] T. SUN, B. YAO, A. P. WARREN, K. BARMAK, M. F. TONEY, R. E. PEALE et K. R. COFFEY : Surface and grain-boundary scattering in nanometric Cu films. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 81(15):155454, 2010.
- [242] F. MISJÁK, K. H. NAGY, P. LOBOTKA et G. RADNÓCZI : Electron scattering mechanisms in Cu-Mn films for interconnect applications. *Journal of Applied Physics*, 116(8):083507, 2014.
- [243] F. C. FRANK et D. TURNBULL : Mechanism of diffusion of Copper in Germanium. *Physical review*, 104(3):617–618, 1956.
- [244] J. LEIB, R. MÖNIG et C. V. THOMPSON : Direct evidence for effects of grain structure on reversible compressive deposition stresses in polycrystalline gold films. *Physical Review Letters*, 102:256101, 2009.
- [245] M. J. MEHL, D. HICKS, C. TOHER, O. LEVY, R. M. HANSON, G. HART et S. CURTAROLO : The AFLOW Library of Crystallographic Prototypes : Part 1. *Computational Materials Science*, 136:S1–S828, 2017.
- [246] G. J. LEUSINK, T. G. M. OOSTERLAKEN, G. C. A. M. JANSSEN et S. RADELAAR : The evolution of growth stresses in chemical vapor deposited tungsten films studied by in situ wafer curvature measurements. *Journal of Applied Physics*, 74:3899, 1993.
- [247] P. PETROFF, T. T. SHENG, A. K. SINHA, G. A. ROZGONYI et F. B. ALEXANDER : Microstructure, growth, resistivity, and stresses in thin tungsten films deposited by rf sputtering. *Journal of Applied Physics*, 44(6):2545–2554, 1973.
- [248] C-F. PAI, L. LIU, Y. LI, H. W. TSENG, D. C. RALPH et R. A. BUHRMAN : Spin transfer torque devices utilizing the giant spin Hall effect of tungsten. *Applied Physics Letters*, 101:122404, 2012.
- [249] C. L. ROLLINSON : *The chemistry of chromium, molybdenum and tungsten*. Pergamon press, 1973.

- [250] K. SALAMON, O. MILAT, N. RADIC, P. DUBCEK, M. JERCINOVIC et S. BERNSTORFF : Structure and morphology of magnetron sputtered W films studied by x-ray. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 46:095304, 2013.
- [251] J-S. LEE, J. CHO et C-Y. YOU : Growth and characterization of α and β -phase tungsten films on various substrates. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 34:021502, 2016.
- [252] T. KARABACAK, A. MALLIKARJUNAN, J. P. SINGH, D. YE et G-C. WANG : β -phase tungsten nanorod formation by oblique-angle sputter deposition. *Applied Physics Letters*, 83:3096, 2003.
- [253] S. M. ROSSNAGEL, I. C. NOYAN et C. CABRAL : Phase transformation of thin sputter-deposited tungsten films at room temperature. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 20(5):2047, 2002.
- [254] J. A. FLORO, P. G. KOTULA, S. C. SEEL et D. J. SROLOVITZ : Origins of Growth Stresses in Amorphous Semiconductor Thin Films. *Physical Review Letters*, 91(9):096101, 2003.
- [255] E. GRÜNWARD, R. NUSTER, R. TREML, D. KIENER, G. PALTAUF et R. BRUNNER : Young 's Modulus and Poisson's Ratio Characterization of Tungsten Thin Films via Laser Ultrasound. *Materials Today : Proceedings*, 2:4289–4294, 2015.
- [256] W. R. MORCOM, W. L. WORRELL, H. G. SELL et H. I. KAPLAN : The preparation and characterization of beta-tungsten, a metastable tungsten phase. *Metallurgical Transactions*, 5(1):155–161, 1974.
- [257] K-U. DEMASIUS, T. PHUNG, W. ZHANG, B. P. HUGHES, S-H. YANG, A. KELLOCK, W. HAN, A. PUSHP et S. S. P. PARKIN : Incorporation in tungsten films. *Nature Communications*, 7:10644, 2016.
- [258] M. P. SIEGAL, W. R. GRAHAM et J. J. SANTIAGO : The formation of thin film tungsten silicide annealed in ultrahigh vacuum. *Journal of Applied Physics*, 66(12):6073, 1989.
- [259] S. OSWALD, D. RITTRICH et W. ZAHN : Initial growth of W-based films deposited on Si studied with ARXPS W on Si. *Surface and interface Analysis*, 40:776–780, 2008.
- [260] Y. G. SHEN, Y. W. MAI, Q. C. ZHANG, D. R. MCKENZIE, W. D. MCFALL et W. E. MCBRIDE : Residual stress, microstructure, and structure of tungsten thin films deposited by magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, 87(1):177–187, 2000.
- [261] T. J. VINK, W. WALRAVE, J. L. C. DAAMS, A. G. DIRKS et M. A. J. SOMERS : Stress , strain , and microstructure in thin tungsten films deposited by DC magnetron sputtering films. *Journal of Applied Physics*, 74(1993):988, 1993.

Résumé

Cette thèse est consacrée au suivi de la dynamique de croissance de films minces métalliques par pulvérisation magnétron et sa corrélation avec les propriétés des films, telles que les contraintes résiduelles, la microstructure et la morphologie de surface. Différents outils de diagnostic *in situ* et en temps réel (courbure du substrat-MOSS, spectroscopie de réflectivité optique de surface-SDRS, diffraction (DRX) et réflectivité (XRR) des rayons X et résistivité électrique) couplés à des caractérisations *ex situ* (HRTEM, STEM, DRX, XRR, EBSD) ont permis d'appréhender l'influence des effets cinétiques et chimiques (réactivité interfaciale, effet d'alliage) sur les premiers stades de croissance (percolation et continuité) et l'évolution structurale et morphologique de films métalliques de haute (Cu, Ag) et faible (W) mobilité.

Cette approche est couplée à des simulations atomistiques par Monte Carlo cinétique (kMC) donnant accès aux mécanismes élémentaires de croissance dans le cas du Cu. Ce code, construit et développé pour modéliser la croissance des films minces par pulvérisation magnétron, tient compte des spécificités de cette technique : distribution angulaire et énergétique du flux incident, dépôt d'énergie en (sub-)surface et évolution des contraintes aux joints de grains. Ce couplage expérimental et numérique a mis en évidence une interdépendance complexe de la vitesse de dépôt et du dépôt d'énergie sur la morphologie de croissance et les contraintes intrinsèques des films de Cu et Ag. La génération de contraintes dans ces systèmes résulte de la compétition de différents mécanismes atomiques. Le code kMC montre que la contrainte de compression due à la diffusion des adatoms dans les joints de grains diminue avec la vitesse de dépôt en l'absence de particules énergétiques.

De plus, les effets chimiques étudiés comparativement dans les systèmes Cu/Ge et Ag/Ge ont mis en évidence une compétition entre énergie d'interface, réactivité chimique et ségrégation du Ge lors de la croissance. Si les mécanismes de croissance sont différents pour les deux métaux, la présence de Ge (en co-dépôt ou en sous-couche) mène aux mêmes conséquences microstructurales, à savoir une amélioration de la texture (111) et une diminution de la taille des grains et de la rugosité de surface.

Enfin, cette méthodologie appliquée à la croissance d'alliages W-Si a montré une dépendance de l'épaisseur critique de la transition amorphe/cristal et de la compétition entre nucléation de la phase $W-\alpha$ et $W-\beta$ en fonction de la teneur de Si.

Mots clés : films minces, croissance, pulvérisation magnétron, mesure *in situ*, code Monte Carlo cinétique, contraintes résiduelles, effet d'alliage, cinétique de croissance, premiers stades

Abstract

This thesis deals with the growth dynamics of thin metal films by magnetron sputtering and their correlation with film properties, such as residual stress, microstructure and surface morphology. Various *in situ* and real-time diagnostic tools (substrate curvature-MOSS, Optical surface reflectivity spectroscopy-SDRS, X-ray diffraction (XRD), X-ray reflectivity (XRR) and electrical resistivity) were implemented. Coupling these investigations with *ex situ* characterization (HRTEM, STEM, DRX, XRR, EBSD) allows to understand the influence of kinetic and chemical effects (interfacial reactivity, alloying effect) on the early stages of growth (percolation and continuity) but also on the structural and morphological evolutions of high (Cu, Ag) and low (W) mobility metal films.

A modeling approach was used for the case of Cu growth, where kinetic Monte Carlo atomistic simulations (kMC) give access to elementary growth mechanisms. This code, developed in-house to model the growth of thin films by magnetron sputtering, takes into account the specificities of this technique : angular and energetic distribution of the incident flux, energy deposition in (sub-)surface and evolution of the stress at grain boundaries. This coupling of experiments and modelling has demonstrated a complex interdependence of the deposition rate and energy deposition on the growth morphology and the intrinsic stress of Cu and Ag films. The stress level in these systems results from the competition of different atomic mechanisms. The kMC code shows that, in the absence of energetic particles, the compressive stress due to the diffusion of adatoms in the grain boundaries decreases with the deposition rate.

In addition, the chemical effects studied comparatively in the Cu/Ge and Ag/Ge systems revealed a competition between interface energy, chemical reactivity and Ge segregation during growth. The growth mechanisms are different for both metals however, the presence of Ge (co-deposited or sublayer) leads to the same microstructural consequences, namely an improvement of the texture (111) and a decrease of grain size and surface roughness.

Finally, this methodology applied to the growth of W-Si alloys showed that the critical thickness of the amorphous / crystal transition and the nucleation of either the $W-\alpha$ or the $W-\beta$ phase strongly depends on the Si content.

Keywords: thin films, growth kinetics, magnetron sputtering, *in situ* diagnostic tools, kinetic Monte Carlo, residual stress, alloying design, growth kinetics, early stages of growth