



**HAL**  
open science

# Croissance de films minces de TiN, ZrN, HfN et TiAlN en incidence oblique : Modélisation multi-échelle et synthèse par pulvérisation magnétron réactive

Rubenson Mareus

► **To cite this version:**

Rubenson Mareus. Croissance de films minces de TiN, ZrN, HfN et TiAlN en incidence oblique : Modélisation multi-échelle et synthèse par pulvérisation magnétron réactive. Matériaux. Université de Poitiers; Université d'Etat d'Haïti, 2020. Français. NNT : 2020POIT2281 . tel-03602554

**HAL Id: tel-03602554**

**<https://theses.hal.science/tel-03602554>**

Submitted on 9 Mar 2022

**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 ET DE L'UNIVERSITÉ D'ÉTAT D'HAÏTI  
Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées

Écoles Doctorales : SIMME et DEP  
Domaine de recherche : Milieux Denses, Matériaux et Composants  
Présentée par  
**Rubenson MAREUS**

---

### **Croissance de films minces de TiN, ZrN, HfN et TiAlN en incidence oblique : Modélisation multi-échelle et synthèse par pulvérisation magnétron réactive**

---

Directeurs de thèse : **Grégory ABADIAS, Cédric MASTAIL et Dieuseul PRÉDÉLUS**

Soutenu le 11 décembre 2020

#### JURY

|                       |  |            |
|-----------------------|--|------------|
| Agnès GRANIER         | Directrice de Recherches, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes         | Rapporteur |
| Frédéric SANCHETTE    | Professeur des Universités, Université de Technologie de Troyes          | Rapporteur |
| Aurélien BESNARD      | Maître de conférences, Labomap, ENSAM Cluny                              | Examineur  |
| Jean-François PIERSON | Professeur des Universités, Institut Jean Lamour, Université de Lorraine | Examineur  |
| Dieuseul PRÉDÉLUS     | Professeur des Universités, Université d'État d'Haïti                    | Examineur  |
| Jérôme PACAUD         | Maître de conférences HDR, Institut P', Université de Poitiers           | Examineur  |
| Cédric MASTAIL        | Maître de conférences, Institut P', Université de Poitiers               | Examineur  |
| Grégory ABADIAS       | Professeur des Universités, Institut P', Université de Poitiers          | Examineur  |



## Remerciements

Ce travail a été réalisé conjointement au département Physique et Mécanique des Matériaux (PMM) de l'Institut Pprime dirigé par Pr. Sylvain Dubois et au Laboratoire des Sciences pour l'Environnement et l'Énergie (LS2E) dirigé par Dr. Jean Rony Medy. Il a pu être effectué grâce au soutien financier du gouvernement français via une bourse excellence Eiffel doctorat et avec la participation de la Conférence des Présidents de l'Université (CPU).

En premier lieu, je remercie Dieu qui m'a éclairé le bon chemin et de m'avoir accordé la volonté et la santé pour terminer ce travail de thèse.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude aux membres du jury : Madame Agnès GRANIER directrice de recherche au CNRS et Monsieur Frédéric SANCHETTE Pr. de l'Université de Technologie de Troyes d'avoir accepté d'assumer le rôle de rapporteur. Je remercie également Monsieur Aurélien BESNARD maître de conférences de l'ENSAM Cluny, Monsieur Jean-François PIERSON Pr. de l'Université de Lorraine et Monsieur Jérôme PACAUD maître de conférences HDR de l'Université de Poitiers d'avoir accepté d'examiner mes travaux ainsi que pour l'intérêt porté aux résultats de ce manuscrit.

J'exprime ma plus grande reconnaissance à mes directeurs de thèse, Monsieur Grégory ABADIAS, Pr. de l'Université de Poitiers, Monsieur Dieuseul PREDELUS, Pr. de l'Université d'État d'Haïti et Monsieur Cédric MASTAIL, maître de conférences de l'Université de Poitiers de m'avoir accueilli au sein de l'équipe Physique et Propriétés des Nanostructures (PPNa) pour la confiance qu'ils m'ont témoignée au cours de ces trois années, ainsi que pour leur efficacité et leur disponibilité dans les moments les plus difficiles. Je les exprime ma vive et respectueuse gratitude.

Je remercie chaleureusement Madame Anny MICHEL, maître de conférences de l'Université de Poitiers pour son apport scientifique. Nos nombreuses discussions scientifiques ont su éveiller ma curiosité intellectuelle.

Je remercie vivement toutes les personnes qui ont contribué à ma formation sur les différents équipements du laboratoire particulièrement Monsieur Philippe GUERIN pour le dépôt des films minces, Monsieur Dominique EYIDI pour le MEB, Monsieur Simon HURAND pour la méthode 4 pointes de Van der Pauw et Monsieur Noël BRUNETIERE pour la technique de la goutte posée.

Je remercie profondément Madame Frédérique PINAULT et Monsieur Emmanuel ULYSSE d'avoir lu attentivement plusieurs chapitres de ce travail de thèse.

Je tiens à remercier tous les doctorants que j'ai fréquentés durant cette thèse pour le respect mutuel qui était un comportement très louable.

Enfin, je remercie toutes les personnes qui ont contribué d'une manière ou d'une autre à la concrétisation de ce travail.

Merci à tous.....

## Table des matières

|   |           |
|---|-----------|
| Liste des abréviations.....   | 9         |
| Introduction générale.....  | 11        |
| <b>I. État de l'art sur les films minces à base de nitrure de métaux de transition .....</b>              | <b>16</b> |
| <b>I.1 Introduction et historique .....</b>   | <b>16</b> |
| <b>I.2 Structure cristallographique des composés binaires du groupe 4 (TiN, ZrN et HfN)<br/>    .....</b> | <b>17</b> |
| <b>I.3 Cas du système ternaire TiAlN .....</b>  | <b>18</b> |
| <b>I.4 Propriétés électroniques et optiques de TiN.....</b>   | <b>20</b> |
| <b>I.5 Modes de croissance des films élaborés par dépôt PVD.....</b>                                      | <b>23</b> |
| I.5.1 Mécanisme de nucléation et coalescence.....   | 23        |
| I.5.2 Morphologie des grains.....   | 24        |
| <b>I.6 Dépôts de couches minces.....</b>  | <b>26</b> |
| I.6.1 Généralités sur le dépôt physique en phase vapeur et la pulvérisation cathodique .....              | 26        |
| I.6.2 Technique de pulvérisation magnétron réactive .....   | 27        |
| <b>I.7 Technique de dépôt en incidence oblique (OAD).....</b>   | <b>30</b> |
| I.7.1 Introduction.....   | 30        |
| I.7.2 Principe général.....   | 31        |
| I.7.3 Montages expérimentaux et le bâti PUMA .....  | 34        |
| I.7.4 Applications des couches minces élaborées avec la technique OAD .....                               | 36        |
| <b>I.8 Conclusion.....</b>  | <b>37</b> |
| <b>Références bibliographiques du chapitre I .....</b>  | <b>38</b> |
| <b>II. Techniques de caractérisation.....</b>   | <b>53</b> |
| <b>II.1 Préparation des substrats .....</b>   | <b>53</b> |
| <b>II.2 Dépôt des films minces de TiN, ZrN, HfN et TiAlN.....</b>   | <b>53</b> |
| <b>II.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) .....</b>   | <b>56</b> |
| <b>II.4 Microanalyses chimiques EDS et WDS .....</b>  | <b>57</b> |
| <b>II.5 Microscopie à force atomique (AFM).....</b>   | <b>58</b> |
| <b>II.6 Diffraction des rayons X (DRX).....</b>   | <b>59</b> |
| <b>II.7 Méthode 4 pointes de Van der Pauw .....</b>   | <b>61</b> |
| <b>II.8 Méthode de la goutte posée.....</b>   | <b>63</b> |
| <b>Références bibliographiques du chapitre II.....</b>  | <b>66</b> |
| <b>III. Méthodologies de simulation .....</b>   | <b>69</b> |
| <b>III.1 Méthodes de simulation.....</b>  | <b>70</b> |
| III.1.1 Principe des méthodes ab initio .....   | 71        |

## Table des matières

|  |            |
|--|------------|
| III.1.2 Méthode de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) .....                                | 73         |
| III.1.3 Méthode de la dynamique moléculaire .....  | 75         |
| <b>III.2. Méthodes Monte-Carlo.....</b>  | <b>76</b>  |
| III.2.1 Méthode Monte-Carlo cinétique.....   | 77         |
| <b>III.3 Modélisation numérique de la pulvérisation cathodique .....</b>                     | <b>78</b>  |
| III.3.1 Méthodologie numérique .....   | 79         |
| III.3.2 Simulation de l'éjection de la matière de la cible .....                             | 80         |
| III.3.3 Simulation du transport des atomes jusqu'au substrat .....                           | 82         |
| III.3.4 Simulation de la croissance des atomes déposés : logiciel MODENA .....               | 83         |
| III.3.4.1 Description 3D du réseau .....   | 83         |
| III.3.4.2 Modèle de dépôt.....   | 84         |
| III.3.4.3 Modèle de diffusion .....  | 86         |
| III.3.4.4 Entrées et sorties de MODENA .....   | 87         |
| III.3.4.5 Exemple de potentialité du logiciel : Modélisation du flux.....                    | 89         |
| <b>III.4 Conclusion .....</b>  | <b>91</b>  |
| <b>Références bibliographiques du chapitre III .....</b>                                     | <b>92</b>  |
| <b>IV. Résultats expérimentaux et discussion.....</b>  | <b>98</b>  |
| <b>IV.1 Propriétés morphologiques et microstructurales des films de TiN, ZrN et HfN .</b>    | <b>98</b>  |
| IV.1.1 Croissance morphologique de TiN, ZrN et HfN .....                                     | 98         |
| IV.1.2 Évolution de l'angle d'inclinaison des colonnes $\beta$ en fonction de $\alpha$ ..... | 102        |
| IV.1.3 Résultats de l'analyse WDS des films minces TiN, ZrN et HfN .....                     | 104        |
| IV.1.4 Propriétés électriques des films de TiN, ZrN et HfN.....                              | 105        |
| IV.1.5 Développement de la texture dans les films OAD TiN, ZrN et HfN .....                  | 106        |
| IV.1.6 Mouillabilité des films de référence et des films GLAD TiN, ZrN et HfN .....          | 115        |
| <b>IV.2 Propriétés morphologiques et microstructurales des films de TiAlN .....</b>          | <b>118</b> |
| IV.2.1 Croissance morphologique de TiAlN .....   | 118        |
| IV.2.2 Résultats WDS des films minces TiAlN .....  | 120        |
| IV.2.3 Propriétés électriques des films OAD TiAlN .....                                      | 121        |
| IV.2.3 Développement de la texture dans les films OAD TiAlN .....                            | 122        |
| IV.2.4 Mouillabilité des films de référence et des films GLAD TiAlN .....                    | 126        |
| <b>IV.3 Influence des paramètres de dépôt sur la croissance des films de TiN .....</b>       | <b>127</b> |
| IV.3.1 Influence de la pression du dépôt.....  | 127        |
| IV.3.1.1 Influence de la pression sur la morphologie de croissance des films de TiN.....     | 127        |
| IV.3.1.2 Influence de la pression sur les propriétés microstructurales.....                  | 130        |
| IV.3.1.2.1 Résultats WDS des films minces TiN.....   | 130        |
| IV.3.1.2.2 Résistivité électrique des films de TiN.....                                      | 131        |
| IV.3.4 Influence de la température du substrat .....   | 132        |
| IV.3.4.1 Influence de la température sur la croissance morphologique des films de TiN.....   | 132        |
| IV.3.4.2 Influence de la température sur les propriétés microstructurales.....               | 134        |
| IV.3.4.2.1 Résultats WDS des films minces TiN.....   | 134        |
| IV.3.4.2.2 Résistivité électrique des films de TiN.....                                      | 136        |
| <b>Conclusion du chapitre IV .....</b>   | <b>137</b> |
| <b>Références bibliographiques du chapitre IV.....</b>                                       | <b>139</b> |
| <b>V. Résultats des simulations numériques et comparaison avec l'expérience.....</b>         | <b>145</b> |
| <b>V.1 Étude par kMC de l'influence des paramètres de dépôt : cas de TiN .....</b>           | <b>145</b> |

## Table des matières

|   |            |
|---|------------|
| V.1.1 Influence de la pression .....  | 145        |
| V.1.1.1 Caractéristiques du flux de particules de Ti.....   | 145        |
| V.1.1.2 Nombre de particules arrivant sur le substrat.....  | 148        |
| V.1.1.3 Morphologie de croissance des films de TiN .....  | 149        |
| V.1.1.4 Évolution de l'angle d'inclinaison des colonnes $\beta$ .....                               | 152        |
| V.1.1.5 Influence de la pression de travail sur les propriétés microstructurales de TiN .....       | 153        |
| V.1.1.6 Morphologie de croissance 3D des couches minces de TiN .....                                | 156        |
| V.1.2 Influence de la température .....   | 159        |
| V.1.2.1 Morphologie de croissance des films de TiN .....  | 159        |
| V.1.2.2 Évolution de l'angle d'inclinaison des colonnes $\beta$ .....                               | 160        |
| V.1.2.3 Influence de la température sur les propriétés microstructurales de TiN.....                | 161        |
| V.1.3 Comparaison expérimentale .....   | 163        |
| V.1.3.1 Morphologie de croissance de TiN .....  | 163        |
| V.1.3.2 Évolution de l'angle d'inclinaison des colonnes $\beta$ .....                               | 164        |
| <b>V.2 Étude comparative par kMC de la morphologie de croissance de TiN, ZrN et HfN .....</b>       | <b>165</b> |
| V.2.1 Distributions angulaires des espèces Ti, Zr et Hf à 0.3 Pa .....                              | 165        |
| V.2.2 Nombre de particules arrivant sur le substrat .....   | 168        |
| V.2.3 Morphologie de croissance des films de TiN, ZrN et HfN .....                                  | 169        |
| <b>V.3 Étude ab initio appliquée aux systèmes TiN, ZrN et HfN.....</b>                              | <b>171</b> |
| V.3.1 Méthodologie employée.....  | 171        |
| V.3.2 Calculs des grandeurs thermodynamiques .....  | 172        |
| V.3.2.1 Grandeurs de volume .....   | 172        |
| V.3.2.1.1 Énergie de cohésion .....   | 172        |
| V.3.2.1.2 Paramètre de maille et module de compressibilité .....                                    | 172        |
| V.3.2.2 Grandeurs de surface.....   | 175        |
| V.3.2.2.1 Énergie de surface .....  | 175        |
| V.3.3 Étude détaillée et comparative des paysages énergétiques : surfaces (001) et (110).....       | 177        |
| V.3.3.1 Énergie d'adsorption.....   | 181        |
| V.3.3.1.1 Énergie d'adsorption des espèces métalliques (Ti, Zr et Hf) sur les surfaces (001). ..... | 181        |
| V.3.3.1.2 Énergie d'adsorption de l'adotome N sur la surface (001) de TiN, ZrN et HfN. ....         | 183        |
| V.3.3.1.3 Énergie d'adsorption des espèces métalliques (Ti, Zr et Hf) sur les surfaces (110). ....  | 184        |
| V.3.3.1.4 Énergie d'adsorption de l'adotome N sur la surface (110) de TiN, ZrN et HfN .....         | 185        |
| <b>Conclusion du chapitre V.....</b>  | <b>189</b> |
| <b>Références bibliographiques du chapitre V .....</b>  | <b>191</b> |
| <b>Conclusion générale et perspectives .....</b>  | <b>195</b> |
| <b>Annexe A .....</b>   | <b>200</b> |
| <b>A.1 Développement de la texture dans les films OAD de TiN, ZrN et HfN .....</b>                  | <b>200</b> |
| <b>A.2 Morphologie de croissance des films minces de TiN .....</b>                                  | <b>201</b> |
| <b>Annexe B .....</b>   | <b>202</b> |
| <b>B.1 Énergie d'adsorption des adatoms Ti et N sur la surface (110) de TiN .....</b>               | <b>202</b> |



---

## Liste des abréviations

---

## **Liste des abréviations**

|        |  |
|--------|--|
| AFM    | Microscopie à Force Atomique   |
| ALD    | Atomic Layer Deposition  |
| CFC    | Cubique faces centrées   |
| DRX    | Diffraction des Rayon X  |
| DFT    | Théorie Fonctionnelle de la Densité  |
| EDS    | Spectroscopie à dispersion d'énergie (Energy Dispersive Spectroscopy)              |
| GLAD   | Glancing Angle Deposition  |
| GGA    | Approximation du Gradient Généralisé   |
| kMC    | Monte-Carlo cinétique  |
| LDA    | Approximation de la Densité Locale   |
| MC     | Monte-Carlo  |
| MD     | Molecular Dynamics   |
| MEB    | Microscopie Électronique à Balayage  |
| ML     | Monocouche   |
| MODENA | MOdélisation du DEpôt de films Nitrurés et de leurs Alliages                       |
| OAD    | Dépôt en incidence oblique   |
| PVD    | Dépôt Physique en phase Vapeur   |
| SRIM   | Stopping and Range of Ions in Matter   |
| SIMTRA | SIMulation of Metal TRAnsport  |
| TMN    | Nitride de Métaux de Transition  |
| WDS    | Spectroscopie à dispersion de longueur d'onde (Wavelength Dispersive Spectroscopy) |
| XRR    | Réflectivité des rayons X  |



## **Introduction générale**

De nos jours, les revêtements sont largement utilisés dans de nombreux domaines de l'ingénierie pour améliorer les propriétés de surface. Dans ce contexte, les films nanostructurés ont été utilisés pour obtenir de nouvelles propriétés physico-chimiques, mécaniques, optiques, électriques, etc. Dans le domaine du forage et de l'usinage, les nitrures de métaux de transition (TiN, ZrN, HfN, TiAlN) sont largement utilisés comme revêtements protecteurs durs pour les outils de coupe. Ils sont également utilisés dans plusieurs autres domaines d'applications grâce à leur combinaison unique de caractère métallique, covalente et ionique. Ils sont employés en microélectronique ou dans les cellules solaires comme barrière de diffusion [1,2], en médecine dans les alliages dentaires comme des couches biocompatibles et dans les applications plasmoniques nécessitant une stabilité thermique en raison de leur point de fusion élevé combiné à une conductivité et une mobilité élevée des électrons [3,4].

Ces revêtements sont généralement produits par des techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD), telles que la pulvérisation magnétron réactive. Cette technique est largement utilisée aussi bien dans l'industrie que dans les laboratoires de recherche académique. Depuis une dizaine d'année, des travaux de recherche sont menés dans l'équipe « Propriétés Physiques des Nanostructures (PPNa) de l'Institut Pprime sur les nitrures de métaux de transitions en couches minces, sous forme d'empilement multicouches ou nanocomposites. Dans le cadre d'un projet M.ERA-NET (2013-2017), de nouveaux alliages à base de nitrure de métaux de transition ont été étudiés afin d'améliorer leurs propriétés d'usage, en particulier une approche prédictive par modélisation numérique multi-échelle a été mise en œuvre en collaboration avec Linköping University.

Les propriétés mécaniques (dureté, ténacité) de ces couches minces sont intimement liées à leur microstructure et à leur morphologie de croissance. Les propriétés microstructurales, telles que la structure cristalline, la texture, la taille des grains et les défauts de croissance, sont affectées par les conditions du processus de dépôt. Dans le cas des nitrures de métaux de transition, le dépôt par pulvérisation cathodique conduit à la formation des films minces colonnaires, mais il reste difficile de prédire leur microstructure, car l'influence des paramètres de dépôt n'est pas entièrement comprise. Dans ce sens, la technique PVD en incidence oblique (OAD) a été utilisée, pour étudier ces microstructures colonnaires. Car elle permet de façonner l'architecture des films, de contrôler leurs propriétés et donne une meilleure compréhension des mécanismes

de croissance. Afin de mieux comprendre le développement des colonnes, la texture et la relation entre le procédé de dépôt et les processus atomistiques qui régissent l'évolution microstructurale au cours de la croissance, une étude expérimentale a été faite pour établir une base de référence couplée à une étude numérique. Cette étude numérique est basée sur la méthode Monte-Carlo cinétique (kMC) qui sera décrite au chapitre 3 et permet une modélisation efficace et prédictive de la couche en croissance, dès l'échelle atomique jusqu'à une échelle de taille mésoscopique, sur une échelle de temps réaliste (comparable à l'expérience) et en prenant en compte les conditions expérimentales.

La première partie de ce mémoire, qui regroupe les chapitres 1, 2 et 3 est consacrée à une présentation des techniques expérimentales et les outils numériques utilisés afin de mieux aborder un sujet très vaste et complexe, intitulé « *Croissance de films minces de TiN, ZrN, HfN et TiAlN en incidence oblique : Modélisation multi-échelle et synthèse par pulvérisation magnétron réactive* ». La deuxième partie présente les résultats des différentes études réalisées au cours de ce travail de thèse. Elle contient deux chapitres, le chapitre 4 est consacré aux résultats expérimentaux et le chapitre 5 aux résultats des simulations.

Le premier chapitre de ce mémoire se subdivise en trois sous-parties. La première est consacrée à un bref état de l'art sur un sujet très vaste, celui de la croissance des nitrures de métaux de transition. La deuxième partie traite des techniques de dépôt physique en phase vapeur, en particulier la technique de pulvérisation magnétron réactive. Ensuite, nous présentons une description de la technique de dépôt en incidence oblique, la configuration géométrique utilisée, le bâti PUMA de l'Institut Pprime, et certaines applications découlant de cette technique. Enfin, le chapitre se termine par une conclusion qui résume les différents points mentionnés ci-dessus.

Le second chapitre est dédié aux descriptions des différentes techniques de caractérisation physico-chimiques utilisées, telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM), la diffraction des rayons X (DRX), la mesure de résistivité électrique et la méthode de la goutte posée.

Le troisième chapitre se subdivise également en trois points : le premier point est dédié à une présentation des méthodes de simulation atomistique « multi-échelle » utilisées pour décrire les mécanismes de croissance des couches minces. À l'échelle atomique, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est utilisée pour étudier les mécanismes d'adsorption et de diffusion, puis la méthode Monte-Carlo cinétique (kMC) à l'échelle mésoscopique pour étudier la croissance des films minces. Le deuxième point est consacré à la présentation de la

méthodologie numérique utilisée pour simuler les trois étapes du processus de pulvérisation cathodique, à savoir l'éjection de la matière de la cible, le transport des espèces pulvérisées et la croissance de la couche. Chaque étape de ce processus a été simulée en utilisant un logiciel distinct : SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) pour l'éjection de la matière de la cible, SIMTRA (SIMulation of Metal TRAnsport) pour le transport des espèces pulvérisées et MODENA (MOdeling DEposition of Nitride films and their Alloys) pour la croissance de la couche (code développé dans le cadre du projet M.ERA-NET « MC<sup>2</sup> »<sup>1</sup>). Enfin, le troisième point présente une description détaillée du code MODENA dédié spécifiquement à la croissance des films de nitrures des métaux de transition (TMN). Ce chapitre se termine par une conclusion qui résume les logiciels utilisés pour simuler le procédé de pulvérisation cathodique magnétron réactive utilisé dans ce travail de thèse.

Le quatrième chapitre de ce manuscrit qui est consacré à la présentation des résultats expérimentaux, s'articule aussi autour de trois grands points : dans le premier point, une comparaison des propriétés morphologiques et microstructurales des films de nitrures métalliques appartenant au groupe 4 (TiN, ZrN et HfN) est présentée. Ensuite, les propriétés morphologiques et microstructurales des films ternaires TiAlN seront étudiées et comparées à celles de TiN. Enfin, le troisième point est consacré à une étude sur l'influence des paramètres de dépôt sur la croissance morphologique et microstructurale de TiN.

Les résultats des simulations numériques seront présentés dans le cinquième chapitre de ce manuscrit. Dans un premier temps les résultats d'une étude réalisée sur l'influence des paramètres de dépôt (pression de travail et température du substrat) seront exposés et comparés aux résultats expérimentaux. Dans un second temps les résultats d'étude comparative de la prédiction morphologique des films de TiN, ZrN et HfN simulés en GLAD seront présentés et comparés également aux résultats expérimentaux. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la présentation des résultats des calculs *ab initio* (DFT), pour les systèmes ZrN et HfN comparés à ceux de TiN. Le paysage énergétique des surfaces (001) et (110) de ces systèmes a été déterminé, donnant accès aux sites d'adsorption et aux barrières de diffusion des espèces métalliques et azote. Ces données permettront d'améliorer par la suite le code MODENA en considérant les valeurs spécifiques de barrière de diffusion pour chaque système étudié.

---

<sup>1</sup> Multi-scale Computational design of novel hard nanostructured coatings, <http://mc2.pprime.fr/>

## *Introduction générale*

Enfin, ce mémoire de thèse se termine par une conclusion générale, qui résume les principaux résultats obtenus et quelques perspectives pour poursuivre ce travail.

---

## **Chapitre I**

---

### **État de l'art sur les films minces à base de nitrure de métaux de transition**



## **I. État de l'art sur les films minces à base de nitrure de métaux de transition**

Ce chapitre s'intéressera, dans un premier temps, à la présentation des nitrures des métaux de transition (TiN, ZrN, HfN et TiAlN), leur structure cristalline et leurs propriétés. Nous décrirons ensuite les modes de croissance typique mise en jeu lors de l'élaboration de couches minces, puis les procédés de dépôts PVD avec une attention particulière portée sur la technique de pulvérisation magnétron réactive. En fin, la technique de dépôt en incidence oblique (OAD) sera détaillée, qui est l'outil principal sur lequel repose toute cette thèse.

### **I.1 Introduction et historique**

Les nitrures de métaux de transition (TMN) sont des composés réfractaires, formés d'un métal de transition appartenant aux groupes 4 (Ti, Zr, Hf...), 5 (V, Nb, Ta...), 6 (Cr, Mo, W...), et d'azote. Ils sont caractérisés par une bonne stabilité chimique, une forte dureté, une température de fusion élevée, une bonne conductivité thermique et une résistance à l'usure. Ils sont principalement utilisés comme revêtements durs résistants à l'usure dans les outils de coupe [5,6], comme barrières de diffusion ou contacts de grille métallique en microélectronique et comme couches biocompatibles [7–9]. Ils sont également utilisés dans la fabrication des semi-conducteurs [10,11], l'optoélectronique, plasmonique [4,12] et photovoltaïque [13]. Ils sont récemment utilisés comme blindage résistant aux radiations [14].

Les TMN font partie des matériaux d'ingénierie les mieux établis aujourd'hui qui ont des applications technologiques dans plusieurs domaines industriels. De nombreuses études ont montré que la polyvalence des TMN provient de la combinaison unique de leurs liaisons métallique, covalente et ionique [15–17]. Les dépôts de films minces à base de TMN, sont généralement élaborés par PVD. Du point de vue historique, le nitrure de titane TiN a été le premier des TMN utilisé dans le domaine de l'usinage pour améliorer la durée de vie des outils de coupe au début des années 1960. Il possède toutes les propriétés adéquates aux applications dans ce domaine. Cependant, dans les années 1990 l'intérêt s'est porté sur le nitrure de titane et d'aluminium, TiAlN, [18], en raison de la performance moyenne de TiN à l'oxydation et à la corrosion. Plusieurs études ont montré que TiN s'oxyde à partir de 500°C [19–22], or lors du processus de l'usinage les outils de coupe peuvent atteindre une température allant jusqu'à 700°C, ce qui a restreint l'utilisation de TiN. L'ajout de l'aluminium (Al) à TiN a permis d'améliorer les performances mécaniques et la résistance thermique. De 1990 à nos jours, plusieurs autres éléments ont été ajoutés pour améliorer les propriétés physiques, chimiques et

mécaniques de TiN. À titre d'exemple, on peut citer les revêtements de TiHfN, TiCrN, TiCN, TiInN, TiZrN [14,15,16,17,18] etc. Bien que l'aspect de l'usinage ne fasse pas partie de ce travail, il est important de l'illustrer, car il joue un rôle fondamental dans l'histoire des nitrures des métaux de transition.

Le TiAlN trouve également des applications dans plusieurs autres domaines industriels, comme la fabrication des cellules à combustible solide [27], dans le domaine d'absorbeurs solaires [28] et dans le domaine médical comme couche biocompatible dans les alliages dentaires [8,9].

## I.2 Structure cristallographique des composés binaires du groupe 4 (TiN, ZrN et HfN)

Le TiN, ZrN et HfN cristallisent dans une structure cristallographique unique, cubique à faces centrées (B1) de type NaCl. Les principales caractéristiques cristallographiques de ces matériaux massifs sont présentées dans le [tableau I.1](#) ainsi que leur température de fusion. Dans leur maille cubique, l'atome métallique (Ti, Zr ou Hf) est entouré par 6 atomes d'azote, représentant les premiers voisins, situés à une distance de  $a_0/2$  et par 12 autres atomes métalliques, représentant les seconds voisins, situés à une distance de  $a_0/\sqrt{2}$  ([figure I.1](#)).  $a_0$  est le paramètre de maille de ces trois systèmes, mais il a une valeur différente pour chacun d'eux (voir le [tableau I.1](#)) selon les fiches ICDD n°00-038-1420 (TiN), n°00-035-0753 (ZrN) et n°00-033-0592 (HfN).

|                              | TiN                       | ZrN                       | HfN                       |
|------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Structure cristallographique | Cubique à faces centrées  |                           |                           |
| Groupe d'espace              | Fm3m                      |                           |                           |
| Paramètre de maille          | $a_0=4.24173 \text{ \AA}$ | $a_0=4.57756 \text{ \AA}$ | $a_0=4.52530 \text{ \AA}$ |
| Coordination                 | Octaédrique               |                           |                           |
| Température de fusion (°C)   | 2950                      | 2980                      | 3305                      |

[Tableau I.1](#) Propriétés structurales et physiques de TiN, ZrN et HfN.

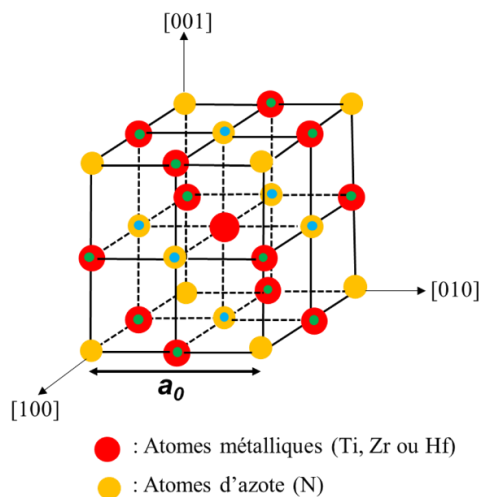


Figure I.1 Représentation du réseau cubique à faces centrées.

### I.3 Cas du système ternaire TiAlN

Du point de vue cristallographique, le système ternaire TiAlN ne cristallise pas dans une structure cristallographique unique quelle que soit la gamme de composition et le mode de fabrication employé, voir [figure I.3](#) [29,30]. En effet, il se subdivise en deux sous-systèmes binaires thermodynamiquement stables TiN et AlN, qui cristallisent dans des conformations cristallographiques différentes [31]: le premier sous-système (TiN) cristallise dans une structure cubique à faces centrées (cfc) de type NaCl (voir la [figure I.1](#)) et le deuxième sous-système (AlN) dans une structure hexagonale (B4) de type de Wurtzite ([figure I.2](#)). Les caractéristiques cristallographiques essentielles de AlN massif sont exposées dans le [tableau I.2](#) ainsi que sa température de fusion. Dans la maille hexagonale du nitrure d'aluminium AlN, l'atome Al est entouré par 4 atomes d'azote (N), représentant les premiers voisins, situés à une distance de  $3c/8$  et par 12 atomes d'aluminium, représentant les seconds voisins, situés à une distance de  $a$  ;  $c$  et  $a$  sont les paramètres de la maille hexagonale d'AlN, voir le [tableau I.2](#).

|                                       | AlN   |
|---------------------------------------|---|
| Structure cristallographique          | hexagonale  |
| Groupe d'espace                       | $P6_3mc$  |
| Paramètre de maille                   | $a = 3.1114 \text{ \AA}$ , $c = 4.9792 \text{ \AA}$ |
| Coordination                          | Tétraédrique  |
| Température de fusion ( $^{\circ}C$ ) | 2250  |

Tableau I.2 Propriétés structurales et physiques de AlN.

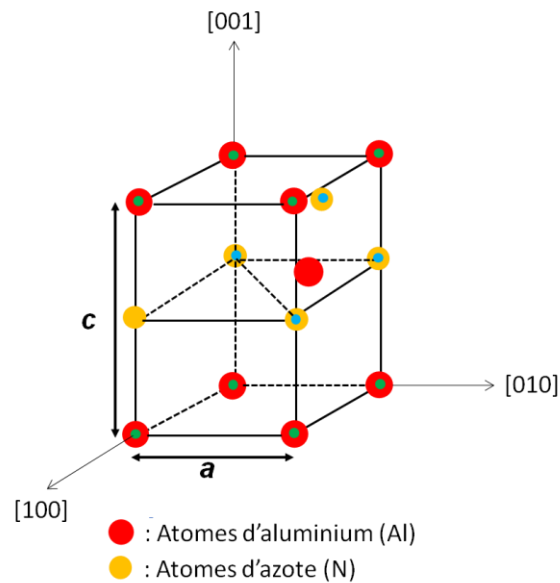


Figure I.2 Représentation du réseau hexagonale type wurtzite.

Cependant, la phase hexagonale AlN peut se transformer en un polytype métastable AlN cubique à face centrées de type NaCl sous haute pression et à haute température [32]. Elle peut également se transformer en une phase cfc c-AlN lors d'une décomposition spinodale dans le cas du système métastable (Ti,Al)N cubique riche en Al [30,33]. En fait, la décomposition spinodale est une transformation de phase ne nécessitant pas d'étape de germination, qui conduit à la coexistence de deux phases thermodynamiquement stables. Dans le cas du système métastable c-Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N cité précédemment, la décomposition spinodale lors d'un recuit entre 800 et 900°C conduit à la formation deux phases cubiques c-TiN et c-AlN, au-delà de cette gamme de température, la phase c-AlN se transforme en une phase hexagonale h-AlN plus stable thermodynamiquement [33,34]. Bien que cette transformation structurale ne soit pas l'objet de notre travail, il paraît intéressant de la mentionner pour les lecteurs, car cet aspect a motivé un grand nombre d'études et permet de comprendre la complexité de ce matériau.

La phase cubique du nitrure d'aluminium (c-AlN) a les mêmes caractéristiques cristallographiques que celles de TiN, ZrN et HfN présentées précédemment (tableau I.1), avec un paramètre de maille  $a_{\text{AlN}} = 4.045 \text{ \AA}$  (Fiche ICDD n°00-046-1200). Cette valeur est en bon accord avec celles déduites de calculs ab initio. À titre d'exemple, on peut citer les calculs de Saib *et al.* [35] ( $a_{\text{AlN}} = 4.031 \text{ \AA}$ ), de Zhang *et al.* [36] ( $a_{\text{AlN}} = 4.069 \text{ \AA}$ ), de Mastail *et al.* [37] ( $a_{\text{AlN}} = 4.070 \text{ \AA}$ ), etc.

La phase  $Ti_{1-x}Al_xN$  cubique est stabilisée sous forme de films minces obtenus par pulvérisation magnétron pour des teneurs en Al typiquement inférieures à  $x=0.6-0.7$ , bien que des limites de solubilité supérieures (jusqu'à  $x=0.9$ ) aient été reportées pour des films minces déposés par voie chimique en phase vapeur. Des calculs DFT ont montré que cette limite de solubilité peut varier suivant la configuration atomique, l'état de contrainte ou encore la concentration en défaut de type lacunaire. L'évolution du paramètre de maille non-contraint du système  $Ti_{1-x}Al_xN$  cubique est reportée sur la figure I.3. On observe une diminution monotone avec la teneur en Al. Les valeurs obtenues par DFT et expérimentales sont en bon accord, et révèlent que l'évolution du paramètre maille ne suit pas exactement une loi de Végard.

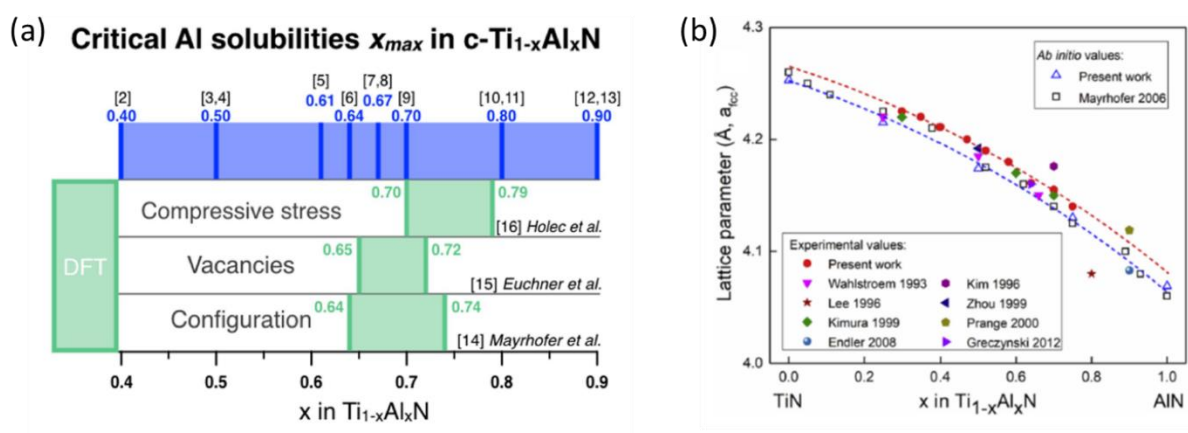


Figure I.3 a) Limite de solubilité en Al dans la phase cubique  $Ti_{1-x}Al_xN$  [38], et b) évolution du paramètre de maille de l'alliage  $Ti_{1-x}Al_xN$  [39].

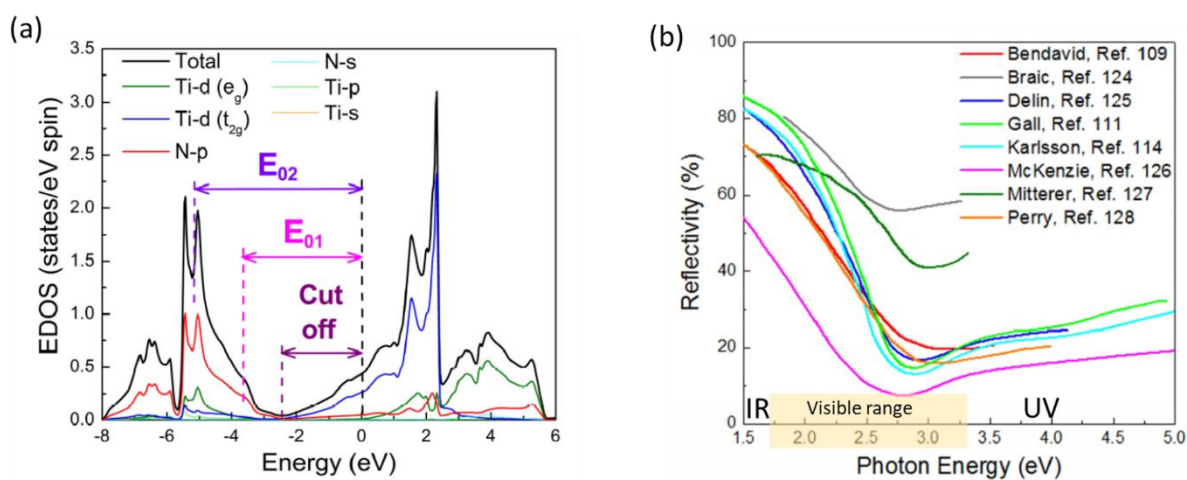
En résumé, la phase cubique pure du nitrure d'aluminium  $AlN$  n'existe que sur des faibles épaisseurs ( $< 2$  nm) dans le cas des multicouches, ou bien dans le cas de la décomposition spinodale d'un système cubique de  $(Ti,Al)N$  riche en Al lors d'un recuit entre 800 et 900°C.

#### I.4 Propriétés électroniques et optiques de $TiN$

Le Ti est un métal de transition du groupe IVb du tableau périodique des éléments. En tant que tel, il a quatre électrons de valence et leur configuration est  $3d^24s^2$ . Il forme des liaisons avec les atomes d'azote (configuration électronique des électrons de valence  $2s^2 2p^3$ ). Dans sa phase d'équilibre de structure cubique type NaCl, le composé  $TiN$  combine les caractéristiques des céramiques, à savoir un haut point de fusion ( $T_m \sim 3000^\circ C$ ), une dureté ( $H = 22$  GPa) et un module de rigidité élevé ( $E \sim 460$  GPa), à celle des métaux, à savoir une excellente conductivité électrique.

Sa conductivité électronique est due à l'hybridation des orbitales des électrons de valence 3d du Ti (partiellement occupées) et des orbitales 2p de l'azote. Cela est visible sur le graphe de la [figure I.4.a](#) ci-dessous, qui représente la densité électronique d'état (EDOS) calculée par DFT : la position du niveau de Fermi coïncide avec les états occupés Ti-3d et N-2p. En plus de leur caractère métallique, les liaisons dans TiN ont un caractère ionique et covalent.

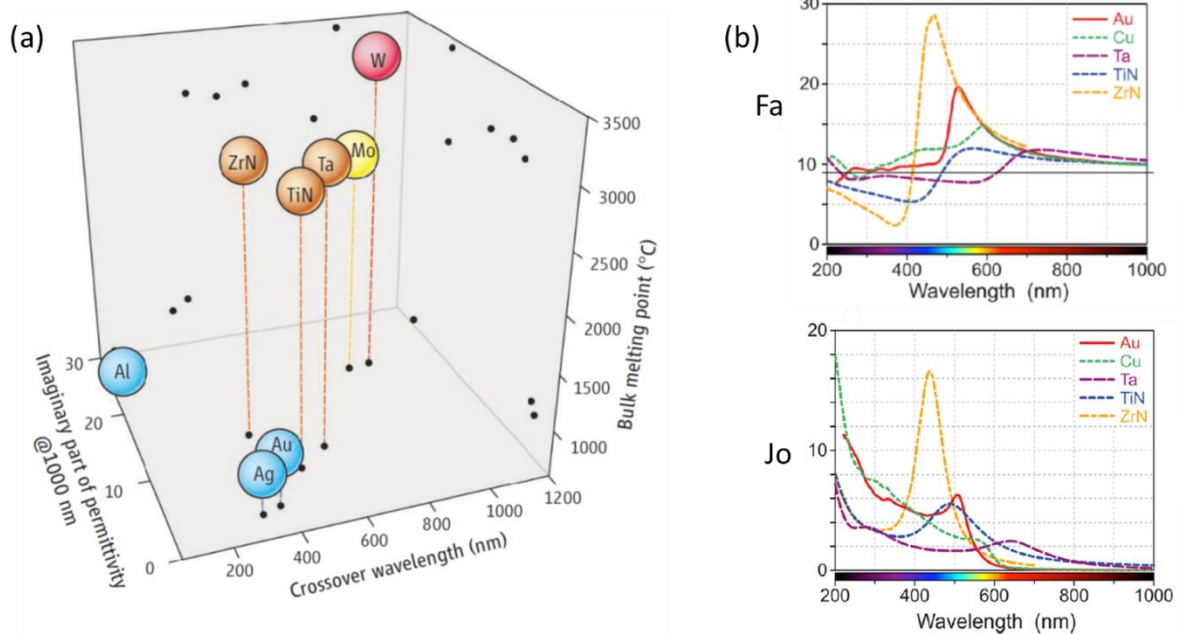
TiN est également un bon conducteur optique, il réfléchit la lumière dans le proche IR et le domaine visible, à l'origine de son éclat (couleur dorée) et absorbe dans l'UV (voir [figure I.4.b](#)). Par exemple, la réflectivité atteint près de 60 % à 2.2 eV (ou 560 nm). Les pertes diélectriques au-delà de 2.5 eV sont dues aux transitions électroniques interbandes. D'après la structure électronique ([figure I.4.a](#)), on voit que les états p de l'azote ont une densité non nulle au-delà de 2.5 eV en dessous du niveau de Fermi, cela définit l'énergie seuil d'absorption (indiquée par le terme cut-off sur le graphe). Il existe également des transitions interbandes à 3.5 et 5.5 eV en dessous du niveau de Fermi.



**Figure I.4** a) Densité électronique d'états pour le composé TiN. Le niveau de Fermi est situé à  $E=0$ . L'énergie seuil « cut-off », ainsi que les énergies  $E_{01}$  et  $E_{02}$  associées à des transitions interbandes sont marquées en trait pointillé ; b) Spectres de réflectivité optique (en incidence normale) de films de TiN. Les différentes courbes sont issues de travaux de la littérature, et varie en fonction de la stœchiométrie de l'échantillon et du type de normalisation. D'après Patsalas *et al.* [4]

Le TiN, tout comme les autres composés binaires du groupe IVb, présente des caractéristiques optiques similaires aux métaux nobles, tels Ag et Au, et donc il est potentiellement intéressant pour des applications en photonique et plasmonique. Le diagramme de la [figure I.5.a](#) compile les caractéristiques optiques et le degré de stabilité de trois catégories de matériaux : les métaux

nobles (Ag, Au) traditionnellement utilisés pour les applications plasmoniques, des métaux réfractaires (Ta, Mo, W) et les nitrures du groupe IVb (TiN, ZrN). Les trois indicateurs reportés sont : le point de fusion (échelle verticale), les pertes diélectriques (valeur de la partie imaginaire de la permittivité  $\epsilon_2$  à 1000 nm, échelle de gauche) et la longueur d'onde au-delà de laquelle le matériau présente un caractère plasmonique (valeur de la longueur d'onde pour laquelle la partie réelle de la permittivité  $\epsilon_1 = 0$ ). Une autre façon de représenter les performances plasmoniques est illustrée sur la [figure I.5.b](#), qui compare les facteurs de mérite,  $F_a$  et  $J_o$ , pour ces trois mêmes catégories de matériaux, mais sous forme de nanoparticules.  $F_a$  et  $J_o$  sont des nombres sans dimensions qui caractérisent l'amplification du champ électromagnétique local (au voisinage de la nanoparticule) et la capacité à générer de la chaleur, respectivement [40]. On constate que les performances de TiN et ZrN sont similaires, voire supérieures, à celles de Ag ou Au, avec une réponse plasmonique dans le domaine visible, tout en présentant une stabilité thermique bien supérieure. En revanche, les métaux réfractaires (comme Ta) présentant une réponse plasmonique dans le proche IR manifestent de fortes pertes diélectriques. Ainsi, les nitrures du groupe IVb sont des candidats potentiels pour des applications plasmoniques à haute température.



**Figure I.5** Indicateurs des performances plasmiques de métaux nobles (Ag, Au, Cu), métaux réfractaires (Mo, Ta, W) et des nitrures du groupe IVb (TiN, ZrN) : a) d'après Guler *et al* [41], b) d'après Lalisse *et al* [40].

Un des challenges technologiques pour les applications plasmoniques des nitrures de métaux de transition est leur synthèse sous forme de nanoparticules/nano-objets. La plupart des travaux reposent sur l'utilisation de procédés de fabrication par lithographie pour produire ces nanostructures. Par exemple, le groupe de Giessen à Stuttgart, a étudié la réponse optique et plasmonique de nanoantennes de TiN de largeur 200 nm, et de longueur variant de 0.2 à 1.35 mm, fabriquées par inscription laser et lithographie laser [42]. Ces procédés sont relativement complexes et coûteux. Ainsi, il serait intéressant de produire ces nanostructures par des approches de type « bottom-up », et en ce sens la technique de dépôt en incidence oblique (OAD) ou rasante (GLAD) paraît prometteuse [43].

## **I.5 Modes de croissance des films élaborés par dépôt PVD**

### **I.5.1 Mécanisme de nucléation et coalescence**

La croissance des couches minces par dépôt physique en phase vapeur (PVD) est le fruit de la condensation des atomes éjectés de la cible sur le substrat. Au cours du premier stade de croissance, les atomes vont être adsorbés à la surface du substrat et pouvoir diffuser sur la surface pendant un certain temps dépendant de l'énergie de désorption de l'atome, de son énergie incidente et de la température. Pour qu'ils puissent rester à la surface du substrat, ils doivent remplir certaines conditions, comme trouver un état thermodynamiquement stable. Les atomes adsorbés à la surface du substrat vont se fixer des sites favorables qui seront des sites de nucléation, et ils interagissent entre eux pour former des clusters d'atomes. Lors que ces clusters deviennent suffisamment grands, ils coalescent pour former une couche mince. À cette étape, plusieurs modes de croissance peuvent être observés suivant les conditions thermodynamiques du dépôt et la surface du substrat. Dans la littérature, les modes de croissance peuvent être décrits selon le mode d'assemblage de volumes élémentaires [44–48], comme étant :

**de type ilots (appelé mode Volmer-Weber) :** pendant la croissance tridimensionnelle (3D), ou croissance Volmer-Weber, des ilots se forment et c'est leur coalescence qui va former un film. Ce mode de croissance est habituellement favorisé lorsque les atomes formant la couche déposée sont plus fortement liés entre eux qu'avec le substrat. C'est le cas par exemple des métaux de forte mobilité (Ag, Au, Al...) sur des substrats d'oxydes ou bidimensionnels (graphène) [49].

**de type couche par couche (appelé mode Frank-van der Merwe) :** la croissance bidimensionnelle (2D), ou croissance Frank-van der Merwe, est favorisée lorsque l'énergie de



liaison entre les atomes déposés est inférieure ou égale à celle entre la couche mince et le substrat. Ainsi, les films se forment couche atomique par couche atomique. Cela est typiquement observé dans le cas de la croissance en homo-épitaxie.

**de type mixte (appelé mode Stranski-Krastanov) :** le troisième mode de croissance, nommé Stranski-Krastanov, est une combinaison des deux modes précédents : après un début de croissance bidimensionnelle, on observe un changement de mode de croissance alors que la formation d'îlots devient énergétiquement favorable.[50]

En général, le mode de croissance le plus souvent observé pour les revêtements des nitrures des métaux de transition déposés par dépôt physique en phase vapeur est le mode « Volmer-Weber » ou « tridimensionnelle » voir [figure I.6](#) ci-dessous.

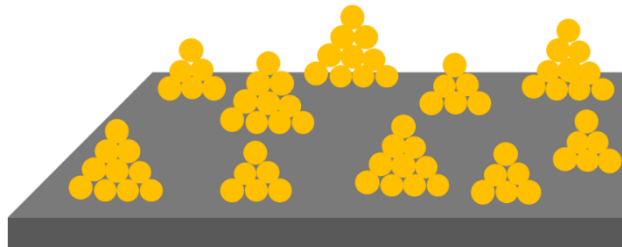


Figure I.6 Mode Volmer-Weber.

### I.5.2 Morphologie des grains

Au-delà des aspects thermodynamiques, la morphologie des grains est généralement pilotée par la cinétique de croissance et les conditions de dépôt, à savoir la température du substrat  $T_s$  et la pression du gaz  $P$  (Ar). De ce fait, pour prévoir le type de microstructure ou la morphologie d'une couche mince, il est relativement courant de se référer aux diagrammes de structure de zone qui établissent une relation entre la microstructure d'une couche mince et les paramètres de dépôt. Ces diagrammes sont souvent représentés en fonction de la température homologuée  $T_s/T_m$ , avec  $T_m$  la température de fusion du matériau déposé. Comme exemple, on peut citer les diagrammes de Movchan et al. [51], de Thornton [52,53], de Messier et al. [54], de Mahieu et al. [55] et d'Anders [56]. Dans le cadre de ce travail, on illustrera notre propos à l'aide du diagramme de Thornton (voir [figure I.7](#)).

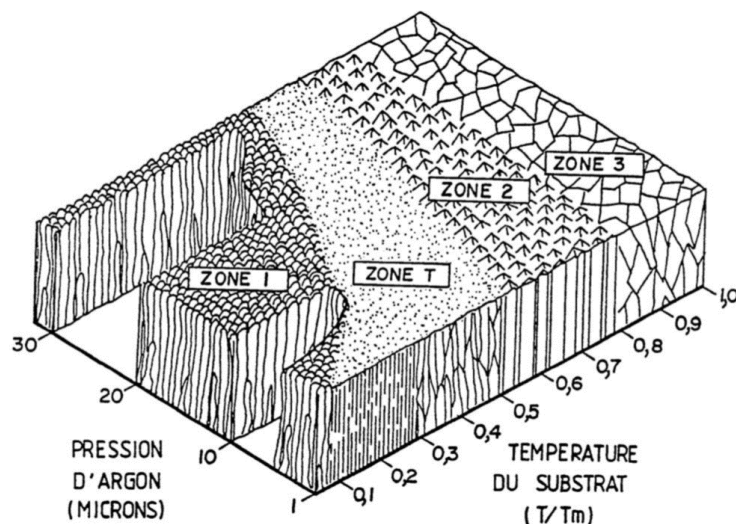


Figure I.7 Diagramme de Thornton des zones de microstructure en fonction des paramètres de dépôt [50].

Le diagramme de Thornton présente quatre zones de microstructure différentes (figure I.7) :

**Zone I :** Dans cette zone la microstructure est obtenue pour une faible valeur de la température homologue soit  $T_s/T_m < 0.3$ . Dans ces conditions la mobilité des espèces est limitée, et les adatoms ont du mal à diffuser pour compenser l'effet d'ombrage, ce qui conduit à une microstructure colonnaire et une faible compacité.

**Zone T :** La zone T est spécifique au procédé PVD. La microstructure de cette zone est obtenue pour une température homologue  $T_s/T_m \sim 0.3$ , ce qui va limiter l'effet d'ombrage et favorise la diffusion de surface. Elle présente une microstructure dense avec des grains très fins à la surface.

**Zone II :** La microstructure de la zone II est obtenue pour une température homologue entre  $0.3 < T_s/T_m < 0.5$ . La température du substrat  $T_s$  étant plus élevée, la microstructure qui en résulte est essentiellement dictée par les processus de diffusion de surface des adatoms. Cette zone présente une microstructure dense et colonnaire.

**Zone III :** La température homologue dans la zone III est très élevée, soit  $T_s/T_m > 0.5$ . La diffusion de volume et la recristallisation deviennent prépondérantes, ce qui conduit à une microstructure non colonnaire avec des grains équiaxes.

Les diagrammes cités précédemment, en particulier celui de Thornton peuvent être appliqués à un grand nombre de matériaux et procédés d'élaboration des couches minces par dépôt

physique en phase vapeur. Mais toutefois, ils ne sont valables que pour des matériaux élémentaires (corps purs ou composés) et font abstraction d'éventuel changement de phases ou transformation structurale au sens cristallographique. La présence d'impuretés ou éléments d'alliage lors de la croissance va influencer sur les conditions de nucléation et la microstructure qui s'en suit [57].

## **I.6 Dépôts de couches minces**

### **I.6.1 Généralités sur le dépôt physique en phase vapeur et la pulvérisation cathodique**

Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) constituent un ensemble de méthodes de dépôt sous vide, telles que l'évaporation thermique, la pulvérisation cathodique, le dépôt par arc cathodique. Les différences essentielles entre ces techniques sont la distribution angulaire et énergétique du flux de particules générées et la nature de ces particules (atomes neutres ou ionisés).

Dans ce travail, nous nous intéresserons spécifiquement au dépôt par pulvérisation cathodique. La pulvérisation cathodique est une technique qui a connu un essor industriel important et elle reste l'une des méthodes PVD la plus utilisée pour fabriquer les couches minces. Le principe de la pulvérisation cathodique consiste à bombarder une cible par des particules énergétiques, principalement des ions, issues d'un plasma pour générer mécaniquement la vapeur. L'élaboration d'une couche avec cette technique se déroule en trois grandes étapes :

- 1- éjection de matière de la cible sous bombardement ionique,
- 2- transport en phase vapeur des atomes de la cible jusqu'au substrat
- 3- croissance de la couche par condensation des atomes sur le substrat.

Une illustration de ces étapes est présentée sur la [figure I.8](#).

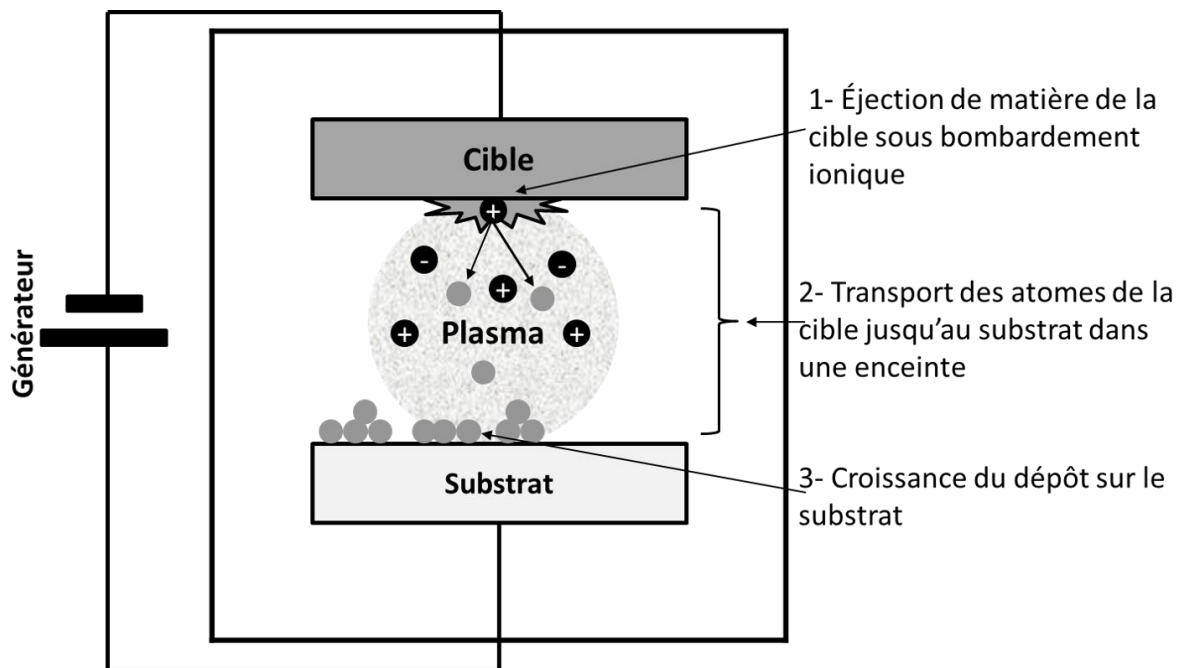


Figure I.8 Principe de la pulvérisation cathodique. À noter que l'anode n'est pas nécessairement le substrat, mais une électrode placée au voisinage de la cathode afin de localiser la décharge plasma.

Dans le cas des nitrures de métaux de transition, le plasma est généralement constitué d'un mélange d'argon et d'azote ( $\text{Ar} + \text{N}_2$ ) et les ions du gaz plasmagène se déplacent sous l'action d'une différence de potentiel appliquée entre la cible (cathode) et le substrat (anode) dans l'enceinte sous vide. Sous l'effet du champ électrique créé entre les électrodes (cathode et anode), les ions positifs sont attirés par la cathode (cible) qui est polarisée négativement et viennent percuter cette dernière. En général, les espèces éjectées de la cible sont électriquement neutres, on parle d'atomes pulvérisés. Elles sont transportées en phase gazeuse et viennent se condenser sur le substrat (placé en face sur la figure I.8). Durant cette étape, un certain nombre de collisions vont se produire en phase vapeur, qui dépend du libre parcours moyen des espèces (essentiellement dicté par la pression de travail) et la distance cible-substrat. Ces collisions vont engendrer une modification des trajectoires des particules et une diminution de leur énergie cinétique.

### I.6.2 Technique de pulvérisation magnétron réactive

Afin d'éviter les inconvénients (faible taux d'ionisation de la décharge électrique et forte thermalisation des atomes pulvérisés) rencontrés dans le procédé diode, on équipe généralement la cible d'un dispositif magnétron. L'objectif étant d'augmenter la vitesse du dépôt et de diminuer la pression d'amorçage de la décharge pour favoriser la synthèse des revêtements denses. En d'autres termes, la pulvérisation magnétron est une évolution du procédé diode

classique permettant d'accroître la vitesse du dépôt. De ce fait, elle est largement utilisée pour fabriquer des couches minces destinées à des applications dans divers domaines industriels. La pulvérisation magnétron est une technique plasma, qui utilise des champs magnétiques pour renforcer et confiner le plasma au voisinage de la cible (voir figure I.9). Le champ magnétique est créé par des aimant permanents, placés en face arrière de la cible. En présence de ce champ  $\vec{B}$ , les électrons sont alors soumis à la force de Lorentz :

$$\vec{F} = m \frac{d\vec{v}}{dt} = e(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B}) \quad (\text{I. 1})$$

où  $e$  et  $m$  sont la charge et la masse de l'électron et  $v$  leur vitesse. Notons bien que si  $\vec{E}$  et  $\vec{B}$  sont parallèles, le second terme s'annule. Si  $\vec{E}$  et  $\vec{B}$  sont perpendiculaires, la trajectoire est circulaire. Si  $\vec{E}$  et  $\vec{B}$  ne sont pas strictement perpendiculaires, la trajectoire est hélicoïdale, s'enroulant autour de la direction des lignes du champ magnétique  $\vec{B}$ . De façon générale, le champ magnétique sert à piéger les électrons dans le plasma, afin d'augmenter le taux d'ionisation dans le gaz.

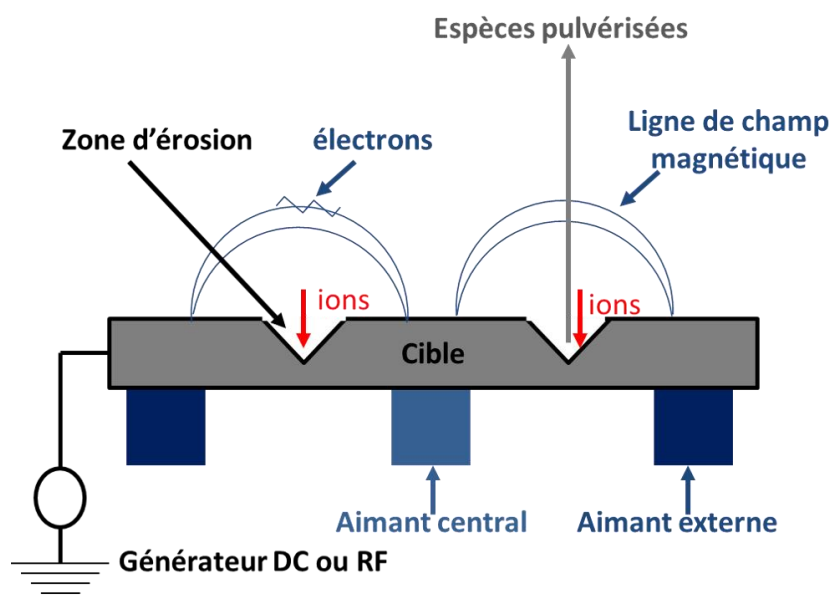


Figure I.9 Principe de pulvérisation cathode magnétron.

Au-dessus de la cible, on voit une région nommée zone d'érosion où les lignes de champ  $\vec{B}$  sont strictement parallèles à la surface (et donc perpendiculaires au champ électrique  $\vec{E}$ ). Dans cette région, les électrons se déplacent à haute vitesse, et ionisent efficacement le gaz. En conséquence, la pulvérisation sera plus intense et entraîne un profil d'érosion de la cible localisé et caractéristique.

Dans ce travail, pour élaborer les couches minces de nitrures de métaux de transition nous avons fait appel à la technique pulvérisation magnétron réactive. En effet, la technique pulvérisation magnétron réactive est une technique de pulvérisation cathodique qui se base sur le même principe que la pulvérisation magnétron, mais on introduit dans l'enceinte de dépôt un mélange d'argon (Ar) et d'un gaz réactif [58,59]. Lors de l'introduction de ce gaz réactif dans l'enceinte sous vide, des composés  $Me_xR_y$  (Me : métal, R : gaz réactif) [50,60–62] dérivés des métaux purs peuvent être élaborés. À titre d'exemple, on utilise de l'oxygène ( $O_2$ ) pour déposer des oxydes, de l'hydrogène ( $H_2$ ) pour déposer des hydrures, de l'azote ( $N_2$ ) pour déposer des nitrures, etc. Comme mentionné précédemment, nous avons utilisé de l'azote comme gaz réactif pour synthétiser nos couches minces. Bien que le processus de pulvérisation magnétron réactive paraisse simple, il est très complexe à mettre en œuvre, car il implique un certain nombre de paramètres interdépendants et des phénomènes non linéaires et d'hystérèses sont couramment observés au niveau des caractéristiques courant-tension de cible et de la pression partielle en fonction du débit de gaz réactif. À titre d'exemple, nous montrons la courbe d'hystérésis mesurée lors de la pulvérisation de la cible métallique Hf en présence d'un plasma Ar+N<sub>2</sub>. La variation de la pression partielle du gaz réactif ( $N_2$ ) en fonction du débit d'azote introduit dans l'enceinte est illustrée sur la [figure I.10](#). Dans cet exemple les autres paramètres de dépôt sont fixés (puissance délivrée à la cible, débit d'Ar) et la courbe présente trois régions distinctes.

Dans la [région 1](#), la pression partielle du gaz réactif est très faible et la majeure partie de l'azote introduit dans l'enceinte est consommé par les parois et la surface de la cible sans qu'elle ne soit saturée. Les atomes d'azote à la surface de la cible sont pulvérisés et la cible reste essentiellement métallique, ce qui conduit à la formation de couches peu nitrurées.

La [région 2](#) représente le cycle d'hystérésis. Dans cette région, l'augmentation de la pression partielle du gaz réactif commence à être importante, ce qui entraîne une saturation partielle des parois de l'enceinte et la surface de la cible. Cette région est la zone de transition entre le mode métallique et le mode composé.

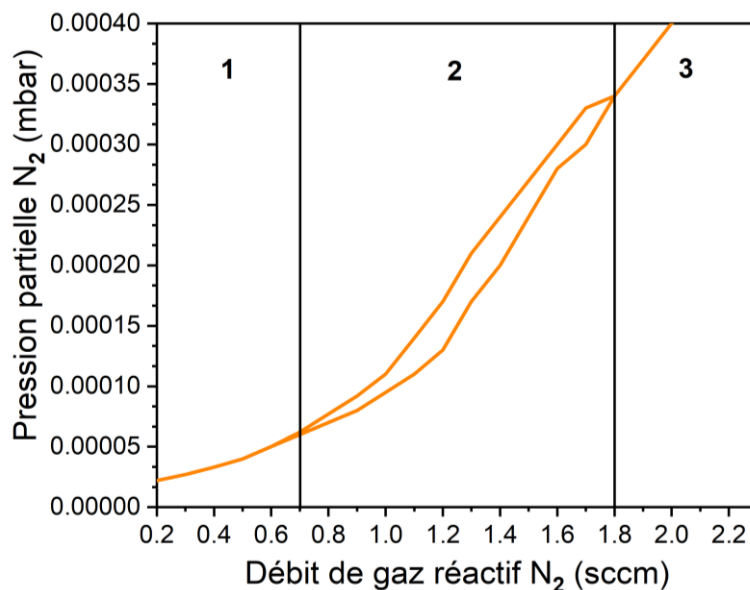


Figure I.10 Courbe de la pression partielle du gaz réactif N<sub>2</sub> en fonction du débit N<sub>2</sub> pour le système HfN. La puissance délivrée à la cible Hf est de 300 W, et le débit de Ar fixé à 16 sccm.

Au niveau de la **région 3**, les parois de l'enceinte deviennent complètement saturées et l'augmentation du débit d'azote se traduit par une augmentation de la pression partielle (le lien entre débit et pression est simplement fixé par la vitesse de pompage de l'enceinte). Sous l'effet de cette augmentation, la cible devient totalement contaminée et recouverte du composé réactif (MeN dans le cas des TMN). On parle alors d'un régime composé (ou mode empoisonné), régime qui s'accompagne généralement d'une chute de la vitesse de dépôt. C'est généralement dans cette zone que l'on obtient des films stœchiométriques, i.e. dont le ratio Me/N~1.

Ce phénomène d'hystérésis est dû à une compétition entre la pulvérisation de la cible (Hf) et l'adsorption du gaz réactif (N<sub>2</sub>) à sa surface. L'étendue et l'amplitude de la région d'hystérésis dépend de nombreux paramètres, comme la vitesse de pompage de l'enceinte, les dimensions de la cible (aire), la réactivité du métal vis-à-vis du gaz réactif, et de la variation du rendement électronique secondaire du métal comparativement à celui du composé MeN [63].

## I.7 Technique de dépôt en incidence oblique (OAD)

### I.7.1 Introduction

La technique de dépôt en incidence oblique (OAD) est une approche originale permettant de synthétiser des couches minces nanostructurées et sculptées avec une forte porosité, une texture contrôlée et des propriétés anisotropes [64–68]. Elle permet également d'obtenir des propriétés physico-chimiques, électriques, optiques et mécaniques différentes de celles obtenues par des méthodes de dépôt conventionnelles des films minces [69–73]. Cette technique est apparue en

1959, avec les travaux de Smith [74], Young et Kowal [75] dans lesquels l'intérêt d'architecturer la morphologie de films minces a été démontré. Malgré l'apparition de cette nouvelle voie de synthèse, de 1960 à 1996 la technique OAD était un peu méconnue dans la littérature scientifique [76–79], car la grande majorité des travaux portant sur le lien entre les conditions de dépôt et la microstructure des couches minces ont été réalisés en incidence normale. Il a fallu attendre 1997, avec les travaux de Robbie et Brett pour que la technique de dépôt en incidence oblique prenne toute son ampleur [80]. Dès lors, elle a joui d'une popularité croissante au sein de la communauté universitaire et industrielle. De nos jours, elle fait partie des techniques PVD les plus utilisées pour fabriquer des nano-objets destinés à des applications dans plusieurs domaines industriels.

### I.7.2 Principe général

La technique OAD est une technique de PVD qui repose sur l'inclinaison du substrat par rapport à la normale à la surface du matériau cible (figure I.12a). Le substrat peut être incliné selon différents angles d'inclinaison  $\alpha$  (ou angle zénithal) et subir des mouvements de rotation dans le plan azimutal selon un angle  $\phi$ . L'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$  varie entre  $0^\circ$  et  $90^\circ$ , et l'angle de rotation  $\phi$  entre  $0^\circ$  et  $360^\circ$ . Selon la variation de ces deux paramètres, la couche en croissance peut se développer sous forme de colonnes inclinées, de colonnes en zigzag, de nano-spirales, ou de nano-colonnes ramifiées [12,65,86–92,66,68,73,81–85] (figure I.11).

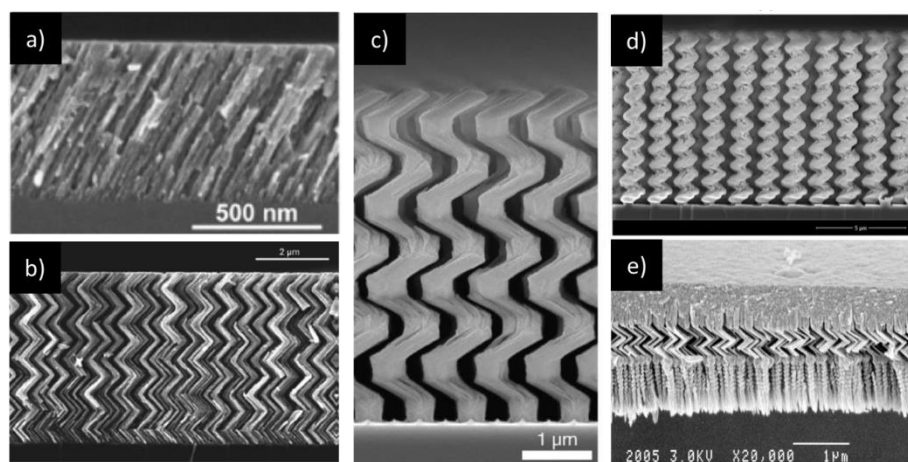


Figure I.11 Microstructures synthétisées par OAD : a) colonnes inclinées de  $\text{TiO}_2$  [93], b) colonnes en zigzag de  $\text{TiO}_2$  [94], c) spires carrées de Si [95], d) nano-spirales de Si [65], e) association de nano-spirales, de colonnes en zigzag et de colonnes verticales [83].



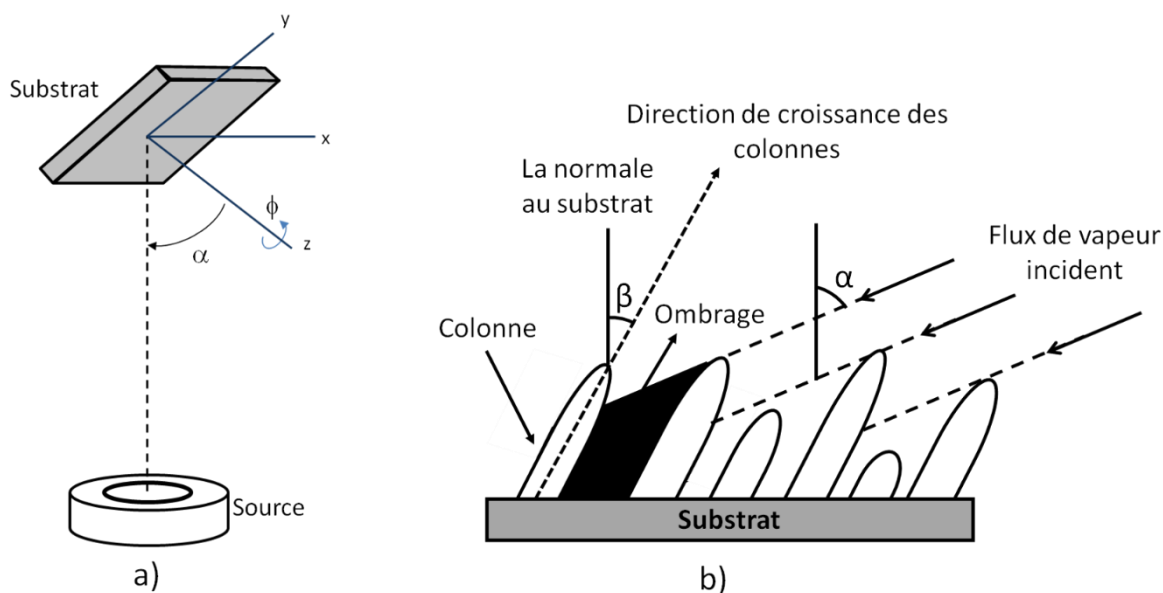


Figure I.12 a) Schéma de principe la technique OAD, b) Phénomène d'ombrage et compétition de croissance des colonnes sous un flux de vapeur en incident oblique.

En mode stationnaire ( $\alpha$  et  $\phi$  sont fixés), les couches minces élaborées par la technique OAD, forment des colonnes qui sont orientées vers le flux de vapeur incident et faisant un angle  $\beta$  avec la normale au substrat [96] (figure I.12b). L'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  est généralement inférieur à l'angle  $\alpha$  formé entre la normale au substrat et la direction de la source de vapeur [97–99]. Le développement de telles structures colonnaires inclinées est principalement régi par l'effet d'ombrage ainsi que la diffusion de surface si les conditions expérimentales permettent d'atténuer les limitations cinétiques et d'assurer une mobilité suffisante des adatoms. L'une des plus anciennes tentatives pour décrire la croissance des colonnes et rendre compte des valeurs expérimentales de  $\beta$  est due à Neiuwenhuizen et Haanstra [78] qui proposent une règle empirique corrélant les angles  $\alpha$  et  $\beta$  connue sous le nom de « règle de la tangente » :

$$\tan \beta = \frac{1}{2} \tan \alpha \quad (\text{I. 2})$$

où les angles  $\alpha$  et  $\beta$  sont définis par rapport à la normale au substrat. Cette loi sert de référence dans la littérature [96]. Cependant, elle ne prend pas en compte l'ensemble des conditions rencontrées lors des dépôts PVD. De plus, plusieurs expériences ont montré que cette formule n'est valable que pour des angles d'incidences  $\alpha$  inférieurs à 50-60°[100]. Ensuite, Tait *et al* [79] ont tenté de corriger la déficience de la règle tangente, en proposant un modèle purement balistique pour décrire l'orientation de la croissance colonnaire. Ce modèle, basé sur des

simulations numériques (empilement de sphères dures) est connu sous nom de « théorie de cosinus » ou « règle de Tait » :

$$\beta = \alpha - \arcsin\left(\frac{1 - \cos\alpha}{2}\right) \quad (\text{I. 3})$$

Par la suite, Licther et Chen [101] ont proposé un modèle analytique corrélant les angles  $\alpha$  et  $\beta$ , basé sur la diffusion de surface des adatoms connu sous le nom de « Licther-Chen » :

$$\tan \beta = \frac{2 \tan \alpha}{3 (1 + \Phi \tan \alpha \sin \alpha)} \quad (\text{I. 4})$$

avec  $\Phi$  le coefficient de diffusion de surface du matériau, prenant des valeurs dans l'intervalle de  $0 < \Phi \leq 3.7$ . Après le modèle de Licther-Chen, plusieurs autres modèles ont été proposés pour relier ces deux angles, nous pouvons citer le modèle balistique de Meakin [102], qui stipule que  $\beta$  évolue suivant deux fonctions linéaires séparées par une zone de transition :

$$\beta = \begin{cases} C_1 \alpha & \text{si } 0 \leq \alpha \leq 55^\circ \\ \alpha - C_2 & \text{si } \alpha \geq 75^\circ \end{cases} \quad (\text{I. 6})$$

avec  $C_1$  une constante sans dimension, et  $C_2$  une constante angulaire. Nous pouvons également citer la règle de tangente généralisée de Hodgkinson *et al.* [103], dans laquelle, ces auteurs ont proposé de remplacer le facteur 0.5 de la règle de tangente par un paramètre d'ajustement  $E$  pour chaque matériau :

$$\tan \beta = E \tan \alpha \quad (\text{I. 7})$$

En raison de l'influence des conditions de dépôt [104–107] sur la structure colonnaire et la nature du matériau à déposer [103], il s'avère difficile de dire quelle règle décrit mieux la croissance des colonnes. Une représentation graphique de ces lois est présentée sur la [figure I.13](#).

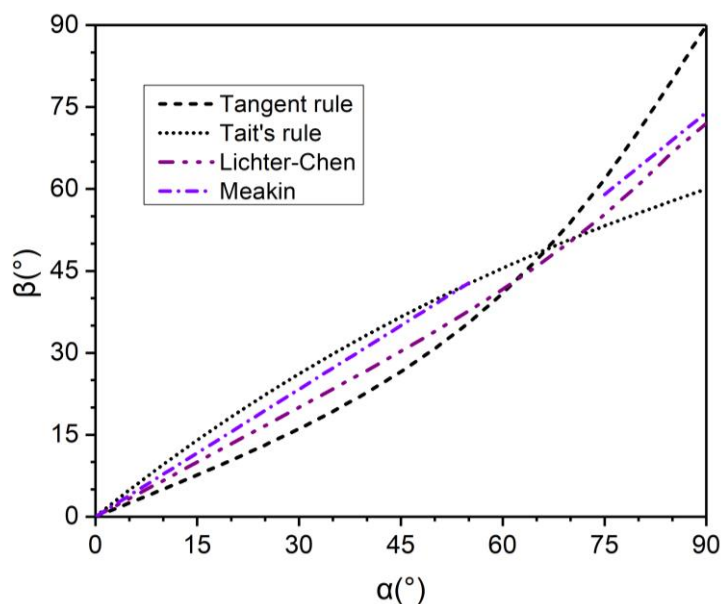


Figure I.13 Représentation graphique des lois empirique et balistique corrélant les angles  $\alpha$  et  $\beta$ .

Les résultats expérimentaux obtenus à partir de dépôts OAD par évaporation (régime de flux moléculaire) tendent plutôt à suivre les tendances de ces modèles empiriques et balistiques. Dans des conditions OAD, les couches minces se caractérisent par une forte présence de porosités en raison de l'influence majeure du phénomène d'ombrage [64]. Dans ce travail de thèse, la règle empirique de Neiuwenhuizen et Haanstra, le modèle balistique de Tait *et al* et le modèle de Licher-Chen (quand  $\Phi = 0.2$ ) seront utilisés et comparés aux résultats expérimentaux et aux résultats obtenus par simulation numérique, dans le cas de dépôts par pulvérisation magnétron, pour lesquels la spécificité de la distribution angulaire du flux de particules joue un rôle prépondérant.

### I.7.3 Montages expérimentaux et le bâti PUMA

Comme décrit précédemment, la technique OAD repose essentiellement sur l'inclinaison du substrat par rapport à la normale à la surface du matériau cible, généralement fixe. Du point de vue expérimental, de nombreuses configurations géométriques permettent d'obtenir cet angle d'inclinaison  $\alpha$ , afin d'architecturer les couches minces et d'obtenir de nouvelles propriétés. Dans le cadre de cette thèse, des configurations uniques ont été utilisées pour élaborer les couches minces de TMN par OAD à partir d'un porte-objet modifiable à l'aide de cales (figure I.14b).

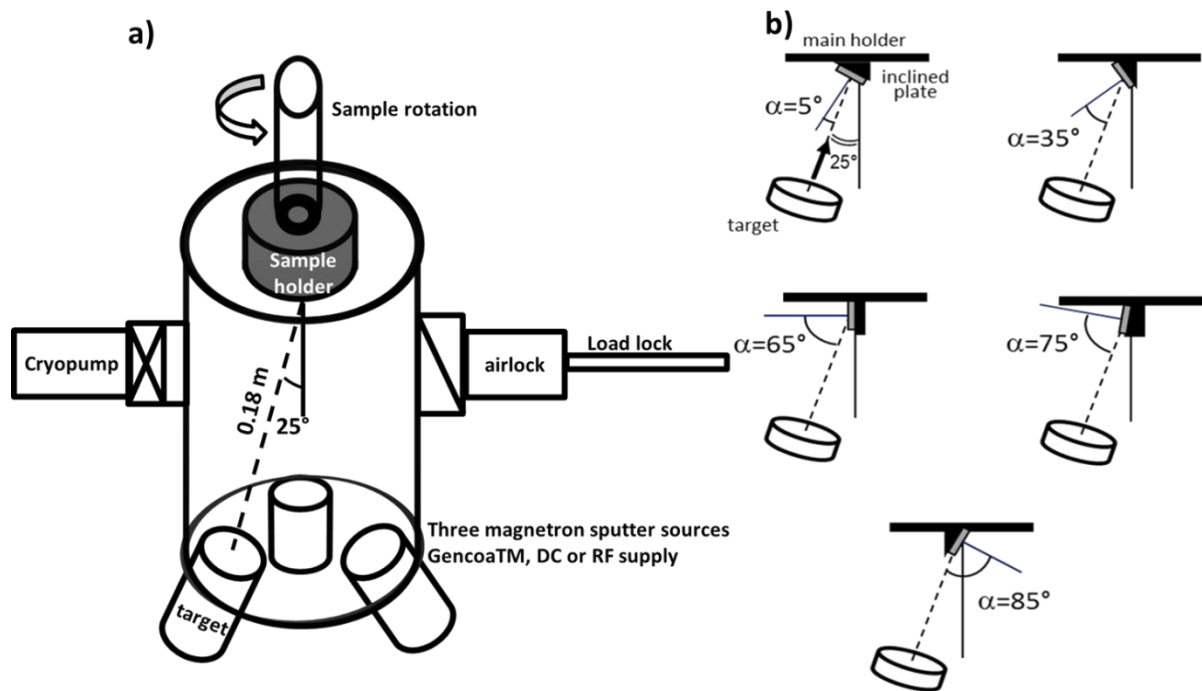


Figure I.14 a) Schéma simplifié de la chambre de dépôt PUMA. b) Configurations géométriques des porte-substrats utilisés pour contrôler les différents angles d'inclinaison  $\alpha$ .

Dans la chambre de dépôt PUMA (figure I.14a), la cible est inclinée d'un angle fixe de  $25^\circ$  par rapport à la normale au porte-substrat. De ce fait, des cales ont été utilisées afin d'obtenir la valeur de différents angles  $\alpha$  souhaités. Par exemple, pour  $\alpha = (30^\circ - 25^\circ) = 5^\circ$  une cale de  $30^\circ$  a été utilisée et placée en face de la cible. De même pour  $\alpha = (60^\circ - 25^\circ) = 35^\circ$ ,  $\alpha = (90^\circ - 25^\circ) = 65^\circ$  et  $\alpha = (100^\circ - 25^\circ) = 75^\circ$  des cales de  $60^\circ$ ,  $90^\circ$  et  $100^\circ$  ont été respectivement utilisées. Cependant pour  $\alpha = (60^\circ + 25^\circ) = 85^\circ$  une cale de  $60^\circ$  a été utilisée et placée dans le sens opposé des autres cales comme illustrée sur la figure I.14b.

Tous les échantillons de cette étude ont été réalisés dans le bâti PUMA. Ce bâti a été fabriqué en 2004 par la société ALLIANCE CONCEPT. Il est équipé de trois magnétons planaires GENCOA™ dont la cathode a un diamètre de 75 mm. Deux de ces magnétons sont alimentés en mode courant continu (dc) à l'aide de générateurs ADVANCED ENERGY™ de 1.5 kW. Le troisième est soit alimenté en mode RF ou en mode dc par un générateur ADVANCED ENERGY™ de 1.2 kW. Les magnétons sont placés à  $120^\circ$  les uns par rapport aux autres dans une géométrie confocale et sont séparés d'une distance de 18 cm (distance cible-substrat) par rapport au porte-substrat. Le vide dans la chambre est obtenu par un groupe de pompage cryogénique de forte capacité (500 L/s) et peut atteindre jusqu'à  $6 \times 10^{-6}$  Pa. Pour plus d'informations à propos de la chambre de dépôt, les lecteurs sont invités à consulter le Chapitre 1, de la thèse de Amélie Fillon [108].

Les configurations géométriques présentées dans le paragraphe précédent permettent d'obtenir des structures colonnaires inclinées avec des propriétés contrôlées comme la texture, la porosité, la conductivité électrique et l'énergie de surface qui seront présentées dans le Chapitre 4 de ce travail.

#### **I.7.4 Applications des couches minces élaborées avec la technique OAD**

Les couches minces nanostructurées élaborées avec la technique OAD trouvent de nombreuses applications dans divers domaines, tels que la détection des gaz [81,109], les dispositifs optiques et la photonique [110–112], les revêtements de protection thermique, les composantes photovoltaïques et les piles à combustible [113], la catalyse et l'électrochimie ainsi que les surfaces à mouillabilité contrôlée [114] et la biocompatibilité [115]. Dans ces domaines d'applications, les couches minces d'oxydes produites par OAD ont été largement utilisées et surtout pour leur intégration en tant que couches antireflet et conductrices dans les cellules solaires. En revanche, la synthèse par OAD de couches minces de nitrures de métaux de transition (TMN) a été comparativement beaucoup moins explorée.

## **I.8 Conclusion**

Ce premier chapitre présente un bref état de l'art sur les nitrures des métaux de transition, leur mode de croissance et une prédiction de leur morphologie à partir du diagramme de Thornton. Il couvre également les techniques de dépôt en phase en vapeur (PVD), en particulier la technique de pulvérisation magnétron réactive et la technique de dépôt en incidence oblique (OAD). D'après le diagramme de Thornton, la température du substrat ( $T_s$ ) et la diffusion de surface des adatoms jouent un rôle fondamental lors de la croissance des films minces. La cinétique de croissance et les conditions de dépôt (température du substrat  $T_s$  et la pression du gaz  $P$  (Ar)) permettent de faire une prédiction morphologique de la couche à déposer. La technique OAD a été également présentée. Elle repose principalement sur l'inclinaison du substrat par rapport à la normale à la surface du matériau cible. L'effet d'ombrage ainsi que certaines relations entre l'angle d'incidence  $\alpha$  et l'angle des colonnes  $\beta$  ont été décrits. Enfin, la dernière partie de ce chapitre présentait une brève description de la configuration géométrique utilisée, le bâti PUMA et certaines applications de la technique OAD.

La technique de pulvérisation magnétron réactive en incidence oblique a été utilisée pour fabriquer tous les échantillons de ce travail de thèse.

## Références bibliographiques du chapitre I

- [1] B. Shin, Y. Zhu, N.A. Bojarczuk, S. Jay Chey, S. Guha, Control of an interfacial MoSe<sub>2</sub> layer in Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> thin film solar cells: 8.9 power conversion efficiency with a TiN diffusion barrier, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012). <https://doi.org/10.1063/1.4740276>.
- [2] a H. Fischer, O. Auel, R. Methodology, A.M. Devices, E. Junction, E. Fishkill, I. Technologies, R Eliability C Hallenges in C Opper M Etallizations Arising, East. (2007) 4-8.
- [3] P. Patsalas, N. Kalfagiannis, S. Kassavetis, G. Abadias, D. V. Bellas, C. Lekka, E. Lidorikis, Conductive nitrides: Growth principles, optical and electronic properties, and their perspectives in photonics and plasmonics, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 123 (2018) 1-55. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2017.11.001>.
- [4] P. Patsalas, N. Kalfagiannis, S. Kassavetis, Optical properties and plasmonic performance of titanium nitride, *Materials (Basel).* 8 (2015) 3128-3154. <https://doi.org/10.3390/ma8063128>.
- [5] N. Belhamra, Réalisations et caractérisations de revêtements durs à base de nitrures et de carbures : Applications à l'usinage des métaux, Thèse Dr. Université Mohamed Khider-Biskra. (2014).
- [6] S.K.R. Patil, N.S. Mangale, S. V. Khare, S. Marsillac, Super hard cubic phases of period VI transition metal nitrides: First principles investigation, *Thin Solid Films.* 517 (2008) 824-827. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.07.034>.
- [7] W.Y. Wu, M.Y. Chan, Y.H. Hsu, G.Z. Chen, S.C. Liao, C.H. Lee, P.W. Lui, Bioapplication of TiN thin films deposited using high power impulse magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 362 (2019) 167-175. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.01.106>.
- [8] C.C. Chien, K.T. Liu, J.G. Duh, K.W. Chang, K.H. Chung, Effect of nitride film coatings on cell compatibility, *Dent. Mater.* 24 (2008) 986-993. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2007.11.020>.
- [9] G.T. Liu, J.G. Duh, K.H. Chung, J.H. Wang, Mechanical characteristics and corrosion behavior of (Ti,Al)N coatings on dental alloys, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2005) 2100-2105. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.07.124>.

- [10] C. Collado, G. Demazeau, B. Berdeu, A. Largeteau, J.C. Garcia, J.L. Guyaux, J. Massies, Nouvelle voie d'élaboration de gan : La synthèse solvothermale, *Comptes Rendus l'Academie des Sci. - Ser. IIC Chem.* 2 (1999) 483-485.  
[https://doi.org/10.1016/s1387-1609\(00\)86432-4](https://doi.org/10.1016/s1387-1609(00)86432-4).
- [11] R. Dwiliński, A. Wyszmołek, J. Baranowski, M. Kamińska, R. Doradziński, J. Garczyński, L. Sierzputowski, H. Jacobs, GaN Synthesis by Ammonothermal Method, *Acta Phys. Pol. A.* 88 (1995) 833-836. <https://doi.org/10.12693/aphyspola.88.833>.
- [12] Y.J. Jen, W.C. Wang, K.L. Wu, M.J. Lin, Extinction properties of obliquely deposited TiN nanorod arrays, *Coatings.* 8 (2018). <https://doi.org/10.3390/COATINGS8120465>.
- [13] S. Mahieu, W.P. Leroy, K. Van Aeken, M. Wolter, J. Colaux, S. Lucas, G. Abadias, P. Matthys, D. Depla, Sputter deposited transition metal nitrides as back electrode for CIGS solar cells, *Sol. Energy.* 85 (2011) 538-544.  
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2010.12.021>.
- [14] O.U.O. Mota, R.A. Araujo, H. Wang, T. Çağın, Mechanical Properties of Metal Nitrides for Radiation Resistant Coating Applications: A DFT Study, *Phys. Procedia.* 66 (2015) 576-585. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2015.05.077>.
- [15] C.G. Ribbing, A. Roos, Transition Metal Nitride Films for Optical Applications, 3133 (s. d.) 148-162.
- [16] F.J. Owens, Electronic Properties, *Phys. Low Dimens. Mater.* 31 (2017) 15-28.  
[https://doi.org/10.1142/9789813225862\\_0002](https://doi.org/10.1142/9789813225862_0002).
- [17] C. Stampfl, W. Mannstadt, R. Asahi, A.J. Freeman, Electronic structure and physical properties of early transition metal mononitrides: Density-functional theory LDA, GGA, and screened-exchange LDA FLAPW calculations, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 63 (2001) 1-11. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.155106>.
- [18] W. Münz, Titanium aluminum nitride films: A new alternative to TiN coatings, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 4 (1986) 2717-2725.  
<https://doi.org/10.1116/1.573713>.
- [19] W.H. Zhang, J.H. Hsieh, Tribological behavior of TiN and CrN coatings sliding against an epoxy molding compound, *Surf. Coatings Technol.* 130 (2000) 240-247.



- [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00709-X](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00709-X).
- [20] Y. Massiani, A. Medjahed, P. Gravier, J.P. Crousier, Effect of a titanium underlayer on the corrosion behaviour of physically vapour deposited titanium nitride films, *Thin Solid Films*. 217 (1992) 31-37. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(92\)90602-8](https://doi.org/10.1016/0040-6090(92)90602-8).
- [21] Y.M. Zhou, R. Asaki, K. Higashi, W.H. Soe, R. Yamamoto, Sliding wear behavior of polycrystalline TiN/CrN multilayers against an alumina ball, *Surf. Coatings Technol.* 130 (2000) 9-14. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00674-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00674-5).
- [22] M.Z. Huq, J.P. Celis, J. Meneve, L. Stals, D. Schryvers, Oscillating sliding wear of mono- and multilayer ceramic coatings in air, *Surf. Coatings Technol.* 113 (1999) 242-250. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00009-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00009-2).
- [23] P. Panjan, B. Navinšek, A. Cvelbar, A. Zalar, I. Milošev, Oxidation of TiN, ZrN, TiZrN, CrN, TiCrN and TiN/CrN multilayer hard coatings reactively sputtered at low temperature, *Thin Solid Films*. 281-282 (1996) 298-301. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(96\)08663-4](https://doi.org/10.1016/0040-6090(96)08663-4).
- [24] C.G. Guleryuz, J.E. Krzanowski, S.C. Veldhuis, G.S. Fox-Rabinovich, Machining performance of TiN coatings incorporating indium as a solid lubricant, *Surf. Coatings Technol.* 203 (2009) 3370-3376. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.04.024>.
- [25] H. Randhawa, Hard coatings for decorative applications, *Surf. Coatings Technol.* 36 (1988) 829-836. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(88\)90023-0](https://doi.org/10.1016/0257-8972(88)90023-0).
- [26] O. Knotek, M. Atzor, A. Barimani, F. Jungblut, Development of low temperature ternary coatings for high wear resistance, *Surf. Coatings Technol.* 42 (1990) 21-28. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(90\)90111-O](https://doi.org/10.1016/0257-8972(90)90111-O).
- [27] X. Liu, C. Johnson, C. Li, J. Xu, C. Cross, Developing TiAlN coatings for intermediate temperature solid oxide fuel cell interconnect applications, *Int. J. Hydrogen Energy*. 33 (2008) 189-196. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.09.007>.
- [28] H.C. Barshilia, N. Selvakumar, K.S. Rajam, A. Biswas, Optical properties and thermal stability of TiAlN/AlON tandem absorber prepared by reactive DC/RF magnetron sputtering, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 92 (2008) 1425-1433. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.06.004>.

- [29] K. Kutschej, P.H. Mayrhofer, M. Kathrein, P. Polcik, R. Tessadri, C. Mitterer, Structure, mechanical and tribological properties of sputtered Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N coatings with 0.5 ≤ x ≤ 0.75, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2005) 2358-2365. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.12.008>.
- [30] P.H. Mayrhofer, A. Hörling, L. Karlsson, J. Sjöln, T. Larsson, C. Mitterer, L. Hultman, Self-organized nanostructures in the Ti-Al-N system, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 2049-2051. <https://doi.org/10.1063/1.1608464>.
- [31] M. Zhou, Y. Makino, M. Nose, K. Nogi, Phase transition and properties of Ti-Al-N thin films prepared by r.f.-plasma assisted magnetron sputtering, *Thin Solid Films.* 339 (1999) 203-208. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)01364-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01364-9).
- [32] H. Vollstadt, E. Ito, S. Ito, M. Akaiishi, O. Fukunaga, High Pressure Synthesis of Rocksalt Type of AlN., *Proc. Japan Acad. Ser. B Phys. Biol. Sci.* 66 (1990) 7-9. <https://doi.org/10.2183/pjab.66.7>.
- [33] A. Hörling, L. Hultman, M. Odén, J. Sjöln, L. Karlsson, Thermal stability of arc evaporated high aluminum-content Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N thin films, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 20 (2002) 1815-1823. <https://doi.org/10.1116/1.1503784>.
- [34] J.L. Endrino, C. Rhammar, A. Gutiérrez, R. Gago, D. Horwat, L. Soriano, G. Fox-Rabinovich, D. Martín Y Marero, J. Guo, J.E. Rubensson, J. Andersson, Spectral evidence of spinodal decomposition, phase transformation and molecular nitrogen formation in supersaturated TiAlN films upon annealing, *Acta Mater.* 59 (2011) 6287-6296. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.06.039>.
- [35] S. Saib, N. Bouarissa, Structural properties of AlN from first principles calculations, *Eur. Phys. J. B.* 47 (2005) 379-383. <https://doi.org/10.1140/epjb/e2005-00347-4>.
- [36] R.F. Zhang, S.H. Sheng, S. Veprek, Mechanism of the B3 to B1 transformation in cubic AlN under uniaxial stress, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 76 (2007) 1-5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.075208>.
- [37] C. Mastail, M. David, F. Nita, A. Michel, G. Abadias, Ti, Al and N adatom adsorption and diffusion on rocksalt cubic AlN (001) and (011) surfaces: Ab initio calculations, *Appl. Surf. Sci.* 423 (2017) 354-364. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.179>.

- [38] M. Hans, D. Music, Y.T. Chen, L. Patterer, A.O. Eriksson, D. Kurapov, J. Ramm, M. Arndt, H. Rudigier, J.M. Schneider, Crystallite size-dependent metastable phase formation of TiAlN coatings, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1-7. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-16567-z>.
- [39] S. Liu, K. Chang, S. Mráz, X. Chen, M. Hans, D. Music, D. Primetzhofer, J.M. Schneider, Modeling of metastable phase formation for sputtered Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N thin films, *Acta Mater.* 165 (2019) 615-625. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.12.004>.
- [40] A. Lalis, G. Tessier, J. Plain, G. Baffou, Quantifying the Efficiency of Plasmonic Materials for Near-Field Enhancement and Photothermal Conversion, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 25518-25528. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09294>.
- [41] U. Guler, A. Boltasseva, V.M. Shalaev, Refractory plasmonics, *Science* (80-. ). 344 (2014) 263-264. <https://doi.org/10.1126/science.1252722>.
- [42] S. Bagheri, C.M. Zgrabik, T. Gissibl, A. Tittl, F. Sterl, R. Walter, S. De Zuani, A. Berrier, T. Stauden, G. Richter, E.L. Hu, H. Giessen, Large-area fabrication of TiN nanoantenna arrays for refractory plasmonics in the mid-infrared by femtosecond direct laser writing and interference lithography, *Opt. Mater. Express.* 5 (2015) 2625. <https://doi.org/10.1364/ome.5.002625>.
- [43] Y.J. Jen, T.L. Chan, B.H. Liao, Z.X. Li, W.C. Liu, M.Y. Cong, Tunable plasmonic resonances in TiN nanorod arrays, *Coatings.* 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/coatings9120863>.
- [44] K. Reichelt, Nucleation and growth of thin films, *Vacuum.* 38 (1988) 1083-1099. [https://doi.org/10.1016/0042-207X\(88\)90004-8](https://doi.org/10.1016/0042-207X(88)90004-8).
- [45] R. Koch, D. Winau, K.H. Rieder, Intrinsic stress of epitaxial thin films, *Phys. Scr.* 1993 (1993) 539-543. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/1993/T49B/027>.
- [46] R. Koch, The intrinsic stress of polycrystalline and epitaxial thin metal films, *J. Phys. Condens. Matter.* 6 (1994) 9519-9550. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/6/45/005>.
- [47] A. Marty, S. Andrieu, Croissance et structure des couches minces, *J. Phys. IV JP.* 6 (1996). <https://doi.org/10.1051/jp4:1996701>.
- [48] I. Petrov, P.B. Barna, L. Hultman, J.E. Greene, Microstructural evolution during film

- growth, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 21 (2003) S117-S128.  
<https://doi.org/10.1116/1.1601610>.
- [49] A. Jamnig, N. Pliatsikas, M. Konpan, J. Lu, T. Kehagias, A.N. Kotanidis, N. Kalfagiannis, D. V Bellas, E. Lidorikis, J. Kovač, G. ABADIAS, I.G. Petrov, J.E. Greene, K. Sarakinos, 3D-to-2D Morphology Manipulation of Sputter-Deposited Nanoscale Silver Films on Weakly-Interacting Substrates via Selective Nitrogen Deployment for Multifunctional Metal Contacts, *ACS Appl. Nano Mater.* (2020).  
<https://doi.org/10.1021/acsnm.0c00736>.
- [50] A. Siad, Etude numérique et expérimentale de la croissance de couches minces déposées par pulvérisation réactive ., thèse Dr. l'École Natl. Supérieure d'Arts Métiers, Fr. (2016) 51-72.
- [51] MOVCHAN BA, DEMCHISHIN AV, STUDY OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF THICK VACUUM CONDENSATES OF NICKEL, TITANIUM, TUNGSTEN, ALUMINUM OXIDE AND ZIRCONIUM DIOXIDE, *Fiz Met. i Met.* 28 (1969) 653-660.
- [52] J.A. Thornton, Influence of Apparatus Geometry and Deposition Conditions on the Structure and Topography of Thick Sputtered Coatings., *J Vac Sci Technol.* 11 (1974) 666-670. <https://doi.org/10.1116/1.1312732>.
- [53] J.A. Thornton, High Rate Thick Film Growth., *Annu. Rev. Mater. Sci.* 7 (1977) 239-260. <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.07.080177.001323>.
- [54] R. Messier, A.P. Giri, R.A. Roy, Revised structure zone model for thin film physical structure, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 2 (1984) 500-503.  
<https://doi.org/10.1116/1.572604>.
- [55] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse, Biaxial alignment in sputter deposited thin films, . 515 (2006) 1229–1249. doi:., *Thin Solid Films.* 515 (2006) 1229.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.06.027>.
- [56] A. Anders, A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching, *Zhongguo Biaomian Gongcheng/China Surf. Eng.* 29 (2016) 1-6.  
<https://doi.org/10.11933/j.issn.1007-9289.2016.01.001>.

- [57] P.B. Barna, M. Adamik, Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models, *Thin Solid Films*. 317 (1998) 27-33.  
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00503-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00503-8).
- [58] M. De Conférences, U. Henri, P. Nancy, D. De, U. Henri, Pulvérisation cathodique magnétron, (s. d.) 1-17.
- [59] D. Depla, S. Mahieu, J.E. Greene, Sputter Deposition Processes, *Handb. Depos. Technol. Film. Coatings*. (2010) 253-296. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2031-3.00005-3>.
- [60] M. Clement, L. Vergara, J. Sangrador, E. Iborra, A. Sanz-Hervás, SAW characteristics of AlN films sputtered on silicon substrates, *Ultrasonics*. 42 (2004) 403-407.  
<https://doi.org/10.1016/j.ultras.2004.01.034>.
- [61] V. EDON, Dépôt d ' oxydes de grille par pulvérisation cathodique magnétron : corrélation entre les propriétés du plasma et celles des films déposés, thèse Dr. Univ. Paris-Sud, Fr. (2007).
- [62] F. Randriamora, J.C. Bruyère, A. Deneuve, Synthesis of AlN by reactive sputtering, *Mater. Sci. Eng. B*. 50 (1997) 272-276. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(97\)00174-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(97)00174-8).
- [63] S. Berg, E. Särhammar, T. Nyberg, Upgrading the « berg-model » for reactive sputtering processes, *Thin Solid Films*. 565 (2014) 186-192.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.02.063>.
- [64] M.M. Hawkeye, M.J. Brett, Glancing angle deposition: Fabrication, properties, and applications of micro- and nanostructured thin films, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film*. 25 (2007) 1317. <https://doi.org/10.1116/1.2764082>.
- [65] D.A. Antartis, R.N. Mott, I. Chasiotis, Silicon nanosprings fabricated by glancing angle deposition for ultra-compliant films and interfaces, *Mater. Des.* 144 (2018) 182-191.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.02.017>.
- [66] J. Dervaux, P.A. Cormier, P. Moskovkin, O. Douheret, S. Konstantinidis, R. Lazzaroni, S. Lucas, R. Snyders, Synthesis of nanostructured Ti thin films by combining glancing angle deposition and magnetron sputtering: A joint experimental and modeling study,

- Elsevier B.V, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.06.006>.
- [67] S. Sadeghi-Khosravieh, K. Robbie, Morphology and crystal texture in tilted columnar micro-structured titanium thin film coatings, *Thin Solid Films*. 627 (2017) 69-76. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.02.038>.
- [68] A. Barranco, A. Borrás, A.R. González-Elipé, A. Palmero, Perspectives on oblique angle deposition of thin films: From fundamentals to devices, *Prog. Mater. Sci.* 76 (2016) 59-153. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.06.003>.
- [69] D. Le Bellac, A. Azens, C.G. Granqvist, Angular selective transmittance through electrochromic tungsten oxide films made by oblique angle sputtering, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 1715-1716. <https://doi.org/10.1063/1.113343>.
- [70] G.W. Mbise, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, Obliquely evaporated Cr films with large angular selectivity, *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 2816-2818. <https://doi.org/10.1063/1.358690>.
- [71] P. Pedrosa, A. Ferreira, J.M. Cote, N. Martin, M.A.P. Yazdi, A. Billard, S. Lanceros-Mendez, F. Vaz, Influence of the sputtering pressure on the morphological features and electrical resistivity anisotropy of nanostructured titanium films, *Appl. Surf. Sci.* 420 (2017) 681-690. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.175>.
- [72] R. El Beainou, N. Martin, V. Potin, P. Pedrosa, M.A.P. Yazdi, A. Billard, W-Cu sputtered thin films grown at oblique angles from two sources: Pressure and shielding effects, *Surf. Coatings Technol.* 343 (2018) 153-159. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.09.062>.
- [73] C. Charles, N. Martin, M. Devel, Optical properties of nanostructured WO<sub>3</sub> thin films by GLancing Angle Deposition: Comparison between experiment and simulation, *Surf. Coatings Technol.* 276 (2015) 136-140. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.06.051>.
- [74] D.O. Smith, Anisotropy in Permalloy Films, *J. Appl. Phys.* 30 (1959) S264-S265. <https://doi.org/10.1063/1.2185921>.
- [75] T.G. Knorr, R.W. Hoffman, Dependence of Geometric Magnetic Anisotropy in Thin Iron Films, *Phys. Rev.* 116 (1959) 1620-1620. <https://doi.org/10.1103/physrev.116.1620.2>.

*Références bibliographiques du chapitre I*

- [76] H. Fujiwara, K. Hara, M. Kamiya, T. Hashimoto, K. Okamoto, Comment on the tangent rule, *Thin Solid Films*. 163 (1988) 387-391. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(88\)90453-1](https://doi.org/10.1016/0040-6090(88)90453-1).
- [77] H.J. Leamy, A.G. Dirks, Microstructure and magnetism in amorphous rare-earth-transition-metal thin films. I. Microstructure, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 3430-3438. <https://doi.org/10.1063/1.325249>.
- [78] J.M. Niewehuizen, H.B. Haanstra, Microfractography of thin films, *Philips Tech. Rev.* 27 (1966) 87-91.
- [79] R.N. Tait, T. Smy, M.J. Brett, Modelling and characterization of columnar growth in evaporated films, *Thin Solid Films*. 226 (1993) 196-201. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(93\)90378-3](https://doi.org/10.1016/0040-6090(93)90378-3).
- [80] K. Robbie, M.J. Brett, Sculptured thin films and glancing angle deposition: Growth mechanics and applications, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film*. 15 (1997) 1460-1465. <https://doi.org/10.1116/1.580562>.
- [81] X. Xu, M. Arab Pour Yazdi, J.B. Sanchez, A. Billard, F. Berger, N. Martin, Exploiting the dodecane and ozone sensing capabilities of nanostructured tungsten oxide films, *Sensors Actuators, B Chem.* 266 (2018) 773-783. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.03.190>.
- [82] S.R. Kennedy, M.J. Brett, O. Toader, S. John, Fabrication of Tetragonal Square Spiral Photonic Crystals, *Nano Lett.* 2 (2002) 59-62. <https://doi.org/10.1021/nl015635q>.
- [83] M. Suzuki, Practical applications of thin films nanostructured by shadowing growth, *J. Nanophotonics*. 7 (2013) 073598. <https://doi.org/10.1117/1.jnp.7.073598>.
- [84] Y.-P. ZHAO, D.-X. YE, P.-I. WANG, G.-C. WANG, T.-M. LU, FABRICATION OF Si NANOCOLUMNS AND Si SQUARE SPIRALS ON SELF-ASSEMBLED MONOLAYER COLLOID SUBSTRATES, *Int. J. Nanosci.* 01 (2002) 87-97. <https://doi.org/10.1142/s0219581x02000073>.
- [85] P. Stempflé, A. Besnard, N. Martin, A. Domatti, J. Takadom, Accurate control of friction with nanosculptured thin coatings: Application to gripping in microscale assembly, *Tribol. Int.* 59 (2013) 67-78. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2012.05.026>.

- [86] Y.G. Yang, D.D. Mass, H.N.G. Wadley, Porosity control in zig-zag vapor-deposited films, *Thin Solid Films*. 471 (2005) 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.02.034>.
- [87] A. Ferreira, J. Borges, C. Lopes, N. Martin, S. Lanceros-Mendez, F. Vaz, Piezoresistive response of nano-architected TixCuy thin films for sensor applications, *Sensors Actuators, A Phys.* 247 (2016) 105-114. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2016.05.033>.
- [88] R. Álvarez, L. González-García, P. Romero-Gómez, V. Rico, J. Cotrino, A.R. Gonzalez-Elipe, A. Palmero, Theoretical and experimental characterization of TiO<sub>2</sub> thin films deposited at oblique angles, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 44 (2011) 1-19. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/38/385302>.
- [89] Z. Xie, X. Liu, W. Wang, C. Liu, Z. Li, Z. Zhang, Fabrication of TiN nanostructure as a hydrogen peroxide sensor by oblique angle deposition, *Nanoscale Res. Lett.* 9 (2014) 1-5. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-105>.
- [90] S.K. Sharma, D.Y. Kim, Abnormal residual stress in nanostructured al thin films grown on Ti/glass substrates, *Curr. Appl. Phys.* 13 (2013) 1874-1879. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2013.07.022>.
- [91] R. Messier, V.C. Venugopal, P.D. Sunal, Origin and evolution of sculptured thin films, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 18 (2000) 1538-1545. <https://doi.org/10.1116/1.582381>.
- [92] Y.-J. Jen, C.-F. Lin, Anisotropic optical thin films finely sculptured by substrate sweep technology, *Opt. Express.* 16 (2008) 5372. <https://doi.org/10.1364/oe.16.005372>.
- [93] L. González-García, J. Parra-Barranco, J.R. Sánchez-Valencia, A. Barranco, A. Borrás, A.R. González-Elipe, M.C. García-Gutiérrez, J.J. Hernández, D.R. Rueda, T.A. Ezquerro, Correlation lengths, porosity and water adsorption in TiO<sub>2</sub> thin films prepared by glancing angle deposition, *Nanotechnology.* 23 (2012). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/20/205701>.
- [94] L. González-García, I. González-Valls, M. Lira-Cantu, A. Barranco, A.R. González-Elipe, Aligned TiO<sub>2</sub> nanocolumnar layers prepared by PVD-GLAD for transparent dye sensitized solar cells, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3426-3435. <https://doi.org/10.1039/c0ee00489h>.



- [95] M.A. Summers, K. Tabunshchik, A. Kovalenko, M.J. Brett, Fabrication of 2D-3D photonic crystal heterostructures by glancing angle deposition, *Photonics Nanostructures - Fundam. Appl.* 7 (2009) 76-84.  
<https://doi.org/10.1016/j.photonics.2008.12.001>.
- [96] A.G. Dirks, H.J. Leamy, Columnar microstructure in vapor-deposited thin films, *Thin Solid Films.* 47 (1977) 219-233. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(77\)90037-2](https://doi.org/10.1016/0040-6090(77)90037-2).
- [97] H. Zhu, W. Cao, G.K. Larsen, R. Toole, Y. Zhao, Tilting angle of nanocolumnar films fabricated by oblique angle deposition, *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.* 30 (2012) 030606.  
<https://doi.org/10.1116/1.4710999>.
- [98] B. Tanto, G. Ten Eyck, T.M. Lu, A model for column angle evolution during oblique angle deposition, *J. Appl. Phys.* 108 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3465296>.
- [99] R. Alvarez, C. Lopez-Santos, J. Parra-Barranco, V. Rico, A. Barranco, J. Cotrino, A.R. Gonzalez-Elipe, A. Palmero, Nanocolumnar growth of thin films deposited at oblique angles: Beyond the tangent rule, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* 32 (2014). <https://doi.org/10.1116/1.4882877>.
- [100] A. Besnard, N. Martin, L. Carpentier, Three-dimensional growth simulation: A study of substrate oriented films, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 12 (2010).  
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/12/1/012011>.
- [101] S. Lichter, J. Chen, Model for columnar microstructure of thin solid films, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 1396-1399. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.1396>.
- [102] P. Meakin, Ballistic deposition onto inclined surfaces, *Phys. Rev. A.* 38 (1988) 994-1004. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.994>.
- [103] I. Hodgkinson, Q. hong Wu, J. Hazel, Empirical equations for the principal refractive indices and column angle of obliquely deposited films of tantalum oxide, titanium oxide, and zirconium oxide, *Appl. Opt.* 37 (1998) 2653.  
<https://doi.org/10.1364/ao.37.002653>.
- [104] van Sanden, R. Severens, J. Bastiaanssen, D. Schram, J. Bastiaanssen, High-quality a-Si:H growth at high rate using an expanding thermal plasma, *Surf. Coatings Technol.*

- 97 (1997) 719-722. <https://doi.org/10.1016/S0257-8972>.
- [105] J.M. LaForge, M.T. Taschuk, M.J. Brett, Glancing angle deposition of crystalline zinc oxide nanorods, *Thin Solid Films*. 519 (2011) 3530-3537.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.241>.
- [106] C. Khare, C. Patzig, J.W. Gerlach, B. Rauschenbach, B. Fuhrmann, Influence of substrate temperature on glancing angle deposited Ag nanorods, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film*. 28 (2010) 1002-1009. <https://doi.org/10.1116/1.3447231>.
- [107] S. Liedtke, C. Grüner, J.W. Gerlach, B. Rauschenbach, Comparative study of sculptured metallic thin films deposited by oblique angle deposition at different temperatures, *Beilstein J. Nanotechnol.* 9 (2018) 954-962.  
<https://doi.org/10.3762/bjnano.9.89>.
- [108] 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, Univ. Poitiers. 6 (2010) 18-19.
- [109] A. Singh, A. Sharma, M. Tomar, V. Gupta, Tunable nanostructured columnar growth of SnO<sub>2</sub> for efficient detection of CO gas, *Nanotechnology*. 29 (2018).  
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa9bc0>.
- [110] J.Q. Xi, M.F. Schubert, J.K. Kim, E.F. Schubert, M. Chen, S.Y. Lin, W. Liu, J.A. Smart, Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection, *Nat. Photonics*. 1 (2007) 176-179.  
<https://doi.org/10.1038/nphoton.2007.26>.
- [111] J. Parra-Barranco, M. Oliva-Ramirez, L. Gonzalez-Garcia, M. Alcaire, M. Macias-Montero, A. Borrás, F. Frutos, A.R. Gonzalez-Elipé, A. Barranco, Bending induced self-organized switchable gratings on polymeric substrates, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2014) 11924-11931. <https://doi.org/10.1021/am5037687>.
- [112] S.R. Kennedy, M.J. Brett, Porous broadband antireflection coating by glancing angle deposition, *Appl. Opt.* 42 (2003) 4573. <https://doi.org/10.1364/ao.42.004573>.
- [113] H.Y. Yang, M.F. Lee, C.H. Huang, Y.S. Lo, Y.J. Chen, M.S. Wong, Glancing angle deposited titania films for dye-sensitized solar cells, *Thin Solid Films*. 518 (2009)

*Références bibliographiques du chapitre I*

1590-1594. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.09.026>.

[114] P.W. Chi, C.W. Su, D.H. Wei, Control of hydrophobic surface and wetting states in ultra-flat ZnO films by GLAD method, *Appl. Surf. Sci.* 404 (2017) 380-387.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.266>.

[115] U. Allenstein, E.I. Wisotzki, C. Gräfe, J.H. Clement, Y. Liu, J. Schroers, S. G. Mayr, Binary Fe-Pd submicron structures fabricated through glancing angle deposition (GLAD) for bioapplications, *Mater. Des.* 131 (2017) 366-374.

<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.06.032>.



---

## **Chapitre II**

---

### **Techniques de caractérisation**

## II. Techniques de caractérisation

Ce chapitre est dédié à la présentation des conditions de dépôts et aux descriptions des dispositifs expérimentaux de caractérisation physico-chimique des films minces utilisées dans cette étude. Dans un premier temps, les différentes conditions d'élaboration de films minces sont présentées. Ensuite, les techniques d'analyse employées dans ce travail seront abordées : la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM), la diffraction des rayons X (DRX), la mesure de la résistivité électrique (méthode 4 pointes de Van der Pauw) et enfin une description de la méthode de la goutte posée pour évaluer la mouillabilité et l'énergie de surface des couches minces.

### II.1 Préparation des substrats

La préparation de la surface du substrat avant le dépôt joue un rôle fondamental lors de la croissance des films minces. La propreté de cette surface assure l'adhérence entre la couche à déposer et le substrat utilisé. Dans le cas de cette étude, des substrats de silicium Si (001) poli une face, de taille rectangulaire (2.5 cm x 1cm) ont été utilisés. Après le clivage, les substrats sont nettoyés afin d'enlever toutes les saletés qui pourraient être présentes à leur surface afin d'obtenir des couches minces de qualité avec une bonne adhérence. Différents types de nettoyages (nettoyage chimique, ionique, etc.) peuvent être utilisés suivant le niveau de saleté à la surface du substrat. Les substrats utilisés dans ce travail ne subissent aucun traitement particulier hormis le dépoussiérage au jet d'azote gazeux avant de les introduire dans l'enceinte de dépôt. Il a été fait ce choix afin de garder la couche native d'oxyde SiO<sub>x</sub>, qui étant amorphe, n'induit pas de croissance préférentielle (absence de « template effect »).

### II.2 Dépôt des films minces de TiN, ZrN, HfN et TiAlN

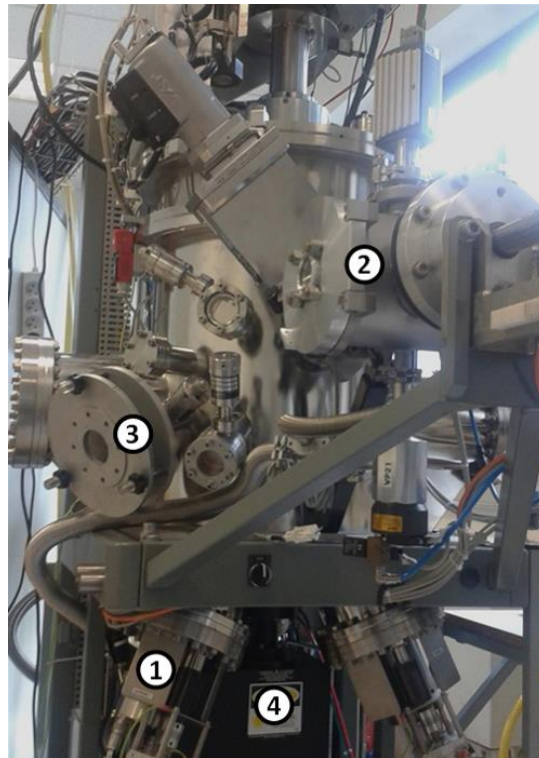
Comme mentionné dans le chapitre précédent, les couches minces de TiN, ZrN, HfN et TiAlN ont été déposées par pulvérisation magnétron réactive. Les films minces de TiN ont été déposés à RT, 300°C et 500°C, et les revêtements de ZrN, HfN et TiAlN à 300°C. Avant chaque dépôt, les cibles ont subi un nettoyage ionique (pré-pulvérisation de la cible) pendant cinq minutes afin d'enlever les couches superficielles contaminées lors du précédent dépôt ainsi que les oxydes formés lors de l'ouverture de l'enceinte. Les épaisseurs des couches, les durées de dépôt et les vitesses de dépôt sont présentées dans le [tableau II.1](#). Il s'agit de couches épaisses (épaisseur visée de 1 µm) déposées sur des substrats en Si (001) inclinés selon différents angles d'inclinaison  $\alpha=5^\circ, 35^\circ, 65^\circ, 75^\circ$  et  $85^\circ$  par rapport à la normale à la surface du matériau cible

(voir [figure I.14b](#) chapitre I configurations géométriques des porte-substrats) pour la caractérisation morphologique et microstructurale.

| Matériau     | $\alpha$ (°) | Épaisseur (nm) | Durée de dépôt (min) | Vitesse de dépôt (nm/s) |
|--------------|--------------|----------------|----------------------|-------------------------|
| <b>TiN</b>   | 5            | 1190±10        | 128                  | 0.155                   |
|              | 35           | 1450±10        | 153                  | 0.158                   |
|              | 65           | 1200±10        |                      | 0.130                   |
|              | 75           | 1000±10        |                      | 0.109                   |
|              | 85           | 907±10         |                      | 0.099                   |
| <b>ZrN</b>   | 5            | 1170±10        | 67                   | 0.293                   |
|              | 35           | 1600±10        | 90                   | 0.296                   |
|              | 65           | 1300±10        |                      | 0.241                   |
|              | 75           | 1110±10        |                      | 0.206                   |
|              | 85           | 800±10         |                      | 0.148                   |
| <b>HfN</b>   | 5            | 850±10         | 48                   | 0.296                   |
|              | 35           | 1070±10        | 67                   | 0.268                   |
|              | 65           | 1050±10        |                      | 0.263                   |
|              | 75           | 950±10         |                      | 0.238                   |
|              | 85           | 650±10         |                      | 0.163                   |
| <b>TiAlN</b> | 5            | 868±10         | 128                  | 0.113                   |
|              | 35           | 1150±10        | 163                  | 0.117                   |
|              | 65           | 930±10         |                      | 0.095                   |
|              | 75           | 755±10         |                      | 0.077                   |
|              | 85           | 730±10         |                      | 0.075                   |

**Tableau II.1** Dépôts des films de TiN, ZrN, HfN et TiAlN : épaisseur, durée et vitesse de dépôt.

Ces échantillons ont été réalisés dans le bâti PUMA qui a été présenté au chapitre I ([figure I.14a](#)). Une photo de la vue externe de ce bâti est exposée sur la [figure II.1](#)



**Figure II.1** Photographie de l'enceinte de dépôt PUMA : 1) cathode magnétron, 2) sas d'introduction des échantillons, 3) port pour le montage de la mesure de réflectivité différentielle de surface, 4) dispositif optique de mesure de courbure du substrat (kSA-MOSS).

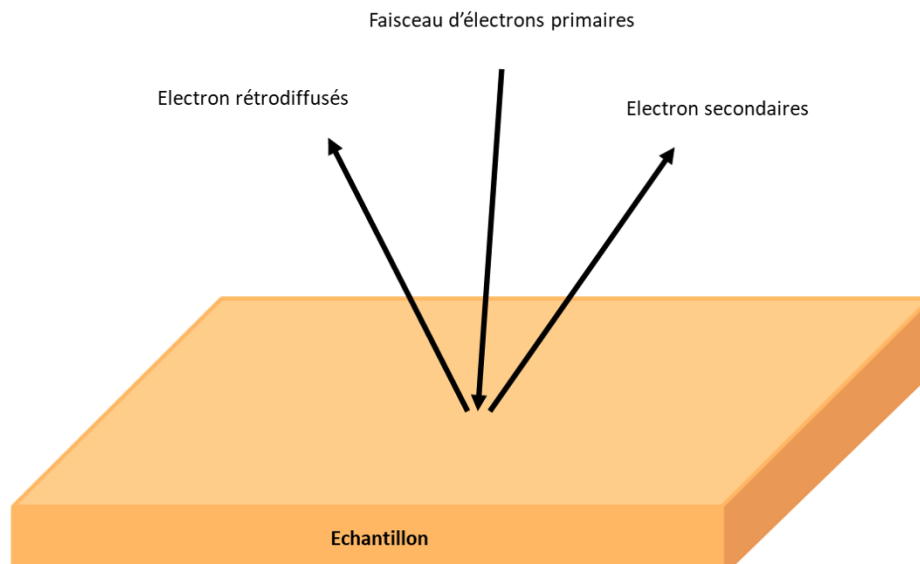
Pour les dépôts des films de TiN, ZrN, HfN et TiAlN des cibles Ti, Zr, Hf et TiAl ont été utilisées. Ces cibles sont des disques de 75mm de diamètre, situées à une distance de 18cm du porte-substrat dans une configuration confocale, et faisant un angle de  $25^\circ$  par rapport à l'axe vertical de la chambre. Ti, Zr et Hf sont des disques métalliques en titane (pureté 99.995%), en zirconium (pureté 99.92%) et en hafnium (pureté 99.9%). Pour réaliser les dépôts de l'alliage ternaire TiAlN, le choix s'est porté sur l'utilisation d'une cible du composé TiAl (pureté 99.6%) de stœchiométrie en aluminium égale à 50 at.%. En effet, des essais préliminaires par co-pulvérisation des cibles Ti et Al n'ont pas permis de stabiliser la phase cubique TiAlN (c-TiAlN). La pulvérisation de ces cibles a été effectuée à puissance constante (300 W) dans une décharge plasma Ar+N<sub>2</sub>, les gaz étant introduits dans la chambre par des régulateurs de débit massique séparés. Il faut ici noter que l'azote gazeux est introduit à proximité du substrat, grâce à un anneau de gaz dédié, alors que l'argon est introduit au niveau des cibles. La pression de travail ( $\sim 0.3$  Pa) était similaire pour tous les dépôts, mais des rapports de flux Ar/N<sub>2</sub> différents ont été utilisés : 16 sccm (Ar) et 0.3 sccm (N<sub>2</sub>) pour TiN, 18 sccm (Ar) et 0.6 sccm (N<sub>2</sub>) pour ZrN et HfN, et 42 sccm (Ar) et 6 sccm (N<sub>2</sub>) pour TiAlN. Le flux N<sub>2</sub> a été optimisé pour obtenir des films avec une teneur en azote proche de la stœchiométrie Me : N de 1 : 1, tout en



fonctionnant en mode cible métallique. Les substrats étaient stationnaires pendant le dépôt et maintenus à des potentiels flottants de  $\sim -12$ ,  $0$ ,  $\sim -9$  et  $\sim -10$ V pour les films de TiN, ZrN, HfN et TiAlN respectivement. Pour minimiser l'effet de l'épaisseur du film sur le développement des colonnes, le temps de dépôt a été ajusté pour chaque matériau afin d'obtenir des films d'épaisseur similaire ( $\sim 1\mu\text{m}$ ) à différents angle incidence  $\alpha$ . Des ajustements entre 128 et 153, 67 et 90, 48 et 67, 128 et 163 minutes (voir le [tableau II.1](#)) ont été utilisés pour TiN, ZrN, HfN et TiAlN respectivement. Une étude préalable, réalisée sur des échantillons de référence de faible épaisseur (30-50 nm) déposés sur des substrats placés à l'horizontale (donc faisant un angle de  $25^\circ$  par rapport à la cible), a permis de déterminer la densité et épaisseur (donc la vitesse de dépôts) à partir de mesures XRR.

### II.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) en anglais est une technique qui permet d'observer sous vide ( $10^{-4}$  et  $10^{-5}$  Pa) la morphologie (cross-section et vue plane) d'un échantillon. Cette technique repose essentiellement sur la détection des électrons secondaires et rétrodiffusés ([figure II.2](#)) qui émergent à la surface d'un échantillon sous l'impact d'un faisceau très fin des électrons primaires qui balaye la surface de l'échantillon observée et permet d'obtenir des images en haute résolution [1].



**Figure II.2** Schéma simplifié des interactions électron-matière servant à l'obtention d'images MEB.

**Les électrons secondaires** sont des électrons de faible énergie (0-50eV), émis par l'interaction entre les électrons primaires et l'échantillon. Ils sont amplifiés puis détectés et transformés en

signal électrique. Ce processus est réalisé point par point pendant une période de temps de balayage. La transformation de ces électrons en signal électrique, donne des informations sur la topographie de l'échantillon et permet d'obtenir une image en relief. **Les électrons rétrodiffusés** de leurs côtés sont des électrons de forte énergie ( $\sim 30\text{keV}$ ), qui résultent de l'interaction du faisceau des électrons primaires avec l'échantillon. Ils sont très sensibles au numéro atomique des atomes, et les atomes lourds ont un rendement de rétrodiffusion plus élevé. De ce fait, ils permettent d'obtenir des images avec un contraste chimique.

Lors du mécanisme d'interaction, des photons X sont également émis, ce sont des radiations caractéristiques émises par les atomes constituant l'échantillon. Le spectre énergétique des photons est constitué généralement d'un spectre continu et d'un spectre de raies qui caractérise les éléments de l'échantillon placé sous le faisceau. L'énergie d'un photon détectée au voisinage de la zone de l'impact, est proportionnelle au signal enregistré par le système de détection. Comme les électrons rétrodiffusés, les photons X permettent d'obtenir également certaines informations sur la composition chimique de l'échantillon.

La morphologie des revêtements utilisés dans cette étude a été observée par microscopie électronique à balayage à l'aide d'un canon à émission de champ JEOL 7001F-TTLS (JEOL Ltd., Tokyo, Japon) fonctionnant à 30kV. Les images en coupe transverse et en vue plane, l'épaisseur des films et l'angle d'inclinaison des colonnes ont ainsi été déterminés. La vitesse de dépôt a été calculée à partir de l'épaisseur du film et la durée de dépôt.

#### **II.4 Microanalyses chimiques EDS et WDS**

Les techniques d'analyse chimique de spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) et spectroscopie à dispersion de longueur d'onde (WDS) sont des techniques de caractérisations de surface, utilisées pour déterminer la composition chimique des films. Elles sont basées sur l'interaction rayonnement/matière et nécessitent une source d'électrons générés par un canon à électrons. Ces techniques permettent de faire des analyses chimiques qualitatives et quantitatives selon l'énergie du faisceau d'électrons incident et le type du matériau à caractériser. La différence entre l'EDS et la WDS résulte du type de détecteurs utilisés, l'un fonctionnant en dispersion d'énergie et l'autre en dispersion de longueur d'onde. La technique WDS est particulièrement adaptée à la détection et la quantification des éléments légers (N, O, ...). Dans le cas de TiN et TiAlN, une procédure spécifique a été mise en œuvre pour traiter le recouvrement des raies  $\text{Ti}_{L\alpha}$  et  $\text{N}_{K\alpha}$ , à partir d'un échantillon standard de  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ . Le taux d'oxygène dans les films minces OAD de TiN, ZrN, HfN et TiAlN a été estimé à l'aide d'un

détecteur WDS couplé à un microscope électronique à balayage JEOL 7001F-TTLS (JEOL Ltd., Tokyo, Japon) opérant à 10 kV. Un courant de 10 nA a été utilisé afin d'optimiser le signal recueilli.

## II.5 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est une méthode de microscopie à champ proche permettant d'observer la morphologie des surfaces. Elle repose sur l'interaction pointe-surface et est donc sensible à divers types de force (attractives, répulsives) s'exerçant à plus ou moins courte distance. La surface de l'échantillon est balayée grâce à une pointe très fine positionnée à l'extrémité d'un levier fixé sur un tube piézoélectrique qui s'étend ou se rétracte afin de conserver le contact avec la surface à analyser (figure II.3).

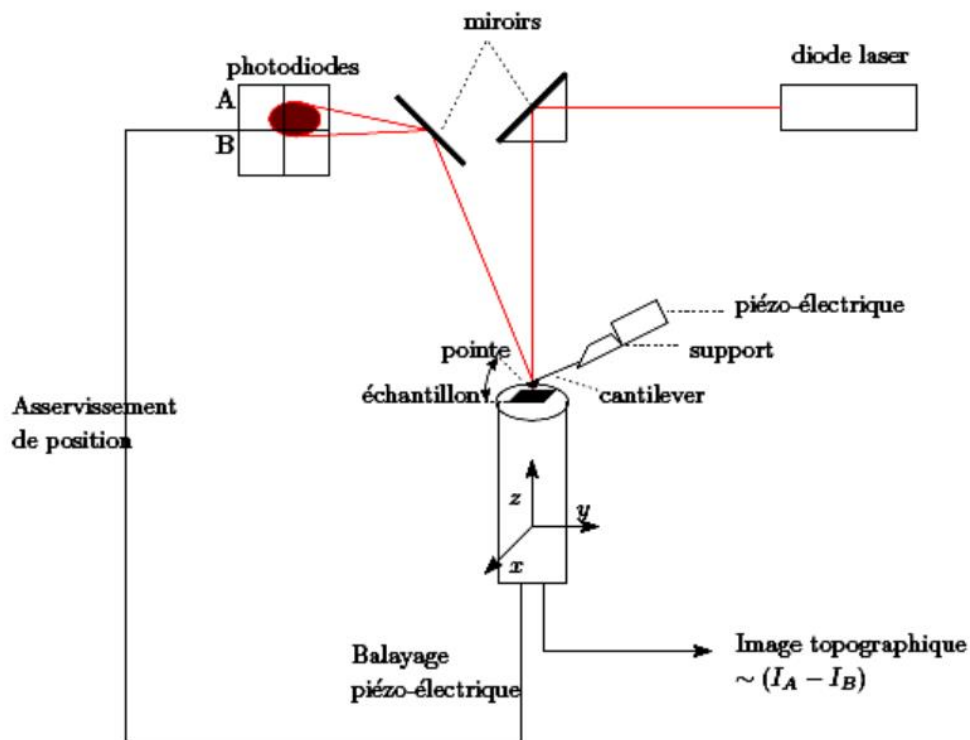


Figure II.3 Principe de mesure par microscopie à force atomique [2].

Le profil topographique de la surface des films OAD a été imagé par l'AFM en mode tapping, à l'atmosphère ambiante. La direction du balayage a été optimisée par rapport à l'orientation des colonnes afin de minimiser les artefacts de la pointe (de forme pyramide tronquée ou Berkovich).

## II.6 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique classique de caractérisation de la structure cristalline et d'identification de phase des matériaux. Elle est basée sur l'interaction rayonnement/matière afin de remonter à la structure cristallographique des matériaux. Lorsqu'un rayonnement incident de longueur d'onde fixée interagit avec de la matière cristallisée, les interférences des rayons X diffusés par les atomes, sont engendrées par l'arrangement périodique du cristal, et cet arrangement périodique, donne naissance à des interférences constructives et destructives. Les interférences des rayons X diffusés forment le phénomène de diffraction. Lorsqu'un faisceau incident de rayon X est orienté judicieusement par rapport à un échantillon étudié, le détecteur des rayons X peut capter le signal diffracté par une famille de plans (hkl) cristallins de l'échantillon, tout en respectant les conditions de Bragg [3]:

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda \quad \text{II. 1}$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement incident,  $\theta$  l'angle incident,  $d_{hkl}$  la distance interréticulaire entre les plans de la famille hkl et  $n$  l'ordre de diffraction (nombre entier).

Le signal capté par le détecteur, permet d'enregistrer un diffractogramme ou un spectre  $I=f(\theta)$ , que l'on dépouille par la suite pour déterminer les différentes phases en présence.

La structure cristalline et l'identification de phase des films ont été étudiées par DRX en utilisant un diffractomètre quatre-cercle Seifert Space DRX TS-4 (GE Inspection Technologies GmbH, Arhensburg, Allemagne) [figure II.4](#) fonctionnant en configuration Bragg-Brentano  $\theta/2\theta$  à 30 kV et 30 mA en utilisant une longueur d'onde Cu  $K\alpha$  (1.5418 Å).

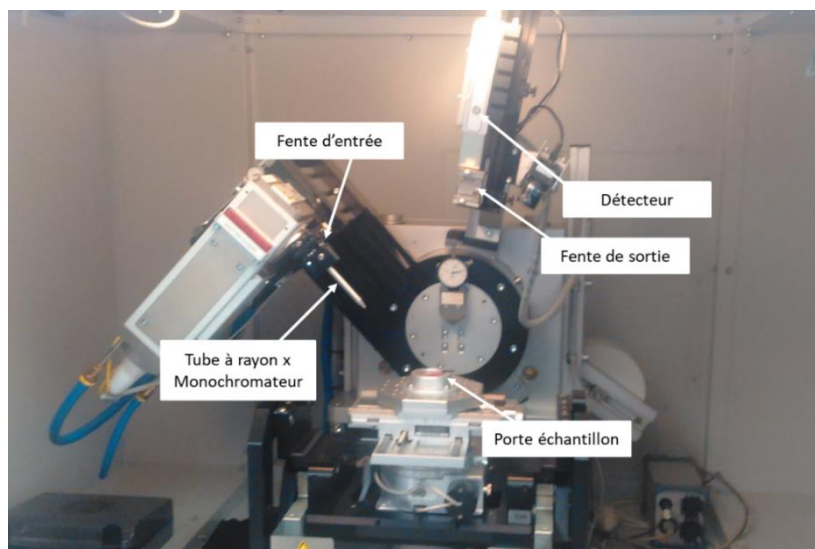


Figure II.4 Photographie du diffractomètre quatre-cercle Seifert Space DRX TS-4.

Les diffractogrammes DRX ont été mesurés sur une plage angulaire  $\theta/2\theta$ , de  $30^\circ$  à  $65^\circ$ . Cette plage couvre les principales lignes de diffraction des films minces de TiN, ZrN, HfN et TiAlN, à savoir (111), (200) et (220), tout en évitant la réflexion intense de Bragg (004) sur le substrat monocristallin de Si à  $2\theta=69.13^\circ$ .

Les figures de pôles DRX ont été également réalisées avec ce diffractomètre. Les figures de pôles ont été acquises pour les réflexions {111}, {200} et {220} et un ensemble d'angles  $(\psi, \phi)$  afin de déterminer la texture de ces films minces, où  $\psi$  est l'angle entre la normale à la surface de l'échantillon et la normale à un plan (hkl) donné et  $\phi$  est l'angle azimutal. En pratique, les figures de pôles sont représentées par une cartographie de l'intensité mesurée en coordonnées polaires. Un exemple de projection stéréographique selon la direction [111] est montré sur la [figure II.5](#). La projection stéréographique de la [figure II.5a](#) présente quatre anneaux de diffraction théorique, deux situés à  $\psi=70^\circ$  et  $54^\circ$  respectivement pour les réflexions {111} et {200}, et les deux autres à  $\psi=35^\circ$  et  $90^\circ$  pour les réflexions {220}. Cela veut dire que les grains d'un échantillon présentant une telle texture sont arrangés d'une manière aléatoire et  $\phi$  peut prendre des valeurs quelconques comprises entre 0 et  $360^\circ$ . Les échantillons présentant une texture identique à celle de la [figure II.5a](#) développent une texture de fibre. La [figure II.5b](#) présente quatre maxima pour les réflexions {111}, un situé à  $\psi=0^\circ$  pour  $\phi=0^\circ$  et les trois autres situés à  $\psi=70^\circ$  pour  $\phi=60, 180$  et  $300^\circ$ . Elle expose trois maxima pour les réflexions {200}, situés à  $\psi=54^\circ$ , pour  $\phi=0, 120$  et  $240^\circ$ . Elle montre également neuf maxima pour les réflexions {220}, trois situés à  $\psi=35^\circ$ , pour  $\phi=60, 180$  et  $300^\circ$  et les six autres situés à  $\psi=90^\circ$  pour  $\phi=30, 90, 150, 210, 270$  et  $330^\circ$ . Un résumé des valeurs de  $\psi$  et  $\phi$  pour la [figure II.5b](#) est reporté dans le [tableau II.2](#). Enfin, les échantillons présentant une texture similaire à la [figure II.5b](#) développent une *texture biaxiale* avec une symétrie d'ordre trois dans le plan de croissance, ce qui est la caractéristique d'un cristal cubique orienté selon la direction [111].

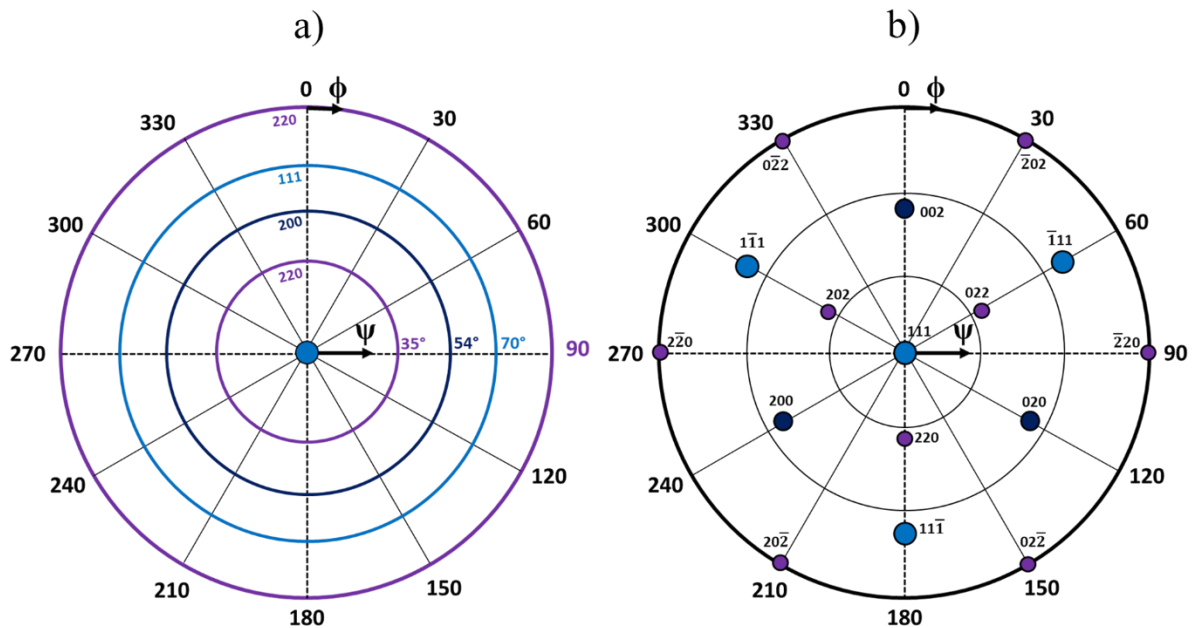


Figure II.5 Projection stéréographique du réseau cubique à faces centrées selon la direction [111], en a) texture de fibre et en b) texture pour un monocristal.

| Réflexions | $\psi$ (°) | $\phi$ (°)                   |
|------------|------------|------------------------------|
| {111}      | 0          | 0                            |
|            | 70         | 60, 180 et 300               |
| {200}      | 54         | 0, 120 et 240                |
| {220}      | 35         | 60, 180 et 300               |
|            | 90         | 30, 90, 150, 210, 270 et 330 |

Tableau II.2 Valeurs théoriques de  $\psi$  et de  $\phi$  pour un réseau cubique à faces centrées orienté selon la direction [111].

### II.7 Méthode 4 pointes de Van der Pauw

La méthode quatre pointes de Van der Pauw est une technique expérimentale utilisée couramment pour mesurer la résistivité électrique et le coefficient de Hall d'une couche mince. Elle permet de mesurer avec précision les propriétés d'une couche mince de forme quelconque, lorsque les électrodes (quatre pointes) sont placées à proximité des bords de la couche à caractériser [4]. Dans le cadre de ce travail, des échantillons de forme rectangulaire ont été utilisés (voir figure II.6).

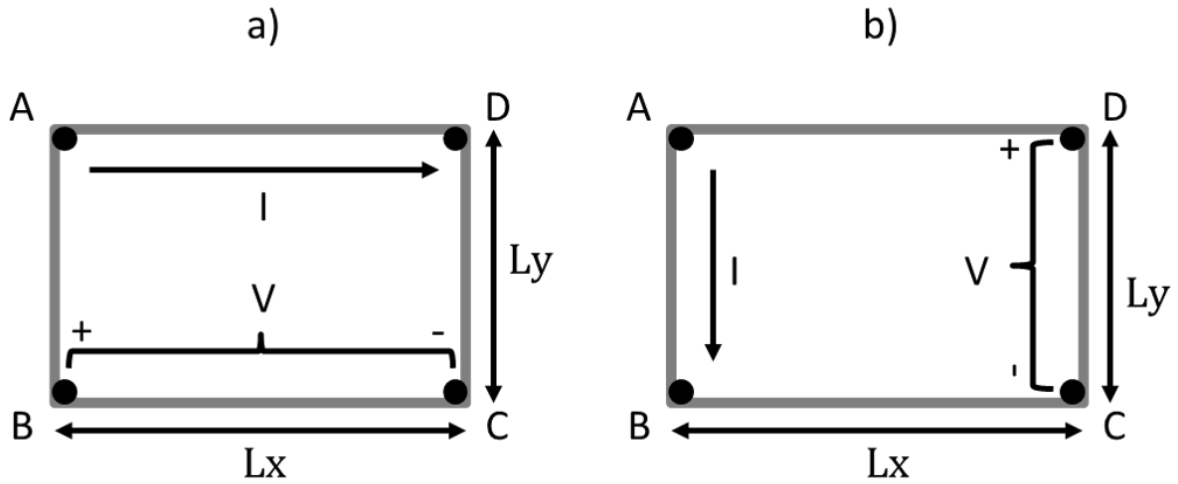


Figure II.6 Principe de la méthode quatre points de Van der Paw, en a) le courant est perpendiculaire à la direction du flux incident de particules et en b) le courant est parallèle à la direction flux incident de particules [5].

Considérons que les points de contacts A, B, C, D sont placés sur les coins d'un échantillon rectangulaire de dimensions  $L_x \times L_y$  (figure II.6), de sorte que toutes les conditions de Van der Paw soient respectées. On injecte dans un premier temps un courant  $I_{AD}$  entre les points A et D et on mesure une tension  $V_{BC}$  entre les points B et C (figure II.6a). Dans un second temps, on injecte un courant  $I_{AB}$  entre les points A et B et on mesure cette fois-ci une tension  $V_{DC}$  entre les points D et C, comme illustré la figure II.6b. Les résistances électriques  $R_{AD,BC}$  et  $R_{AB,DC}$  sont calculées à l'aide de la loi d'ohm (le rapport  $V/I$ ), pour chaque configuration de mesures :

$$R_{AD,BC} = \frac{V_{BC}}{I_{AD}} \text{ et } R_{AB,DC} = \frac{V_{DC}}{I_{AB}} \quad \text{II. 2}$$

La résistivité électrique  $\rho$  de l'échantillon étudié, est alors la solution de l'équation de Van der Paw (théorème de Van der Paw) [4]:

$$\exp\left(-\pi \frac{R_{AD,BC} \cdot d}{\rho}\right) + \exp\left(\frac{R_{AB,DC} \cdot d}{\rho}\right) = 1 \quad \text{II. 3}$$

avec  $d$  l'épaisseur de l'échantillon. Pour faciliter la résolution de cette équation (II.3) Van der Paw a proposé d'exprimer la résistivité électrique  $\rho$  de l'échantillon sous la forme suivante :

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{(R_{AD,BC} + R_{AB,DC})}{2} f\left(\frac{R_{AD,BC}}{R_{AB,DC}}\right) \quad \text{II. 4}$$

où  $f$  est une facteur de forme obtenu par l'équation ci-dessous :

$$\cosh\left(\frac{R_{AD,BC} - R_{AB,DC}}{R_{AD,BC} + R_{AB,DC}} \frac{\ln 2}{f}\right) = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\ln 2}{f}\right) \quad \text{II. 5}$$

À l'aide de l'équation II.4, on peut déduire l'expression de la résistance de plaque équivalente  $R_{eq}$  de l'échantillon et exprimer  $\rho$  en fonction de celle-ci :

$$\rho = R_{eq} \cdot d \quad \text{II. 6}$$

Cette méthode a été utilisée pour mesurer la résistivité électrique des couches minces utilisées dans cette étude, à température ambiante et à l'air libre. La valeur moyenne de la résistivité électrique de ces couches minces est reportée au chapitre IV de ce travail.

## II.8 Méthode de la goutte posée

La méthode de la goutte posée est une technique qui permet de mesurer la mouillabilité et l'énergie de surface d'un matériau à l'aide d'un angle tangentiel  $\theta$  formé à l'interface solide-liquide-air lors d'un dépôt d'une goutte liquide sur une surface solide (voir figure II.7). Cet angle de contact  $\theta$  appelé communément angle de Young ou angle de contact statique, est mesuré principalement à partir d'un appareil optique.

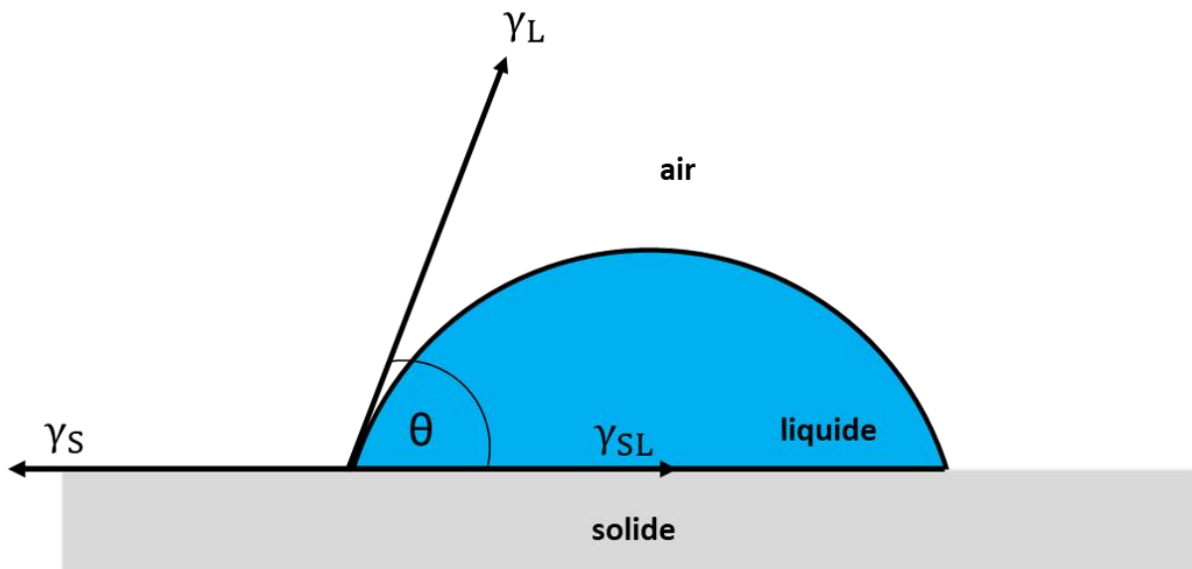


Figure II.7 Représentation de l'angle de contact  $\theta$  formé par une goutte liquide déposée sur un solide.

Il résulte d'un équilibre mécanique entre l'énergie de surface du liquide ( $\gamma_L$ ), l'énergie de surface du solide ( $\gamma_S$ ) et l'énergie interfaciale liquide-solide ( $\gamma_{SL}$ ) et s'exprime généralement via la relation de Young-Dupré :

$$\gamma_S = \gamma_L \cdot \cos\theta + \gamma_{SL} \quad \text{II. 7}$$

La notion de mouillabilité a été décrite pour la première fois par Thomas Young en 1805 [6]. En effet, la mouillabilité est l'étude du comportement d'un liquide qui est en contact avec une surface solide. Selon la valeur de l'angle de contact, plusieurs scénarios sont possibles :



- 1- Si  $\theta = 0^\circ$ , la goutte liquide s'étale complètement sur la surface du solide et on dit que la surface est totalement mouillée.
- 2- Si  $\theta < 90^\circ$ , la goutte s'étale un peu, dans ce cas, on parle de surface mouillante ou hydrophile.
- 3- Si  $\theta > 90^\circ$ , le mouillage est partiel et on dit que la surface est hydrophobe.
- 4- Si  $\theta = 180^\circ$ , la goutte ne s'étale pas, elle reste sous forme d'une sphère à la surface du solide et on dit que la mouillabilité est nulle et la surface est superhydrophobe.

Les surfaces hydrophobes et hydrophiles peuvent être obtenues en utilisant des matériaux solides de faible et de forte énergie de surface respectivement.

La mouillabilité et l'énergie de surface libre des films TiN, ZrN, HfN et TiAlN déposés à  $\alpha=5^\circ$  et  $85^\circ$  ont été déterminées à partir de mesures de l'angle de contact  $\theta$  avec de l'eau distillée, du diiodo-méthane et de l'éthylène glycol comme liquides de mouillage avec différentes composantes polaires ( $\gamma_L^p$ ) et dispersives ( $\gamma_L^d$ ), voir le [tableau II.2](#) en utilisant un goniomètre Krüss DSA25 (Krüss DSA25, Hamburg, Germany) [figure II.8](#).

| Liquides        | $\gamma_L$ (mJ/m <sup>2</sup> ) | $\gamma_L^d$ (mJ/m <sup>2</sup> ) | $\gamma_L^p$ (mJ/m <sup>2</sup> ) |
|-----------------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Eau             | 72.8                            | 21.8                              | 51                                |
| Diiodo-méthane  | 50.8                            | 50.8                              | 0                                 |
| Ethylène glycol | 48                              | 29                                | 19                                |

[Tableau II.2](#) Paramètres des liquides de la sonde utilisés pour évaluer l'énergie de surface à partir de l'angle de contact  $\theta$ .

$\gamma_L^p$  et  $\gamma_L^d$  sont les composantes polaire et dispersive de l'énergie libre de surface du liquide  $\gamma_L$  liées par la relation suivante :

$$\gamma_L = \gamma_L^p + \gamma_L^d \quad \text{II. 8}$$



Figure II.8 Photographie du goniomètre Krüss DSA25 [7].

Les angles de contact  $\theta$  ont été obtenus à l'air ambiant en utilisant la méthode de la goutte posée. Le liquide de mouillage a été distribué sur la surface de l'échantillon à caractériser par une seringue micrométrique à l'aide d'une unité de dosage contrôlée par un moteur et l'image de la goutte a été enregistrée par une caméra vidéo. Un volume de 2, 1 et 3  $\mu\text{l}$  a été utilisé pour l'eau, le diiodo-méthane et l'éthylène glycol, respectivement. La valeur moyenne de l'angle de contact (moyenne des angles gauche et droite de chaque goutte) a été calculée à partir de vingt mesures en fonction du temps, prises à trois endroits différents sur la surface de l'échantillon. L'énergie libre de surface de chaque film a été calculée à partir de l'angle de contact en utilisant la théorie d'Owens, Wendt, Rabel et Kaelble (OWRK) [8,9]. Cette théorie consiste à modifier l'équation Young-Dupré pour incorporer les composantes polaires et dispersives de l'énergie libre de surface d'un matériau selon la relation suivante :

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} + 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} \quad \text{II. 9}$$

$\gamma_S^p$  et  $\gamma_S^d$  sont respectivement la partie polaire et dispersive de l'énergie libre de surface  $\gamma_S$  des films caractérisés. Cette énergie libre de surface s'exprime sous la forme suivante :

$$\gamma_S = \gamma_S^p + \gamma_S^d \quad \text{II. 10}$$

La valeur moyenne de l'angle de contact  $\theta$  et l'énergie libre de surface  $\gamma_S$  des films OAD de TiN, ZrN, HfN et TiAlN sont reportées dans le [tableau IV.2](#) et [IV.4](#), respectivement, du Chapitre IV de ce manuscrit.

**Références bibliographiques du chapitre II**

- [1] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, J.R. Michael, N.W.M. Ritchie, J.H.J. Scott, D.C. Joy, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, 1992.  
<https://doi.org/10.1038/129081a0>.
- [2] C. MASTAIL, Modélisation et simulation du dépôt des oxydes à forte permittivité par la technique du Monte–Carlo cinétique, THÈSE Dr. Univ. TOULOUSE. (2010) 41–42.
- [3] W.L. BRAGG, The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal\*\*Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 17, 43–57 (1913). Communicated by Professor Sir J. J. Thomson. Read 11 November 1912., Pergamon Press Ltd, n.d. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-011999-1.50015-8>.
- [4] L.J. Van der Pauw, A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape, Philips Res. Reports. 13 (1958) 1–9.
- [5] O. Bierwagen, R. Pomraenke, S. Eilers, W.T. Masselink, Mobility and carrier density in materials with anisotropic conductivity revealed by van der Pauw measurements, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 70 (2004) 1–6.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.165307>.
- [6] T. Young, An Essay on the Cohesion of Fluids Author(s): Thomas Young Source: Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Vol. 95 (1805), pp. 65-87 Published by:, Philos. Trans. R. Soc. London. 95 (1805) 65–87.
- [7] <https://www.kruss-scientific.com/products/drop-shape/dsa25/drop-shape-analyzer-dsa25/>, (n.d.).
- [8] K.-Y. Law, H. Zhao, Surface Wetting, Springer Int. Publ. Switz. (2016).  
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-25214-8>.
- [9] M.F. Ismail, B. Khorshidi, M. Sadrzadeh, New insights into the impact of nanoscale surface heterogeneity on the wettability of polymeric membranes, J. Memb. Sci. 590 (2019) 117270. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117270>.



---

## **Chapitre III**

---

### **Méthodologies de simulation numérique**

### III. Méthodologies de simulation

L'étude numérique de la croissance de films minces demeure jusqu'à nos jours très complexe du fait que les processus physiques mis en jeu prennent place à différentes échelles de temps et d'espace [1]. On peut distinguer les mécanismes d'adsorption/incorporation des adatoms sur la surface/sous-surface et les éventuels réarrangements atomiques, qui se déroulent sur une échelle spatio-temporelle qui correspond à celle des vibrations du réseau ( $10^{-12/-13}$ s). Ces processus résultent de l'interaction entre la condensation de particules formées en phase vapeur et du substrat.

La croissance fait également intervenir des mécanismes de diffusion/nucléation d'espèces en surface et en volume, des réactions chimiques, etc... Cette échelle de temps dépend de l'énergie d'activation des mécanismes mis en jeu ainsi que de la température du substrat et peut varier de plusieurs ordres de grandeur. Ces mécanismes sont à l'origine de la formation et la croissance de grains. Enfin, on a les mécanismes de migration/diffusion de grains et de joint de grain dont la réalisation s'étend sur plusieurs secondes dans les processus du 3<sup>ième</sup> type.

L'ensemble des mécanismes qui se déroulent durant la croissance se fait donc sur une l'échelle temporelle qui couvre environ 15 ordres de grandeur et une échelle spatiale qui s'étend depuis l'échelle atomique jusqu'à l'échelle mésoscopique, ce qui requiert de développer une approche « multi-échelle » afin de pouvoir mimer le plus fidèlement possible l'expérience.

Les méthodes de simulation atomistique « multi-échelle » offrent, comme nous le verrons plus bas, l'avantage de permettre ce couplage entre différentes échelles de temps et d'espace nécessaires dans le cas de la simulation de la croissance de films minces. Ce couplage est possible grâce aux recouvrements d'échelle qui existe entre les différentes méthodes de simulation numérique de la matière.

En effet, comme nous pouvons le voir dans la [figure III.1](#), les différentes techniques de modélisation de la matière (*ab initio*, dynamique moléculaire, Monte-Carlo, etc...) permettent d'étudier les propriétés des matériaux à des échelles bien spécifiques. En les classant suivant la durée des phénomènes et de la taille du système étudié (voir [figure III.1](#)), on peut voir une « zone de recouvrement » entre les différents domaines de validité attribués à ces méthodes. Ce concept tire donc avantage de ces zones de recouvrement, permettant de ce fait le passage d'un certain nombre d'informations entre elles. Les processus physico-chimiques simulés à une échelle  $n$  viennent nourrir les simulations réalisées à l'échelle  $n+1$  sans perte de précision sur ces dernières. L'approche de simulation multi-échelle combine donc différents modèles afin de couvrir toutes les échelles nécessaires à la description la plus complète possible du système.

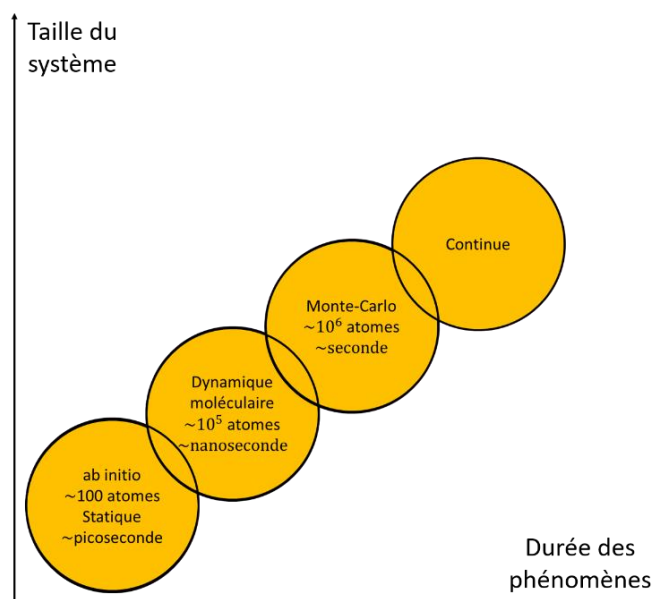


Figure III.1 Hiérarchie des différentes méthodes de simulation.

Dans ce travail, notre objectif est d'apporter des éléments supplémentaires pour une meilleure compréhension de formation/évolution des morphologies de croissance des couches minces obtenues en fonction des différents paramètres de dépôts expérimentaux. Nous nous sommes donc focalisés sur une simulation des deux premiers types de processus cité en début de paragraphe. Notre stratégie multi-échelle combine donc, au travers d'une technique de Monte-Carlo cinétique à échelle de temps continu, des mécanismes réactionnels élémentaires avec de la simulation mésoscopique du procédé de dépôt PVD. Dans un premier temps, les énergies de barrière de diffusion et les énergies d'interaction entre les espèces métalliques et l'azote ont été déterminées par des calculs de DFT/*ab initio* quand elles n'étaient pas disponibles dans la littérature. Dans un second temps, ces informations ont été implémentées dans un code kMC dédié à la simulation de la croissance de films minces de nitrures de métaux de transition déposés par PVD. Enfin, les résultats des simulations ont été confrontés aux résultats de caractérisations expérimentales de ces films minces.

Dans les paragraphes qui suivent, nous allons brièvement décrire les différentes méthodes de simulation de la matière en s'attardant préférentiellement sur celles qui ont servi dans notre étude.

### III.1 Méthodes de simulation

Les méthodes de simulation atomistique sont un ensemble de techniques qui permettent de simuler ou de prédire les propriétés physico-chimiques et électroniques des systèmes atomiques

ou moléculaires. Grâce à ces méthodes, l'ensemble d'informations concernant les propriétés des matériaux sont accessibles aujourd'hui avec une grande précision. Les simulations atomistiques permettent de comprendre les mécanismes à l'échelle atomique qui ne sont pas accessibles aux techniques expérimentales. À titre d'exemple, on peut citer la cinétique de diffusion – difficilement accessible par des mesures expérimentales, qui permet d'expliquer les propriétés des matériaux à l'échelle macroscopique. Dans le cadre de ce travail, les techniques de DFT (Théorie Fonctionnelle de la Densité) et de Monte-Carlo ont été utilisées. Nous avons choisi en premier lieu la DFT pour étudier les phénomènes d'adsorption et de diffusion afin de comprendre la croissance des nitrures métalliques. Ensuite, les résultats de cette étude ont été utilisés comme paramètres d'entrée pour alimenter un code Monte-Carlo cinétique (kMC) dédié à la croissance morphologique des nitrures de métaux de transition (TMN) du groupe IVb. Une description des différentes techniques citées précédemment sera présentée dans la suite de ce travail. La méthodologie numérique utilisée pour simuler le processus de pulvérisation cathodique sera également illustrée et un accent particulier sera porté sur le code kMC que nous avons utilisé : MODENA (MOdélisation du DEpôt de films Nitrurés et de leurs Alliages).

### III.1.1 Principe des méthodes *ab initio*

Une première approche concerne la simulation à l'échelle atomique, elle consiste à décrire la matière en partant de sa structure élémentaire. C'est ce que font les méthodes *ab initio*. Ce sont des méthodes de simulation atomistique qui ne nécessitent pas de paramètres ajustables, il suffit d'avoir la nature des espèces élémentaires (numéro atomique, masse, nombre d'électrons et nombre de particules par espèces), pour calculer ses propriétés. Ces méthodes ont toutes un objectif commun, qui est la résolution de l'équation de Schrödinger [2]. Cette équation s'écrit, dans le cas indépendant du temps encore appelé forme stationnaire :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}; \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}; \vec{R}) \quad \text{III. 1}$$

où  $\hat{H}$  est l'opérateur hamiltonien du système,  $\Psi$  la fonction d'onde,  $E$  l'énergie totale,  $\vec{r}$ ;  $\vec{R}$  sont respectivement les vecteurs positions des électrons et des atomes du système. Bien que cette équation ne nécessite aucun paramètre ajustable, un certain nombre d'approximations ont été introduites au cours du temps pour permettre sa résolution. La première est l'approximation de Born-Oppenheimer [3], qui propose de négliger le terme cinétique lié au déplacement des noyaux atomiques et de découpler le mouvement des noyaux de ceux des électrons (approximation adiabatique). De ce fait, la fonction d'onde totale du système est écrite sous la



forme d'un produit d'une fonction d'onde électronique  $\wp(\vec{r}; \vec{R})$  et d'une fonction d'onde nucléaire  $\chi(\vec{R})$ .

$$\Psi(\vec{r}; \vec{R}) = \chi(\vec{R})\wp(\vec{r}; \vec{R}) \quad \text{III. 2}$$

Cependant, cette approximation n'est pas suffisante pour résoudre l'équation de Schrödinger pour les systèmes poly-électroniques, car elle ne tient pas compte des interactions entre électrons et du partage des électrons entre tous les noyaux. Pour corriger cette inefficience, une deuxième approximation a été proposée par Hartree en 1928 [4]. Dans cette approximation, ce dernier propose d'écrire la fonction d'onde du système poly-électronique  $\wp(\vec{r}; \vec{R})$  sous la forme d'un produit de fonctions d'onde mono-électroniques  $\varphi(\vec{r}_i)$ , connu sous le nom « d'orbitales atomiques » ou produit de Hartree.

$$\wp(\vec{r}; \vec{R}) = \varphi(\vec{r}_1)\varphi(\vec{r}_2)\varphi(\vec{r}_3) \dots \varphi(\vec{r}_n) \quad \text{III. 3}$$

Malheureusement, cette approximation ne prend pas en considération les interactions entre les électrons et ne tient pas compte du principe d'exclusion de Pauli [5], car elle se base sur l'hypothèse des électrons libres. De ce fait, en 1930, Fock [6] a proposé une approximation pour généraliser la méthode de Hartree, connue sous le nom de Hartree-Fock. Dans cette approximation, qui prend en compte le spin des électrons et le principe d'antisymétrie de Pauli, les fonctions d'onde de Hartree sont remplacées par un déterminant, appelé déterminant de Slater [7] où la fonction d'onde poly-électronique est écrite sous la forme suivante :

$$\wp(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \varphi_1(r_1)\varphi_1(r_2) & \dots & \varphi_1(r_n) \\ \dots & \dots & \dots \\ \varphi_n(r_1)\varphi_n(r_2) & \dots & \varphi_n(r_n) \end{bmatrix} \quad \text{III. 4}$$

Malgré le gain en précision qui résulte de cette dernière approximation, cette méthode néglige encore toute corrélation entre les positions relatives des électrons en dehors de celle introduite par la forme de  $\wp(r_1, r_2, \dots, r_n)$ , ce qui peut influencer les résultats des calculs. Par la suite, plusieurs autres évolutions ont été proposées pour améliorer les résultats des méthodes Hartree-Fock. À titre d'exemple, on peut citer les méthodes post Hartree-Fock telles que : la méthode d'Interaction de Configuration (CI) [8] et la méthode de perturbation de Moller-Plesset (MP) [9,10] qui ne seront pas décrites dans ce travail.

Ces méthodes, bien que très précises, ne sont applicables qu'à des systèmes de petite taille, car elles sont très coûteuses en temps et en puissance de calculs. Pour ces raisons, elles ne sont pas adaptées à notre étude, car pour une description réaliste des mécanismes mis en jeu durant la croissance nous utilisons des systèmes contenant plusieurs dizaines d'atomes.

Un autre formalisme, qui a vu le jour sous l'impulsion des travaux de L. Thomas et E. Fermi dès le début du XX<sup>ème</sup> siècle, puis formalisé dans les années 1960 par les contributions de P. Hohenberg, W. Kohn et L. Sham, a permis tout en gardant une grande précision de s'attaquer à des systèmes plus importants. Dans ce formalisme, l'idée consiste à considérer la densité électronique totale du système au lieu de manipuler la fonction d'onde. Le système à résoudre passe donc de  $3N$  à  $N$  dimensions. Ce nouvel objet d'étude, la **densité électronique**, donne alors son nom à cette nouvelle théorie, la théorie de la fonctionnelle de la densité ou, en anglais, « Density Functional Theory (DFT) ».

### III.1.2 Méthode de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La DFT est devenue aujourd'hui un outil théorique indispensable pour la description et l'analyse des propriétés physico-chimiques des systèmes complexes, particulièrement les systèmes contenant un très grand nombre d'électrons. Elle permet de réduire la complexité des problèmes rencontrés en mécanique quantique. Cette théorie utilise uniquement la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  d'un système pour échapper aux problèmes rencontrés dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock. Avec cette théorie, la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système de  $N$  électrons, est ramenée à une seule variable  $\rho(\vec{r})$  et elle est associée à la fonction d'onde du système par la relation suivante :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad \text{III. 5}$$

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur deux théorèmes publiés par P. Hohenberg et W. Kohn en 1964 [11]. Le premier, stipule qu'un système de  $N$  électrons en interaction dans son état fondamental, soumis à un potentiel extérieur  $V_{ext}$ , et d'énergie totale  $E$  est une fonctionnelle unique de la densité  $\rho(\vec{r})$ . Cette énergie s'exprime sous la forme suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = \int V_{ext}[\rho(\vec{r})]d^3r + F[\rho(\vec{r})] \quad \text{III. 6}$$

où  $F[\rho(\vec{r})]$  est une fonctionnelle universelle de la densité donnant la valeur de l'énergie cinétique et coulombienne.

Le deuxième théorème s'articule autour du principe variationnel appliqué à la fonctionnelle de la densité. D'après ce théorème, pour un système poly-électronique de  $N$  électrons soumis à un potentiel extérieur  $V_{ext}$ , la valeur minimum de l'énergie  $E[\rho(\vec{r})]$  est obtenue pour la valeur exacte de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  de ce système.

$$E_0 = \min E [\rho(\vec{r})] \quad \text{III. 7}$$

Il reste, cependant à trouver la formulation exacte pour exprimer la fonctionnelle universelle de la densité. Pour pallier cette difficulté, en 1965 Kohn et Sham [12] ont proposé une formulation dans laquelle la fonctionnelle universelle de la densité est écrite sous la forme d'une contribution cinétique et d'une contribution d'interaction électronique selon l'expression suivante :

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad \text{III. 8}$$

où  $T[\rho(\vec{r})]$  et  $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$  sont respectivement l'énergie cinétique du système électronique et l'énergie d'interaction entre les électrons. Les problèmes qu'ils ont rencontrés à ce niveau résident dans les expressions de  $T[\rho(\vec{r})]$  et  $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$  et surtout  $T[\rho(\vec{r})]$  qui n'a pas de formulation exacte.

Pour résoudre ce problème, ils décident d'écrire ces deux termes en fonction de  $T_s[\rho(\vec{r})]$  (énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction et de même densité électronique) et de  $E_H[\rho(\vec{r})]$  (énergie d'interaction coulombienne d'une distribution de charge classique). De ce fait, ils ont remplacé le système réel où les particules sont en interaction par un système sans interaction où la densité électronique est la même partout et qui présente l'avantage d'être facilement calculable. Cette nouvelle approche fait intervenir plusieurs contributions à l'énergie totale du système en plus de celle lié au potentiel extérieur ; l'énergie cinétique d'un gaz d'électron  $T_s[\rho(\vec{r})]$ , l'énergie d'interaction coulombienne  $E_H[\rho(\vec{r})]$  d'une distribution de charge classique et le terme d'échange-corrélation  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$  qui est une fonctionnelle additionnelle décrivant les interactions interélectroniques. Dans ce cas, l'énergie totale du système dans son état fondamental est écrite suivant cette relation :

$$E[\rho(\vec{r})] = \int V_{ext}[\rho(\vec{r})]d^3r + T_s[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad \text{III. 9}$$

La seule inconnue dans l'approche de Kohn et Sham est le terme d'échange-corrélation qui malheureusement n'est pas plus facile à calculer que  $F[\rho(\vec{r})]$ , mais qui présente l'avantage d'être, en général, très petit devant les autres termes de l'énergie, et c'est sur lui que l'on réalise les seules approximations de cette méthode. Pour trouver la valeur la plus précise de ce terme, plusieurs approximations ont été proposées :

#### **Approximation de la densité locale (LDA)**

Dans cette approximation, le terme d'échange-corrélation  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$  est considéré comme une quantité localement définie qui dépend faiblement des variations de la densité électronique. Cette approximation est basée sur un système d'électrons libres où la densité électronique est équivalente à celle d'un gaz homogène d'électrons [13]. La LDA n'est valable que pour des

systèmes où la densité électronique varie lentement. Elle surestime les énergies de liaison et de cohésion ainsi que le paramètre de maille pour la majorité des solides.

### **Approximation du gradient généralisé (GGA)**

L'approximation du gradient généralisé est une approximation semi-locale dérivée de la LDA. Elle consiste à relier non seulement la densité électronique du système  $\rho(\vec{r})$  mais également son gradient au terme d'échange-corrélation  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ , afin de prendre en compte les variations de la densité lors du traitement de l'énergie d'échange-corrélation. De cette approximation découlent principalement deux types de potentiels d'échange-corrélation : le premier, de nature plutôt empirique, est lié à des interpolations numériques d'un grand nombre des résultats expérimentaux, c'est le cas du potentiel de Perdew-Wang (PW91) [14]. Le second type de fonctionnelle est quant à lui plutôt construit sur des principes de la mécanique quantique, c'est le cas du potentiel de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [15]. En général, ces deux types de potentiels donnent une bonne description des états fondamentaux des atomes et des molécules. Dans le cas des solides cristallins, ils donnent des valeurs de paramètres de maille et d'énergie de cohésion quasiment identiques à ceux mesurés expérimentalement.

Dans le cadre de ce travail, la GGA-PBE développée par Perdew *et al* [15], a été utilisée pour étudier le paysage énergétique des TMN du groupe IVb et estimer les directions ainsi que la valeur de la barrière de diffusion des espèces métalliques et azote sur différentes surfaces. Cependant, pour beaucoup de phénomènes, la résolution des équations de la mécanique quantique, certes plus proche de la réalité physique, nécessite un volume de calculs trop important. De ce fait, les méthodes de type *ab initio* sont surtout utilisées pour des études faisant intervenir des systèmes de l'ordre de quelques centaines d'atomes.

### III.1.3 Méthode de la dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire est une seconde méthode numérique pour simuler la matière à l'échelle atomique. Ces simulations consistent à discrétiser le temps afin de connaître la position et la vitesse des particules à chaque pas de temps (de l'ordre de la femtoseconde). L'évolution des positions et des vitesses est calculée à l'aide des forces d'interaction entre les particules, en utilisant les lois de la dynamique classique de Newton. L'énergie du système considéré est constituée de l'énergie potentielle et cinétique, et les forces d'interaction sont calculées à partir des dérivées premières de cette énergie. Dans le cadre de cette technique, la résolution des équations de mouvement de Newton devient impérative, et ces équations s'expriment sous la forme suivante :

$$-\frac{dV}{dr} = m \frac{d^2r}{dt^2} \quad \text{III. 10}$$

avec  $V$  l'énergie potentielle à la position  $r$ . Le vecteur  $r$  contient toutes les coordonnées des particules du système. Plusieurs algorithmes peuvent être utilisés pour résoudre ces équations. À titre d'exemple, on peut citer les algorithmes de type SHAKE [16,17], RATTLE [18], etc...

La dynamique moléculaire est largement utilisée pour étudier les propriétés de la matière (solides, liquides et gaz).

Le point fort de cette technique de simulation permet de calculer l'évolution temporelle et spatiale d'un système pour des échelles de taille et de temps de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres et de quelques picosecondes (voire plus avec les nouvelles approches dites « accélérées »). Cependant, elle ne permet pas d'atteindre l'échelle spatio-temporelle supérieure à la centaine de nanomètres sur des durées de l'ordre de la seconde qui serait nécessaire dans le cadre de notre étude. Cette méthode de simulation n'a pas été utilisée dans ce travail.

### III.2. Méthodes Monte-Carlo

Les méthodes Monte-Carlo (MC) sont des techniques de simulation qui permettent de traiter les systèmes de grande dimensionnalité en utilisant des processus stochastiques. Elles sont utilisées dans plusieurs domaines d'application comme la physique, la biologie, la métallurgie, la finance, etc., en raison de leur fiabilité et de leur précision. Ce sont des techniques heuristiques qui explorent l'espace des phases d'un système, en utilisant la puissance brute d'un ordinateur. Ces techniques permettent d'accéder aux propriétés des matériaux sans recourir à l'expérience réelle ou à un développement théorique.

Du point de vue algorithmique, les simulations Monte-Carlo sont des simulations itératives. À partir d'une configuration initiale, le système évolue vers une nouvelle configuration en effectuant des mouvements appelés « événements ». Dans le domaine de la physique, l'algorithme Monte-Carlo le plus connu est celui de Nicholas Metropolis et ses collaborateurs [19,20]. Ce type d'algorithme permet d'étudier les états thermodynamiques d'un système physique à l'équilibre. Dans le cas d'un système physique hors d'équilibre, où l'on peut associer une durée réelle et variable à chaque événement encore appelé « pas Monte-Carlo », on fait appel à un autre type de simulation appelé « Monte-Carlo cinétique ». Ce type de simulation est décrit dans le paragraphe suivant.

### III.2.1 Méthode Monte-Carlo cinétique

La méthode Monte-Carlo cinétique (kMC) est une évolution de la simulation de Monte-Carlo Metropolis. Cette évolution a été démontrée en 1999 par Adam *et al* [21], lorsque les auteurs ont proposé de modifier légèrement le pas élémentaire de Metropolis, pour introduire l'évolution temporelle dans une simulation Monte-Carlo. Comme mentionné dans le paragraphe précédent et contrairement à la méthode Métropolis, l'espace de phases du système étudié n'est pas statique et une durée est associée à chaque évènement (pas Monte-Carlo). Dans cette approche, on peut considérer que les atomes restent dans leurs minima d'énergie locaux, vibrant pendant un certain temps. Les mécanismes élémentaires peuvent être vus comme des mouvements rapides des atomes, les amenant de leur configuration initiale à une configuration finale, et donc à un autre minimum énergétique. Durant un mécanisme  $m$  le système passe par un maximum d'énergie  $E_m^{col}$ . On définit alors l'énergie d'activation  $E_m^\ddagger$  de ce mécanisme comme l'énergie que doit fournir le système, initialement dans la configuration  $i$ , pour franchir la barrière énergétique que présente ce col :  $E_m^\ddagger = E_m^{col} - E_i$ , où  $E_i$  est l'énergie de l'atome dans sa configuration initiale.

La probabilité associée au mécanisme d'énergie  $E_m^\ddagger$  est définie par la relation suivante :

$$P(E_m^\ddagger) = \nu \exp\left(-\frac{E_m^\ddagger}{k_B T}\right) \quad \text{III. 11}$$

avec  $\nu$  la fréquence de vibration du système dans son état initial,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température exprimée en Kelvin.

Le modèle kMC utilisé dans ce travail prend en compte deux types d'évènements élémentaires : le **dépôt** et la **diffusion 3D**, similaire aux modèles utilisés dans les réfs [22–25]. Notre modèle est basé sur l'hypothèse que les évènements de dépôt et de diffusion sont deux évènements complètement indépendants. Un évènement de dépôt est un évènement périodique qui se réalise au cours d'un intervalle de temps  $\tau$  entre deux évènements de dépôt successifs. Cet intervalle  $\tau$  dépend uniquement de la vitesse du dépôt,  $F(ML/s)$ , considéré comme constante, et des dimensions latérales du système  $N_x$  et  $N_y$  :  $\tau = 1/(F \times N_x \times N_y)$ . Cela nous permet d'en déduire la durée totale d'une simulation qui est calculée comme étant le nombre total de particules déposées  $N_{dep}$ , multiplié par le temps  $\tau$  :  $t_{tot} = N_{dep} \times \tau$ . Après chaque évènement de dépôt, le temps courant, noté  $t_0$  est remis à zéro, et un certain nombre de processus de diffusion peuvent se produire. Le temps écoulé lors d'un processus de diffusion, noté  $\Delta t$ , est alors ajouté au temps courant :  $t_0 = t_0 + \Delta t$ .

Le choix d'un évènement de diffusion se fait par une procédure en deux étapes. Tout d'abord tous les processus de diffusion possibles sont classés suivant leurs barrières de diffusion. Donc

dans une classe  $j$ , ils seront référencés par tous les  $N_j$  processus de diffusion ayant la même barrière  $E_j$ , et donc la même probabilité d'occurrence  $p_j$  calculée suivant l'équation III.11. La probabilité de la classe  $j$  est donc égale à  $R_j=p_j \times N_j$  et donc la probabilité totale de tous les événements de diffusion possibles du système est  $R=\Sigma(R_j)$ . Dans le cas où  $t_0 \geq \tau$ , une nouvelle particule est ajoutée au système et la durée  $t_{tot}$  de la simulation devient  $t_{tot}=(N_{dep}+1)\tau$ . Il suffit alors de choisir une classe et ensuite un des  $N_j$  processus de cette classe.

La simulation s'arrête lorsque le nombre de cellules élémentaires  $N_z$  (monocouches) données comme paramètre d'entrée est atteint ou par l'utilisateur en appuyant sur ctrl+c. Pour plus de détail à propos de notre modèle kMC les lecteurs peuvent consulter la référence [26].

Contrairement à la dynamique moléculaire, le kMC permet de simuler des systèmes de taille partant de l'échelle atomique jusqu'à des systèmes de taille contenant plusieurs millions d'atomes, et pendant des durées allant jusqu'à plusieurs dizaines de minutes. Il permet également d'étudier la cinétique de diffusion qui est difficilement accessible par l'expérience afin d'expliquer les propriétés des matériaux à l'échelle macroscopique. Cependant, les caractéristiques des mécanismes et les paramètres cinétiques doivent être calculés au préalable à partir des modèles atomistiques ou par des méthodes expérimentales.

Le processus de pulvérisation cathodique que nous voulons reproduire se déroule en trois grandes étapes présentées sur la [figure III.2a](#) ; l'éjection de matière de cible, le transport des espèces pulvérisées jusqu'au substrat, et la croissance des couches minces. Une simulation de l'ensemble de ces étapes par un logiciel unique est aujourd'hui difficile et fait l'objet d'une recherche active dans la communauté. Cependant, grâce au développement de logiciels dédiés à la simulation de chacune des étapes de la pulvérisation cathodique, l'étude détaillée de ses différentes étapes est devenue possible. Dans le cadre de cette thèse, les logiciels SRIM, SIMTRA et MODENA ont été utilisés pour simuler ces trois étapes. Nous présentons dans les paragraphes qui suivent la stratégie numérique utilisée.

### III.3 Modélisation numérique de la pulvérisation cathodique

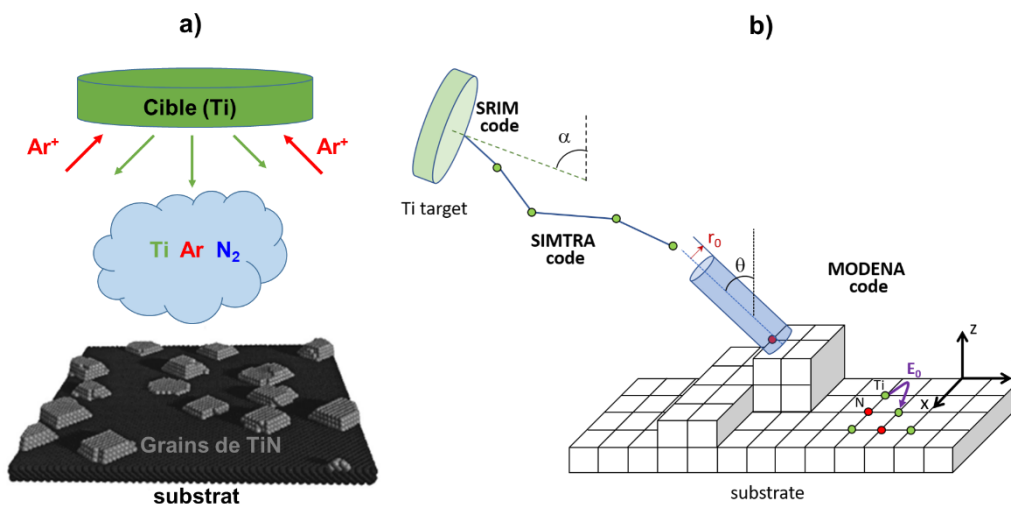
La pulvérisation cathodique est la technique expérimentale utilisée pour fabriquer les couches minces durant cette thèse. L'objectif de cette partie n'est donc pas de faire un état de l'art des différents outils numériques dédiés à la simulation de la croissance de film mince déposé par PVD que nous venons d'évoquer. Il est de présenter les différents logiciels (SRIM, SIMTRA

et MODENA), déjà disponibles dans la communauté scientifique, qui ont été utilisés. Pour reproduire l'ensemble des étapes de cette technique expérimentale de dépôt, ces logiciels ont été utilisés « en cascade ». Cette méthodologie sera développée dans le paragraphe suivant.

### III.3.1 Méthodologie numérique

La méthode de pulvérisation cathodique, détaillée dans le Chapitre I, et comme mentionnée au paragraphe précédent, se déroule en trois grandes étapes présentées sur la [figure III.2a](#) :

- 1- **Éjection de la matière d'une cible** sous bombardement ionique d'argon ( $\text{Ar}^+$ )
- 2- **Transport en phase gazeuse** des atomes pulvérisés de la cible jusqu'au substrat,
- 3- **Croissance de la couche** par condensation des atomes sur le substrat.



[Figure III.2](#) Schéma de principe des 3 étapes du dépôt par pulvérisation cathodique en a) et des logiciels de simulation associés à la simulation de chacune d'entre elles en b).

Pour simuler ces trois étapes, nous avons utilisé trois logiciels différents basés « en cascade » sur des simulations de type Monte-Carlo, déjà implémenté et disponible pour la communauté, voir [figure III.2b](#) :

- 1- Le logiciel SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) pour simuler l'éjection de la matière de la cible sous bombardement ionique.
- 2- Le logiciel SIMTRA (SIMulation of Metal TRANsport) pour simuler le transport en phase gazeuse des particules pulvérisées de la cible jusqu'au substrat.
- 3- Le code MODENA (MOdeling DEposition of Nitride films and their Alloys) pour étudier la croissance tridimensionnelle (3D) des dépôts.



Les codes SRIM [27] et SIMTRA [28] sont des logiciels open-source et le code MODENA [26] un logiciel développé dans l'équipe et non encore diffusé. La méthodologie numérique utilisée est un processus « en cascade » entre ces trois logiciels ou les fichiers de sorties vont servir de fichiers d'entrées au logiciel suivant.

Le fichier de sortie du code SRIM est donc une des entrées du code SIMTRA. Ce fichier contient, entre autres, l'énergie cinétique de toutes les espèces pulvérisées, la position et la direction des atomes. Le fichier de sortie du code SIMTRA, utilisé comme entrée au code MODENA, contient entre autres l'ensemble des distributions angulaire et en énergie des particules à la suite de leur transport en phase gazeuse. Les résultats des simulations SIMTRA sont très importants pour une meilleure description de la croissance des couches minces PVD dû à la forte dispersion du flux de particule créée par les espèces en phase vapeur. Cela permet de prendre en compte la dispersion du flux de particule au cours du transport en phase gaz, qui est un effet généralement attribué à la pression de travail utilisée [29]. L'augmentation de cette dernière entraîne un nombre collision plus important des espèces en phase gazeuse et donc une plus grande multiplicité des angles des particules impactant la surface comme schématisé dans la [figure III.2a](#). L'une des conséquences de cette dispersion du flux est la diminution du phénomène d'ombrage. Nous ne manquerons pas d'en parler dans le Chapitre V lors de notre discussion sur les résultats obtenus à partir des simulations SIMTRA et MODENA. Avant cela, nous présentons dans les paragraphes qui suivent une brève description des codes SRIM et SIMTRA, et une description détaillée du code MODENA.

### III.3.2 Simulation de l'éjection de la matière de la cible

Le logiciel SRIM [27] (Stopping and Range of Ions in Matter) est un code de calcul qui permet de simuler l'interaction des ions incidents avec la matière. Ce code a été initialement développé par James F. Ziegler et Jochen P. Biersack dans le but de simuler l'implantation et la pulvérisation de particules d'une cible par bombardement ionique. Depuis quelques années il est couramment utilisé dans la communauté pour simuler la pulvérisation des cibles et fournit des résultats comparables aux résultats expérimentaux, en termes de taux de pulvérisation ainsi que la distribution angulaire des espèces pulvérisées. C'est dans ce cadre qu'il a été utilisé dans ce travail pour simuler la pulvérisation des cibles de Ti, Zr et Hf. Il est basé sur une simulation de type Monte-Carlo, dans laquelle, on suppose que les atomes de la cible subissent des collisions élastiques binaires avec les ions impactant la surface. Suite à ces impacts, les atomes de surface de la cible gagnent alors une énergie cinétique supérieure et si cette dernière est supérieure à l'énergie seuil de déplacement  $E_d$  les atomes peuvent par la suite être éjectés de la

surface (après avoir franchi la barrière de potentiel de surface). Le logiciel renvoie alors, entre autres, l'énergie cinétique des espèces pulvérisées, la position et direction des atomes. Ce logiciel offre la possibilité de définir les paramètres initiaux de la cible (matériau, composition, densité) et des ions incidents (nature, énergie et angle incidence). Il permet également de choisir le nombre de particules incidentes permettant d'avoir une bonne statistique de la simulation. Le matériau simulé est considéré comme amorphe et les atomes de ce matériau sont considérés comme immobiles (c'est-à-dire le matériau est à 0 K), ce qui met de côté les phénomènes de recombinaison de défauts.

La distribution angulaire et en énergie du flux de particules quittant la cible a été calculée pour un seuil d'énergie de déplacement  $E_d$  de 30, 40 et 61 eV pour le Ti, Zr et Hf, respectivement, et une énergie de 350 eV (correspondant à la tension de décharge) pour les ions Ar [30]. Le rendement de pulvérisation  $S_p$  (défini comme étant le rapport entre le nombre d'atomes éjectés de la cible et le nombre de particules incidentes [31,32]) des cibles et l'énergie moyenne par atomes pulvérisés  $E$  sont reportés dans le [tableau III.1](#). Ces calculs ont été réalisés en considérant  $10^6$  ions incidents. La valeur moyenne de l'énergie acquise par les atomes pulvérisés de Ti, Zr et Hf est respectivement de 25.47, 36.74 et 30.00 eV, ce qui permet de constater que les atomes éjectés de la cible de Zr sont globalement les plus énergétiques.

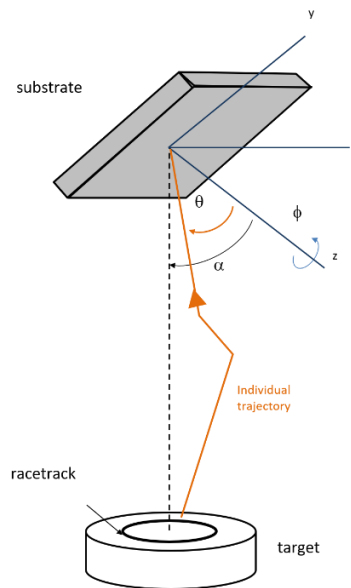
| Nature des ions (gaz) | Ar <sup>+</sup> (argon) |       |       |
|-----------------------|-------------------------|-------|-------|
| Énergie des ions (eV) | 350                     |       |       |
| Angle incidence       | 0°                      |       |       |
| Cible                 | Ti                      | Zr    | Hf    |
| $S_p$ (atomes/ions)   | 0.486                   | 0.605 | 0.631 |
| E(eV)                 | 25.47                   | 36.74 | 30.00 |

[Tableau III.1](#) Le taux de pulvérisation et l'énergie moyenne par atomes de Ti, Zr et Hf pulvérisés par des ions Ar avec le code SRIM.

Un taux de pulvérisation de 0.486, 0.605 et 0.631 a été obtenu pour Ti, Zr et Hf, respectivement, ce résultat nous donne une information sur les vitesses de dépôts. Dans son fichier de sortie (Sputter.txt) le code SRIM renvoie, entre autres, l'énergie cinétique des espèces pulvérisées, la position et la direction des atomes qui serviront de données d'entrée pour alimenter le code SIMTRA.

### III.3.3 Simulation du transport des atomes jusqu'au substrat

Le transport des atomes pulvérisés de la cible (Ti, Zr et Hf) jusqu'au substrat a été étudié avec le code SIMTRA développé en 2008 par Van Aecken *et al* [28]. Ce code fournit, entre autres, la distribution angulaire ( $\theta, \phi$ ) et énergétique des particules neutres (atomes de Ti, Zr et Hf pulvérisés et ions Ar rétrodiffusés) atteignant le substrat, où  $\theta$  et  $\phi$  représentent l'angle d'incidence des particules et l'angle azimutal, respectivement, à partir de la position, la direction des atomes et l'énergie cinétique des espèces pulvérisées que fournit le logiciel SRIM. Il est également basé sur une simulation de type Monte-Carlo, dans laquelle, on suppose que les atomes pulvérisés ont subi des collisions élastiques binaires avec des atomes du gaz neutres (Ar) durant leur transport de la cible à la surface du substrat. En fonction de la pression de travail d'argon Ar, les particules subissent un nombre de collisions plus ou moins important en phase gazeuse, ce qui affecte à la fois leur énergie cinétique et leurs trajectoires. Par conséquent, pour une particule individuelle, l'angle d'incidence  $\theta$  peut être différent de l'angle d'inclinaison géométrique du substrat  $\alpha$ , comme illustre la [figure III.3](#). Ces deux angles sont définis par rapport à la normale au substrat.



[Figure III.3](#) Schéma montrant l'angle d'incidence réel  $\theta$  d'une particule donnée atteignant le substrat issu de multiples collisions en phase gazeuse et l'angle d'inclinaison géométrique du substrat  $\alpha$  entre la surface de la cible et celle du substrat.

Ces caractéristiques dépendent également de la géométrie de l'enceinte de dépôt, en particulier la distance cible-substrat. Les spécifications de notre chambre de dépôt (bâti PUMA) ont donc été incluses dans les simulations avec le code SIMTRA. Le transport de ces atomes pulvérisés a été réalisé en utilisant un total de  $10^7$  particules afin de garantir des statistiques suffisantes sur

les particules capturées par la surface du substrat. Pour des informations plus détaillées concernant le fonctionnement du code SRIM et SIMTRA, les lecteurs sont invités à consulter le chapitre 3 de la thèse d'Ahcene Siad [33].

Comme mentionné précédemment, les résultats de cette étude de transport en termes de distribution angulaire, nombre de collision et d'énergies des particules arrivant sur le substrat sont reportées au Chapitre V de ce travail. Le fichier de sortie (ParticleData.txt) du code SIMTRA qui contient la distribution angulaire et en énergie a été également utilisé comme fichier d'entrée pour le code MODENA.

### III.3.4 Simulation de la croissance des atomes déposés : logiciel MODENA

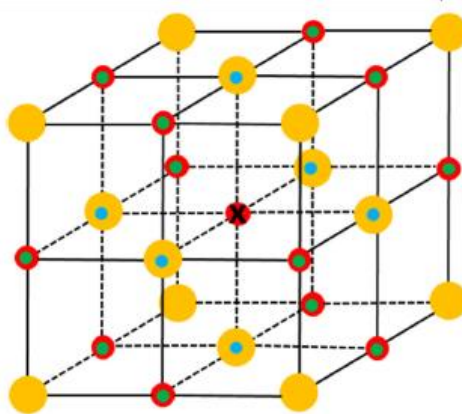
Le code MODENA est un logiciel développé à l'Institut Pprime, qui est basé sur une simulation Monte-Carlo cinétique (kMC). Il a été développé en 2015 par F. Nita *et al* [26,29] dans le cadre d'un projet collaboratif européen MC<sup>2</sup> (Multi-scale Computational-driven design of novel hard nanostructured Coatings) pour simuler l'évolution de la microstructure et de la morphologie durant la croissance de couches minces de nitrures de métaux de transition (TMN) déposées par pulvérisation magnétron réactive. Le logiciel est capable de fournir des informations en cours de croissance sur l'évolution des caractéristiques morphologiques et structurelles des couches minces, telle que la densité de la couche, la compacité des colonnes et la rugosité de la surface. Il est également capable de reproduire, en prenant en compte l'anisotropie de diffusion des espèces métalliques et d'azotes (mise en évidence dans le Chapitre V portant sur l'étude de la DFT des mécanismes de diffusion), la formation et la compétition durant la croissance de facettes de surface (version du code non utilisé durant cette thèse). Une extension du code en cours de développement prévoit de prendre en compte les nitrures ternaires de type TiAlN.

#### III.3.4.1 Description 3D du réseau

Comme mentionné précédemment, le code MODENA est basé sur une simulation de type Monte-Carlo cinétique, qui prend en compte les espèces individuelles (métal et azote). Les simulations sont réalisées sur un réseau rigide 3D, défini dans le repère cristallographique, constitué de la superposition de deux sous-réseaux cfc (un par type d'espèce), pour modéliser la structure cubique à faces centrées B1 de type NaCl des TMN (voir [figure III.4](#)). Les dimensions de la cellule unitaire sont égales à la moitié du paramètre de maille du système, c'est-à-dire  $a_0/2$ . Le nombre de cellules élémentaires  $N_x$  le long d'une direction x est calculé suivant la relation suivante :

$$N_x = \frac{2L_x}{a_0} \quad \text{III. 12}$$

avec  $L_x$  l'extension du système dans la direction x. Il en est de même pour le nombre de cellules élémentaires  $N_y, N_z$  pour les extensions  $L_y, L_z$  suivant les directions y, z. Les sites premiers voisins les plus proches d'un site d'un sous-réseau donné (noté  $nn$ ), appartiennent au sous-réseau cfc complémentaire et les sites seconds voisins les plus proches (noté  $nnn$ ) appartiennent au même sous-réseau cfc. Le nombre maximum de sites  $nn$  et  $nnn$  est respectivement de 6 et 12, voir [figure III.4](#).



[Figure III.4](#) Réseau cubique à faces centrées de type NaCl [26] : les sphères jaunes représentent les sites métalliques et les sphères rouges les sites azotes. Les points bleus indiquent les sites 1<sup>er</sup> voisins et les points verts les sites 2<sup>nd</sup> voisins.

Le logiciel MODENA est alimenté par des calculs de DFT (énergies de diffusion et d'interaction), des données expérimentales et par le code SIMTRA via le fichier appelé ParticleData.txt, cité précédemment, contenant les énergies cinétiques et la direction de chaque particule. Deux types d'évènements sont pris en compte

- dépôt des espèces métalliques (Me) et azote, à une vitesse donnée, et en proportion fixée par la stœchiométrie choisie (dans ce travail fixée à un ratio Me :N de 1 :1)
- diffusion des espèces Me et azote

#### III.3.4.2 Modèle de dépôt

Le modèle de dépôt est défini comme suit. La couche est déposée à une vitesse constante (1ML/s dans cette thèse) et l'épaisseur de cette couche dépend du nombre de cellules élémentaires le long de la direction z (voir l'équation III.12). La trajectoire des particules de la cible au substrat est représentée schématiquement sur la [figure III.5](#) et leurs orientations sont contrôlées par les angles polaires et azimutal ( $\theta, \phi$ ). Deux types de distribution ont été considérées dans ce travail. La première correspond au cas de la pulvérisation magnétron

réactive où la pression de travail dans l'enceinte est non nulle, l'angle d'incidence  $\theta$  de la particule atteignant le substrat est ainsi différent de l'angle géométrique  $\alpha$  entre la cible et le substrat (figure III.3), en raison des collisions subies par la particule au cours du transport en phase gaz [29]. Cet angle incidence  $\theta$  est déterminé par une distribution angulaire obtenue à partir du code SIMTRA (voir figure III.5). Dans le cas d'un dépôt en flux collimaté (ce qui serait le cas de l'évaporation thermique), on considère que les particules suivent des trajectoires rectilignes sans collision en phase gazeuse et donc l'angle  $\theta$  est égal  $\alpha$ . La figure III.5 montre également le rayon  $r_0$  du cylindre à l'intérieur duquel les sites de dépôt possibles sont sélectionnés. Ce paramètre ajustable permet de modéliser une interaction plus ou moins forte entre la particule incidente et la surface du film. Plus cette interaction est forte, plus le rayon est grand et plus loin la particule va ressentir la surface et se faire piéger par elle. Cette approche est équivalente au concept de mécanisme de piégeage de surface proposé par Alvarez *et al* [34] dans leur modèle kMC.

Dans le logiciel MODENA le processus de dépôt, adsorption d'une particule de la phase gaz sur un site de surface, ne se réalise que sur des **sites stables**. Un site stable est défini comme un site vacant dont les sites 1<sup>er</sup> et 2<sup>nd</sup> voisins doivent vérifier certains critères d'occupation que nous appellerons « règle de contact » avec la surface. Cette règle assure donc que la particule déposée à la surface du substrat aura un nombre minimum de liaisons avec ses voisins les plus proches. Ce nombre de 1<sup>er</sup> et 2<sup>nd</sup> voisins est ajusté de façon à s'assurer de former des films de densité suffisante par rapport à l'expérience. Durant un processus de dépôt, la particule est déposée sur le premier site stable de la surface rencontrée, à l'intérieur de ce cylindre de rayon  $r_0$  centré sur sa trajectoire définie par l'angle d'incidence  $\theta$  et l'angle azimutal  $\phi$  et comme présenté sur la figure III.5. S'il y a plusieurs sites stables à l'intérieur du cylindre, elle sera déposée sur le site le plus stable énergétiquement, et si les sites de dépôt ont une énergie équivalente, elle sera déposée sur n'importe lequel d'entre eux avec une probabilité égale.

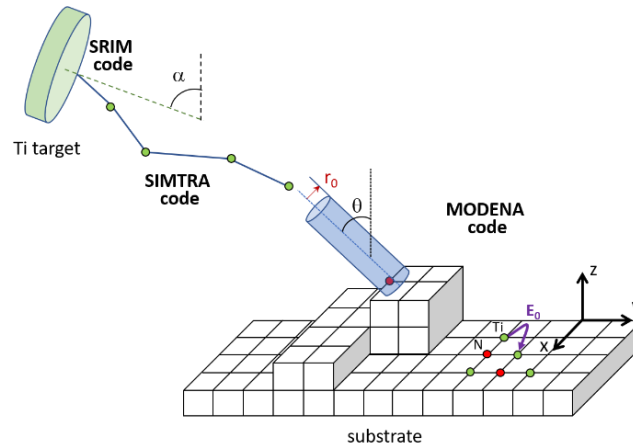


Figure III.5 Schéma de principe des 3 étapes de simulation du dépôt par pulvérisation cathodique à partir des logiciels SRIM, SIMTRA et MODENA. L'angle géométrique  $\alpha$ , l'angle incidence  $\theta$ , le cylindre de rayon  $r_0$  et la barrière énergétique  $E_0$  pour la particule diffusante (Ti ou N uniquement) sur la terrasse sont précisés sur la figure.

### III.3.4.3 Modèle de diffusion

Dans la version actuelle du code, seule la diffusion d'un atome isolé (métallique ou azote) est considérée. La diffusion d'espèce poly-atomique, par exemple les dimères, des agrégats ou les molécule, n'est pas prise en compte, car leur mobilité est beaucoup plus faible que celle d'un adatome [35]. Le processus de diffusion élémentaire a lieu lorsque le site initial, site  $i$ , est occupé et que le site final, site  $f$ , dans la direction de diffusion est vacant. Une barrière d'activation est associée à chaque processus de diffusion. Pour assurer le contact entre la particule qui diffuse et la surface, chaque site occupé (avant et après la diffusion) doit obéir à la règle de contact mentionnée précédemment. Elle impose à la particule déposée, de garder toujours un nombre de site 1<sup>er</sup> et 2<sup>nd</sup> voisins occupés noté respectivement  $N_{nn}$  et  $N_{nnn}$  au minimum supérieur à 1 ( $N_{nn}^{min} \geq 1$  et  $N_{nnn}^{min} \geq 1$ ). Une particule qui obéit strictement à cette règle de contact est considérée comme étant un adatome et donc peut diffuser.

Deux modèles de diffusion peuvent être implémentés dans le code MODENA. Ils diffèrent par la façon de calculer la barrière de diffusion pour un processus de diffusion élémentaire. Dans le premier modèle de diffusion, la barrière d'activation  $E_b$  de la diffusion est calculée en tenant compte de la configuration du site initial et elle s'exprime sous la forme suivante :

$$E_b = E_0 + N'_{nn}E_{nn} + N'_{nnn}E_{nnn} \quad \text{III. 13}$$

où  $E_0$  est la barrière de diffusion d'un adatome « isolé » diffusant sur une surface orientée donnée. Les interactions entre cet adatome et les sites occupés appartenant à cette surface, notées ( $N_{nn}^0$ ) et ( $N_{nnn}^0$ ) respectivement pour les 1<sup>er</sup> et 2<sup>nd</sup> voisins, sont déjà pris en compte dans

cette barrière  $E_0$ . Ici  $N'_{nn}$  et  $N'_{nnn}$ , définis par  $N'_{nn} = N_{nn} - N_{nn}^0$  et  $N'_{nnn} = N_{nnn} - N_{nnn}^0$ , représentent le nombre des voisins « latéraux » de chaque espèce de sorte que  $N'_{nn} E_{nn} + N'_{nnn} E_{nnn}$  représente l'énergie de liaison latérale.

Ce modèle de diffusion a déjà été utilisé par Bruschi *et al* [36,37] pour réaliser des simulations kMC de dépôt de couches minces poly-cristallines et pour étudier l'électromigration dans des structures 3D.

Dans le second modèle de diffusion, la barrière d'activation de la diffusion est calculée en tenant compte de la différence entre l'énergie du système avant et après un saut ( $\Delta E$ ) voir [figure III.6](#).

Cette barrière d'activation prise dans ce second modèle est définie selon la relation suivante :

$$E_b = E_0 + \Delta E \quad \text{si } E^f > E^i \quad \text{et} \quad E_b = E_0 \quad \text{si } E^f \leq E^i \quad \text{III. 14}$$

avec  $E^f$  l'énergie d'interaction de la particule dans l'état final, après le saut, et  $E^i$  l'énergie d'interaction de la particule dans l'état initial, avant le saut. Elles sont calculées en fonction du nombre  $nn$  et  $nnn$  de sites occupés en 1<sup>er</sup> et 2<sup>nd</sup> voisin multiplié par les énergies d'interaction positives  $E_{nn}$  et  $E_{nnn}$  selon la relation suivante :

$$E = -(N_{nn}E_{nn} + N_{nnn}E_{nnn}) \quad \text{III. 15}$$

Dans ce cas,  $E_0$  est l'énergie de migration d'un adatome, elle n'a pas la même signification que dans le modèle précédent.

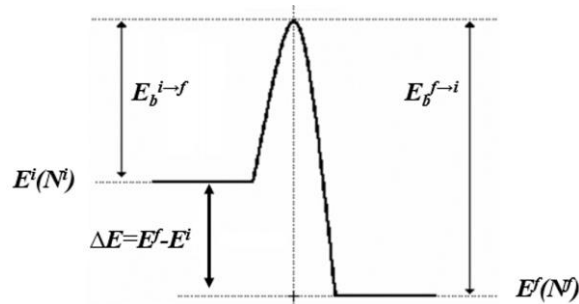


Figure III.6 Schéma explicatif de la barrière d'activation de la diffusion.

#### III.3.4.4 Entrées et sorties de MODENA

L'interface de MODENA est contrôlée par un fichier appelé inputFile.txt, dans lequel l'utilisateur peut introduire les différents paramètres de calcul. À titre d'exemple, on peut citer les dimensions ( $L_x$ ,  $L_y$ ,  $L_z$ ) de la boîte de simulation, la température  $T$  (K) du dépôt, la vitesse de dépôt  $F$  (ML/s), l'angle d'inclinaison géométrique  $\alpha$ , les paramètres  $nn$  et  $nnn$  de la règle de contact avec la surface, le rayon de capture  $r_0$  des particules arrivant au substrat à une position instantanée donnée (voir la [figure III.5](#)) et le modèle de diffusion à exécuter. Elle donne aussi la possibilité de sélectionner les caractéristiques structurales (compacité, densité, rugosité de surface, etc...) des couches minces que l'utilisateur souhaite analyser à la sortie.



Au niveau de cette interface, l'utilisateur a également différentes options pour prendre en compte les caractéristiques angulaires du flux de particules incidentes lui permettant de simuler différents types de dépôt suivant la distribution angulaire du flux considérée : i) un flux de particules suivant des trajectoires rectilignes identiques (flux collimaté), ii) un flux utilisant la distribution angulaire SIMTRA pour les espèces métalliques et azote (mimant la pulvérisation magnétron réactive à partir d'une cible en mode empoisonnée), iii) un flux utilisant la distribution angulaire SIMTRA pour les espèces métalliques et une orientation aléatoire pour l'azote (mimant l'adsorption de l'azote à partir de la dissociation de molécules N<sub>2</sub>) et iv) un flux utilisant la distribution angulaire SIMTRA pour les espèces métalliques et une trajectoire normale à la surface pour l'azote (mimant l'arrivée d'ions azote accélérés par une tension de polarisation appliquée au substrat). Dans le prochain paragraphe, ces différents modes seront présentés illustrant les capacités prédictives et la versatilité du code MODENA, mais avant cela, un résumé des paramètres les plus importants qui ont été utilisés lors de cette étude numérique est présenté dans le [tableau III.2](#) ci-dessous.

Les modes de simulation simtra/simtra et flux collimaté, les paramètres de la règle de contact avec la surface  $N_{nn}^{min} = 1$  et  $N_{nnn}^{min} = 3$ , la valeur du rayon de capture  $r_0 = \sqrt{2}/2$  ainsi que l'énergie d'activation des mécanismes de diffusion pour les deux espèces Ti et N ont été choisis dans notre étude. Ces paramètres ont été optimisés dans les travaux de Nita *et al* [26] pour simuler la croissance de couches de TiN déposé par pulvérisation magnétron réactive en incidence normale et reproduire le plus fidèlement possible la morphologie de surface et la densité des couches obtenues expérimentalement.

|   |   |
|---|---|
| <b>Nombre de cellules élémentaires</b>  | <b>200×200×100</b>                        |
| <b>Energie d'interaction Ti-Ti (eV)</b> | 1.12                                      |
| <b>Energie d'interaction N-N (eV)</b>   | 2.12                                      |
| <b>Energie d'interaction Ti-N (eV)</b>  | 2.85                                      |
| <b>Modèle de diffusion</b>              | Modèle 2                                  |
| <b>Energie de migration de Ti et N</b>  | $E_{mig}^{Ti} = E_{mig}^N = 1 \text{ eV}$ |
| <b>Mode de simulation</b>               | simtra/simtra et flux collimaté           |
| <b>Vitesse de dépôt</b>                 | F = 1ML/s                                 |
| <b>Règle de contact avec la surface</b> | $N_{nn}^{min} = 1$ et $N_{nnn}^{min} = 3$ |
| <b>Rayon de capture</b>                 | $r_0 = \sqrt{2}/2$                        |
| <b>Distribution des espèces</b>         | PaticleData.txt                           |

[Tableau III.2](#) Les paramètres d'entrées du code MODENA.

#### III.3.4.5 Exemple de potentialité du logiciel : Modélisation du flux

Le code MODENA a été développé dans le but d'offrir à ses utilisateurs un large éventail de possibilité. L'une de ces possibilités concerne la façon dont le flux des particules incidentes sera modélisé durant la simulation de la croissance. Dans ce paragraphe, les différentes modulations possibles du flux sont présentées. Le code nous permet en effet de réaliser quatre types de simulation, comme mentionné dans le paragraphe précédent. Ils sont appelés dans ce manuscrit mode « bias », « random », « simtra/simtra » et « flux collimaté » suivant la distribution angulaire prise en compte pour les espèces métalliques et azote. Dans le cas du mode « bias », on considère que la cible de Ti est pulvérisée dans un environnement riche en ions azotes où règne une différence de potentiel entre la cible et le substrat. La distribution fournie par le logiciel SIMTRA est donc utilisée pour définir les trajectoires des espèces métalliques et on suppose que ce sont des ions azote qui arrivent perpendiculairement à la surface du substrat. Ensuite, pour le mode « random », la distribution simtra a été également utilisée pour définir les angles d'arrivés des espèces métalliques et on fait l'hypothèse que les espèces azote arrivent sur la surface avec une distribution angulaire aléatoire. Dans le troisième mode, le mode « simtra/simtra », la distribution simtra a été utilisée à la fois pour les espèces métalliques et azotes. Enfin, pour le mode en « flux collimaté », le simulateur suppose qu'il y a un collimateur entre la cible et le substrat. Dans ce cas particulier, les espèces arrivent à la surface du substrat sans subir aucune collision pendant le transport en phase gaz avec une énergie cinétique commune. Les particules arrivent donc sur la surface toutes parallèles entre elles et avec l'angle d'inclinaison géométrique du substrat. Le flux se rapproche de ce que l'on trouve dans les dépôts en épitaxie par jets moléculaires (molecular beam epitaxy) où les particules arrivent également sur le substrat avec une très faible dispersion angulaire autour de l'angle géométrique du substrat.

Parmi ces modélisations des distributions angulaires des espèces incidentes, la distribution en mode « simtra/simtra » semble la plus proche de celle que l'on va retrouver durant les dépôts expérimentaux réalisés dans cette thèse, et c'est cette distribution qui sera retenue et présentée dans le chapitre V.

Avant de poursuivre avec le chapitre des résultats nous voulons mettre l'accent sur l'importance d'une bonne modélisation du flux au travers d'une présentation rapide de résultat de simulation de couches minces de TiN pour ces quatre modes de simulation (figure III.6) réalisées à 500 K pour un angle d'inclinaison  $\alpha=65^\circ$  et un rayon capture  $r_0=\sqrt{2}/2$ . Certes toutes les couches minces obtenues présentent une structure colonnaire comme observée expérimentalement [26,27,28], cependant des différences significatives peuvent être observées suivant le mode de dépôt choisi.

Pour le mode « bias », une structure poreuse et rugueuse (2.41 nm) avec des colonnes quasiment normales à la surface du substrat a été obtenue (figure III.6a), tandis qu'en mode « random » (figure III.6b), une structure plus poreuse est obtenue, avec des colonnes inclinées et une surface plus rugueuse (3.45 nm). La microstructure obtenue en mode « simtra/simtra » (figure III.6c) est la plus dense avec une surface moins rugueuse (1.63 nm) et des colonnes épaisses et plus inclinées que ces deux modes précédents. La figure III.6d présente la microstructure obtenue en flux collimaté avec la rugosité de surface la plus faible (1.1 nm). Les colonnes sont cette fois-ci plus fines et plus tiltées. Ces résultats montrent que la distribution angulaire des particules est l'un des moteurs de l'inclinaison des colonnes et qu'elle influence également l'évolution de la morphologie des colonnes formées.

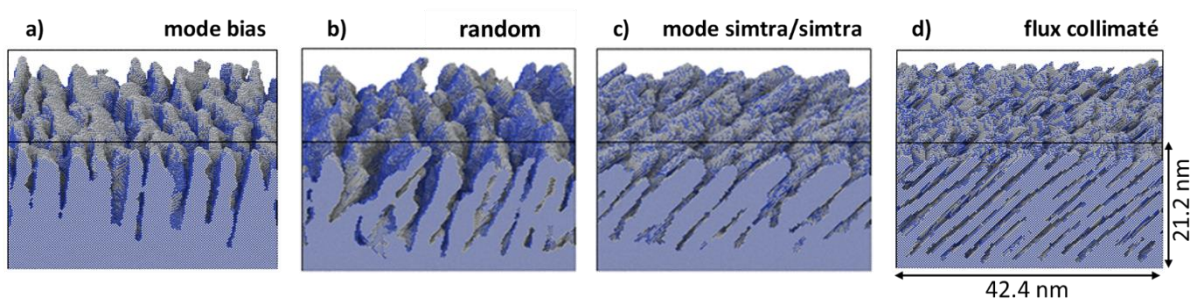


Figure III.6 Images 3D d'une couche mince de TiN simulée à T= 500 K avec une distribution angulaire de 0.3 Pa (a-c) et d) en flux collimaté pour la règle de contact avec la surface  $nn=1$  et  $nnn=3$ .

### **III.4 Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté notre stratégie de simulation multi-échelle pour la simulation du dépôt de film mince de nitrure de titane. Elle consiste, dans un premier temps, à déterminer à l'échelle atomique l'ensemble des mécanismes élémentaires qui pilotent la croissance. Ces mécanismes sont, dans un second temps, implémentés au sein d'un logiciel dédié à la reproduction de la croissance de film mince de nitrure de métaux de transition. Ce logiciel, basé sur un algorithme Monte Carlo cinétique, nous permet ainsi d'atteindre une échelle spatio-temporelle suffisamment étendue (de l'échelle atomique jusqu'à un système de taille mésoscopique) pour reproduire avec précision l'évolution de la couche mince en formation et ainsi comparer les résultats de simulation aux résultats expérimentaux.

Afin de compléter la présentation de notre stratégie multi-échelle de la croissance, nous avons rappelé les méthodologies de simulation de la matière à l'échelle atomique en nous concentrant sur celles utilisées dans cette étude, à savoir la DFT pour les méthodes *ab initio*.

Ayant comme objectif final de simuler l'ensemble du processus expérimental de la pulvérisation magnétron réactive, depuis la pulvérisation de la cible jusqu'à l'obtention de la couche mince, l'approche mise en œuvre s'appuie sur l'utilisation de plusieurs codes : SRIM pour l'éjection de la matière de la cible, SIMTRA pour le transport des atomes pulvérisés de la cible jusqu'au substrat et MODENA pour la croissance tridimensionnelle (3D) de la couche. Les données de sortie du logiciel SRIM (énergie cinétique des espèces pulvérisées, la position et la direction des atomes) ont été utilisées pour alimenter le logiciel SIMTRA et les sorties du logiciel SIMTRA (distribution angulaire et en énergie) ont été utilisées comme paramètres d'entrée pour le logiciel MODENA. À noter que dans la version du code utilisée, l'énergie des particules incidentes n'est pas explicitement prise en compte. Cette méthodologie « en cascade » nous permet de simuler le plus fidèlement possible le processus de pulvérisation cathodique en prenant en compte l'ensemble des paramètres expérimentaux ; la forme du bâti, les pressions de travail, la distance cible-substrat etc... Enfin nous avons présenté les spécificités du code MODENA (modèle de réseau, de dépôt et de diffusion) et nous avons mis en exergue le rôle fondamental de la distribution angulaire du flux des particules incidentes lors de la modélisation du processus de croissance de film mince par pulvérisation magnétron.

### Références bibliographiques du chapitre III

- [1] H. Huang, L.G. Zhou, Atomistic simulator of polycrystalline thin film deposition in three dimensions, *J. Comput. Mater. Des.* 11 (2004) 59-74.  
<https://doi.org/10.1007/s10820-004-8326-1>.
- [2] E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem, *Ann. Phys.* 385 (1926) 437-490.  
<https://doi.org/10.1002/andp.19263851302>.
- [3] M.B. and R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, *Annalen der Phys.* (1927).
- [4] D.R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a non-Coulomb Central Field. Part III. Term Values and Intensities in Series in Optical Spectra, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24 (1928) 426-437.  
<https://doi.org/10.1017/S0305004100015954>.
- [5] W. Pauli, Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren, *Annalen Phys.* 31 (1925) 765-783.  
<https://doi.org/10.1007/BF02980631>.
- [6] V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, *Zeitschrift für Phys.* 61 (1930) 126-148.  
<https://doi.org/10.1007/BF01340294>.
- [7] J.C. Slater, The theory of complex spectra, *Phys. Rev.* 34 (1929) 1293-1322.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.34.1293>.
- [8] S.F. Boys, P.R.S.L. A, Electronic wave functions - I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system, *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* 200 (1950) 542-554. <https://doi.org/10.1098/rspa.1950.0036>.
- [9] J.A. Pople, J.S. Binkley, R. Seeger, Theoretical models incorporating electron correlation, *Int. J. Quantum Chem.* 10 (1976) 1-19.  
<https://doi.org/10.1002/qua.560100802>.
- [10] P. C. Moller and M.S. Plesset, Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems, *Physical Review.* 46, (1934) 618-622.
- [11] P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas\*, *Phys. Rev. B.* 136 (1964) 864-871. <https://doi.org/10.1007/BF01198136>.
- [12] W. Kohn, Nobel lecture: Electronic structure of matter - Wave functions and density functional, *Rev. Mod. Phys.* 71 (1999) 1253-1266.  
<https://doi.org/10.1103/revmodphys.71.1253>.
- [13] O.G. R. O. Jones, The density functional formalism, its applications and prospects, *Rev.*

- Mod. Phys. 61 (1989) 689-746.
- [14] J. P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, Phys. Rev. B. 45 (1992) 13244.
- [15] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865-3868.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [16] J.P. Ryckaert, G. Ciccotti, H.J.C. Berendsen, Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of n-alkanes, J. Comput. Phys. 23 (1977) 327-341. [https://doi.org/10.1016/0021-9991\(77\)90098-5](https://doi.org/10.1016/0021-9991(77)90098-5).
- [17] S. Miyamoto, P.A. Kollman, Settle: An analytical version of the SHAKE and RATTLE algorithm for rigid water models, J. Comput. Chem. 13 (1992) 952-962.  
<https://doi.org/10.1002/jcc.540130805>.
- [18] H.C. Andersen, Rattle: A « velocity » version of the shake algorithm for molecular dynamics calculations, J. Comput. Phys. 52 (1983) 24-34.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9991\(83\)90014-1](https://doi.org/10.1016/0021-9991(83)90014-1).
- [19] N. Metropolis, S. Ulam, The Monte Carlo Method, J. Am. Stat. Assoc. 44 (1949) 335-341.
- [20] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, Equivation of State Calculations by Fast Computing Machines, J. Chem. Phys. 21 (1953).  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1063/1.1699114>.
- [21] E. Adam, L. Billard, F. Lançon, Class of Monte Carlo algorithms for dynamic problems leads to an adaptive method, Phys. Rev. E - Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top. 59 (1999) 1212-1216.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.59.1212>.
- [22] H. Huang, G.H. Gilmer, T.D. De La Rubia, An atomistic simulator for thin film deposition in three dimensions, J. Appl. Phys. 84 (1998) 3636-3649.  
<https://doi.org/10.1063/1.368539>.
- [23] S. Lucas, 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 (2010) 5355-5361.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.04.064>.
- [24] J. Dalla Torre, G.H. Gilmer, D.L. Windt, R. Kalyanaraman, F.H. Baumann, P.L. O'Sullivan, J. Sapjeta, T. Díaz de la Rubia, M. Djafari Rouhani, Microstructure of thin tantalum films sputtered onto inclined substrates: Experiments and atomistic

- simulations, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 263-271. <https://doi.org/10.1063/1.1579112>.
- [25] J.E. Rubio, M. Jaraiz, I. Martin-Bragado, J.M. Hernandez-Mangas, J. Barbolla, G.H. Gilmer, Atomistic Monte Carlo simulations of three-dimensional polycrystalline thin films, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 163-168. <https://doi.org/10.1063/1.1577814>.
- [26] F. Nita, C. Mastail, G. Abadias, Three-dimensional kinetic Monte Carlo simulations of cubic transition metal nitride thin film growth, *Phys. Rev. B.* 93 (2016) 1-13. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.064107>.
- [27] U.L. J.F. Ziegler, J.P. Biersack, *The Stopping and Range of Ions in Matter*, TPergamon Press. New York. (1985).
- [28] K. Van Aeken, S. Mahieu, D. Depla, The metal flux from a rotating cylindrical magnetron: a Monte Carlo simulation, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 41 (2008) 205307.
- [29] B. Bouaouina, C. Mastail, A. Besnard, R. Mareus, F. Nita, A. Michel, G. Abadias, Nanocolumnar TiN thin film growth by oblique angle sputter-deposition: Experiments vs. simulations, *Mater. Des.* 160 (2018) 338-349. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.09.023>.
- [30] A.Y. Konobeyev, U. Fischer, Y.A. Korovin, S.P. Simakov, Evaluation of effective threshold displacement energies and other data required for the calculation of advanced atomic displacement cross-sections, *Nucl. Energy Technol.* 3 (2017) 169-175. <https://doi.org/10.1016/j.nucet.2017.08.007>.
- [31] M.P. Seah, T.S. Nunnery, Sputtering yields of compounds using argon ions, 43 (2011).
- [32] Y. Yamamura, H. Tawara, Energy dependence of ion-induced sputtering yields from monatomic solids at normal incidence, *At. Data Nucl. Data Tables.* 62 (1996) 149-253. <https://doi.org/10.1006/adnd.1996.0005>.
- [33] A. Siad, Etude numérique et expérimentale de la croissance de couches minces déposées par pulvérisation réactive, thèse Dr. l'École Natl. Supérieure d'Arts Métiers, Fr. (2016) 51-72.
- [34] R. Alvarez, C. Lopez-Santos, J. Parra-Barranco, V. Rico, A. Barranco, J. Cotrino, A.R. Gonzalez-Elipe, A. Palmero, Nanocolumnar growth of thin films deposited at oblique angles: Beyond the tangent rule, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* 32 (2014). <https://doi.org/10.1116/1.4882877>.
- [35] D.G. Sangiovanni, D. Edström, L. Hultman, V. Chirita, I. Petrov, J.E. Greene, Dynamics of Ti, N, and TiN<sub>x</sub> (x=1-3) ad molecule transport on TiN(001) surfaces, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 86 (2012). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.155443>.

*Références bibliographiques du chapitre III*

- [36] P. Bruschi, A. Nannini, M. Piotto, Three-dimensional Monte Carlo simulations of electromigration in polycrystalline thin films, *Comput. Mater. Sci.* 17 (2000) 299-304. [https://doi.org/10.1016/s0927-0256\(00\)00041-0](https://doi.org/10.1016/s0927-0256(00)00041-0).
- [37] P. Bruschi, A. Nannini, F. Pieri, Monte Carlo simulation of polycrystalline thin film deposition, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 63 (2001) 1-8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.035406>.
- [38] V. Elofsson, D. Magnfält, M. Samuelsson, K. Sarakinos, Tilt of the columnar microstructure in off-normally deposited thin films using highly ionized vapor fluxes, *J. Appl. Phys.* 113 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4804066>.
- [39] G.K. Kiema, M.J. Colgan, M.J. Brett, Dye sensitized solar cells incorporating obliquely deposited titanium oxide layers, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 85 (2005) 321-331. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.05.001>.





---

## **Chapitre IV**

---

### **Résultats expérimentaux et discussion**

## IV. Résultats expérimentaux et discussion

Ce chapitre présente les principaux résultats expérimentaux qui ont été obtenus au cours de ce travail de thèse. Ces résultats sont présentés en trois sous-chapitres : le premier sous-chapitre est consacré à la croissance morphologique et microstructurale des films de TiN, ZrN et HfN déposés par pulvérisation magnétron réactive en incidence oblique à différents angles d'inclinaison du substrat  $\alpha=5^\circ, 35^\circ, 65^\circ, 75^\circ$  et  $85^\circ$ , pour une pression de travail de 0.3 Pa et à  $300^\circ\text{C}$ . Les résultats obtenus pour ces trois systèmes binaires seront comparés entre eux. Le deuxième sous-chapitre est dédié également à la croissance morphologique et microstructurale des films de TiAlN déposés dans les mêmes conditions que les films précédents et les résultats obtenus pour cet alliage ternaire seront comparés à ceux obtenus pour TiN. Le troisième sous-chapitre présente les résultats d'une étude sur l'influence des paramètres de dépôt des films de TiN déposés à différents angles  $\alpha$ . Tout d'abord, nous étudierons l'influence de la pression de travail sur la croissance des films TiN déposés à température ambiante (RT), pour deux pressions de travail : 0.3 et 0.5 Pa. Dans un second temps, les résultats d'une étude sur l'influence de la température du substrat seront présentés pour les films minces de TiN déposés à RT,  $300^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$ , pour une pression de travail de 0.3 Pa. Les différents résultats obtenus pour ces quatre séries de nitrures seront comparés et discutés avec ceux trouvés dans la littérature. Les différents résultats obtenus seront résumés en fin de chapitre.

### IV.1 Propriétés morphologiques et microstructurales des films de TiN, ZrN et HfN

#### IV.1.1 Croissance morphologique de TiN, ZrN et HfN

La morphologie de croissance des films OAD TiN, ZrN et HfN est illustrée dans la [figure IV.1](#). Les films déposés à un angle d'inclinaison du substrat  $\alpha \geq 35^\circ$  présentent une morphologie de croissance colonnaire avec des colonnes s'étendant sur toute l'épaisseur du film. Les colonnes sont inclinées dans la direction du flux incident. En augmentant l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$ , l'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  par rapport à la normale au substrat passe de  $\beta=3^\circ$  (à  $\alpha=5^\circ$ ) à  $\beta=24.5^\circ$  (à  $\alpha=85^\circ$ ), de  $\beta=8^\circ$  (à  $\alpha=35^\circ$ ) à  $\beta=31.5^\circ$  (à  $\alpha=85^\circ$ ) et de  $\beta=13^\circ$  (à  $\alpha=35^\circ$ ) à  $\beta=34^\circ$  (à  $\alpha=85^\circ$ ) pour les films minces de TiN, ZrN et HfN, respectivement. Les colonnes sont droites et ont un diamètre relativement constant ( $\sim 92$ ,  $\sim 85$  et  $\sim 100$  nm pour les films de TiN, ZrN et HfN, respectivement), sauf à proximité de l'interface du substrat où la densité des colonnes est plus élevée. Les distances inter-colonnaires (limites entre les colonnes) sont plus marquées lorsque l'angle d'inclinaison  $\alpha$  augmente, ce qui montre clairement que la porosité augmente avec l'angle d'inclinaison du substrat. Cependant, hormis le film de TiN, il n'est pas

possible de distinguer des caractéristiques en colonne sur les micrographies MEB des films de ZrN et HfN déposés à  $\alpha=5^\circ$ , car ces couches sont très compactes, et montrent des signes de nucléation répétée le long de l'épaisseur du film.

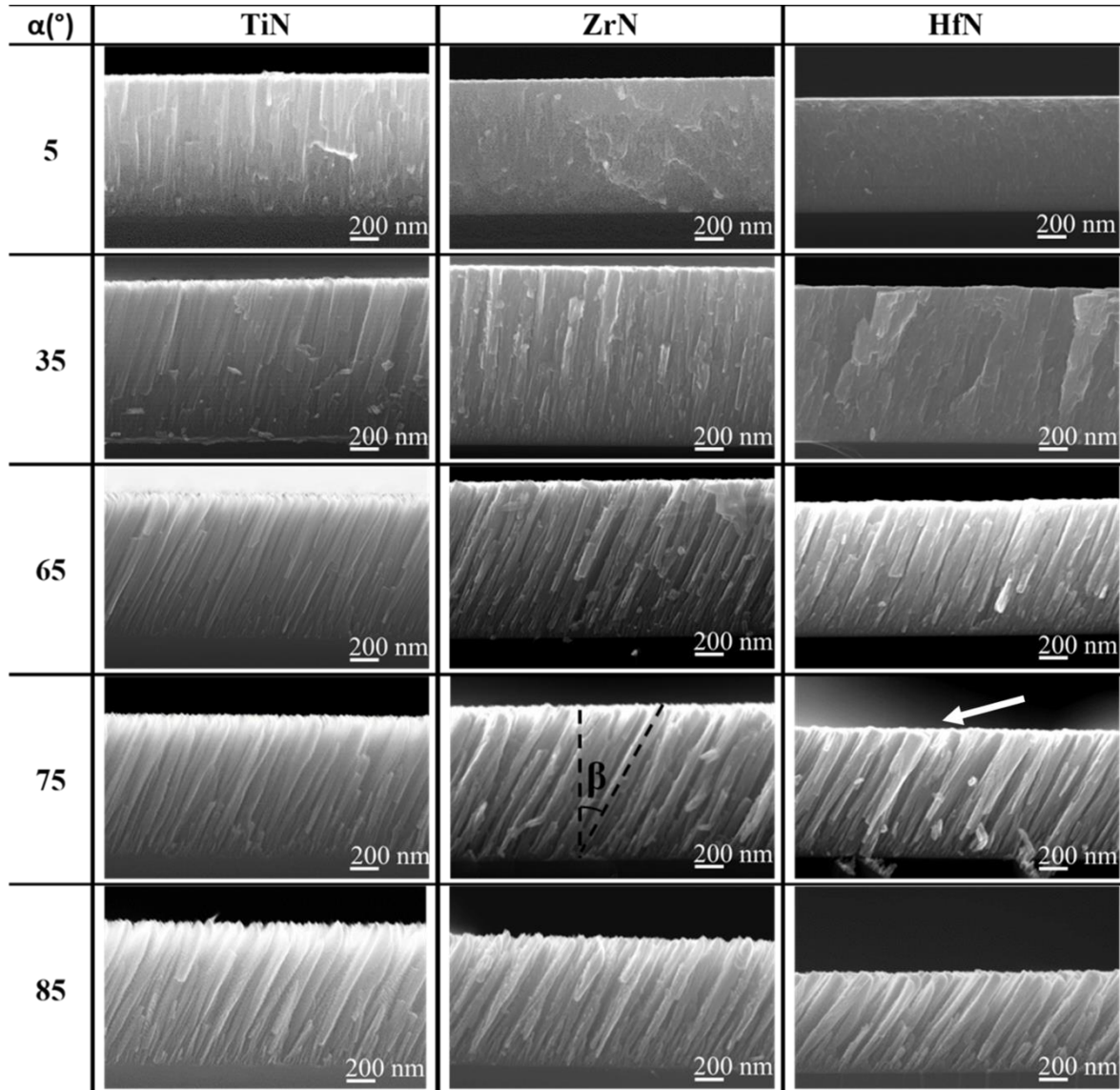


Figure IV.1. Images MEB en coupe transverse des films TiN, ZrN et HfN déposés à différents angles d'inclinaison du substrat  $\alpha$ , 300°C et 0.3 Pa. L'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  et la direction du flux des particules (flèche blanche) sont indiqués sur les images MEB du film de ZrN et HfN déposé à  $\alpha=75^\circ$  respectivement.

L'imagerie MEB en vue plane de la topographie de surface des films confirme la taille plus importante des extrémités des colonnes pour les films HfN, mais révèle également la formation d'une morphologie facettée (voir figure IV.2). Les sommets des colonnes apparaissent comme

des pyramides triangulaires ; cependant les facettes sont plus distinctes et mieux définies pour les films de TiN, comme le confirment également les mesures AFM reportées sur la [figure IV.3](#) pour les couches de TiN, ZrN et HfN déposées à  $\alpha=85^\circ$ . Les [figures IV.2](#) et [IV.3](#) montrent que la disposition des colonnes dans le plan est plus régulière pour les films TiN : la majorité des pyramides ont leur côté tourné selon la projection du flux de particules incident (indiqué par des flèches). Cependant, pour les films HfN, on peut remarquer que les colonnes émergent à la surface avec leur côté ou leur coin faisant face au flux incident. Pour plus de détails sur la disposition des colonnes dans le plan des films HfN, les lecteurs sont invités à consulter la référence [1].

La rugosité de surface quadratique moyenne (rms) a été extraite du profil de surface AFM pour ces trois matériaux déposés à  $\alpha=85^\circ$ . La surface la plus lisse est obtenue pour le film ZrN avec une rugosité de 50 nm (voir [figure IV.3b](#)). Le film TiN développe une surface rugueuse de 89 nm ([figure IV.3a](#)) en raison de la présence de facettes saillantes, mais reste inférieure à celle du film HfN qui est de 105 nm ([figure IV.3c](#)).

L'inspection visuelle des images MEB en coupe transverse et en vue plane suggère que les films HfN possèdent une plus faible porosité pour  $\alpha \leq 65^\circ$  et une plus forte porosité pour  $\alpha \geq 75^\circ$ . Cette augmentation de porosité est en très bon accord avec l'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  qui est plus élevé pour les films HfN (voir [figure IV.4](#)) et la plus grande valeur de rugosité de surface mesurée à  $\alpha=85^\circ$ .

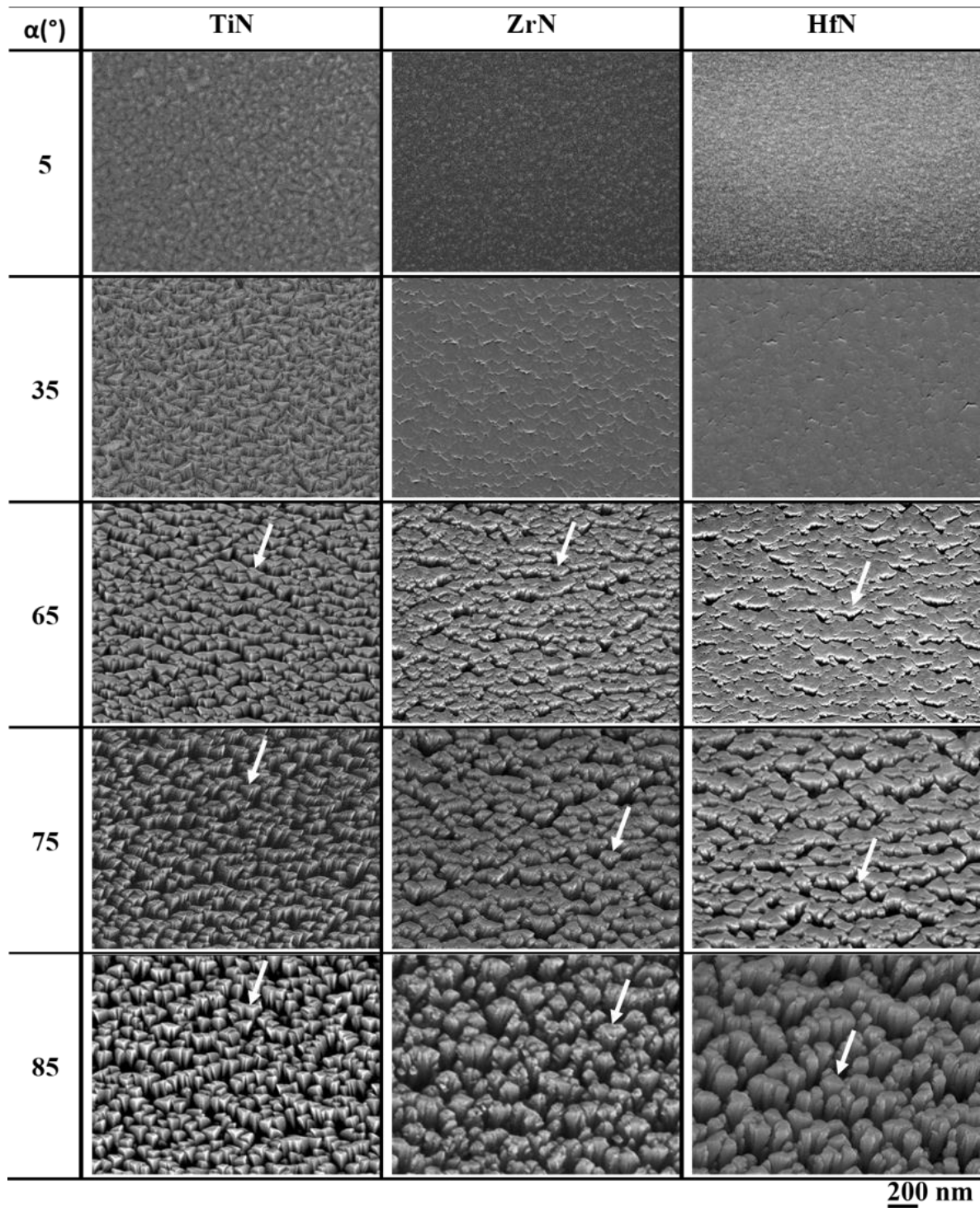


Figure IV.2. Images MEB en vue plane des films TiN, ZrN et HfN déposés à différents angles d'inclinaison du substrat  $\alpha$ , 300°C et 0.3 Pa. Les flèches blanches indiquent la direction du flux des particules incidentes.

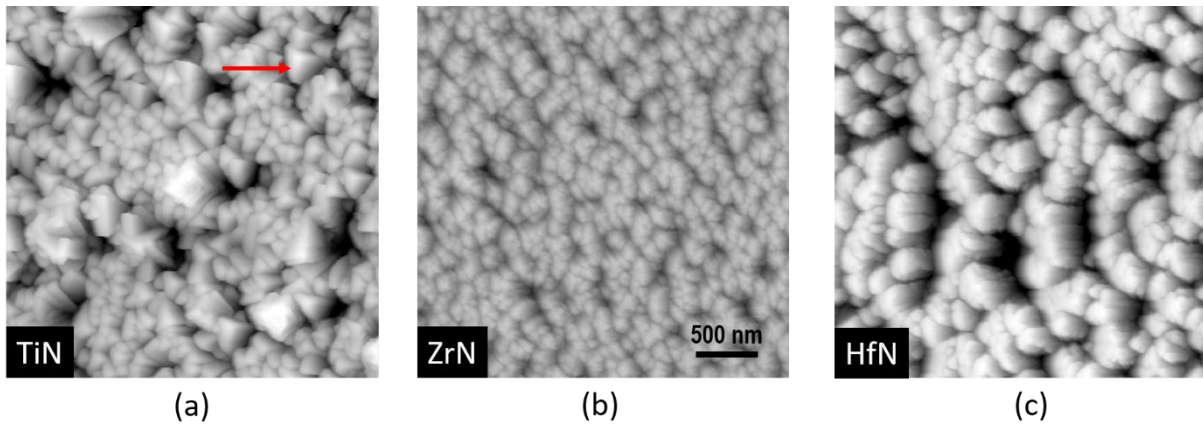


Figure IV.3. Images AFM ( $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ ) de la topographie de surface des films a) TiN, b) ZrN et c) HfN déposés à  $\alpha=85^\circ$ ,  $300^\circ\text{C}$  et  $0.3 \text{ Pa}$ . La flèche rouge indique la direction du flux de particules incident (commune aux trois images).

#### IV.1.2 Évolution de l'angle d'inclinaison des colonnes $\beta$ en fonction de $\alpha$

La figure IV.4 compare la dépendance de l'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  des films de TiN, ZrN et HfN en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$ . Notons que pour les films de ZrN et HfN déposés à  $\alpha=5^\circ$ , aucune valeur n'est indiquée en raison de l'absence de croissance colonnaire. En augmentant l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$ , l'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  augmente. Comme mentionné précédemment, cet effet est plus marqué pour les films HfN, sauf à  $\alpha=65^\circ$  pour lequel les trois séries de films ont quasiment la même valeur de l'angle d'inclinaison  $\beta$  (figure IV.4). Cependant, un phénomène de saturation est observé pour les films de TiN à  $\alpha \geq 65^\circ$ .

On constate que pour ces trois systèmes l'évolution de  $\beta$  en fonction de  $\alpha$  ne suit absolument pas le comportement des lois empiriques de Nieuwenhuizen et Haanstra [2] (règle de la tangente  $\tan \beta = \frac{1}{2} \tan \alpha$ ), de Tait *et al* [3] ( $\beta = \alpha - \arcsin\left(\frac{1-\cos\alpha}{2}\right)$ ) ou bien de Lichter-Chen [4] ( $\tan \beta = \frac{2}{3} \frac{\tan \alpha}{(1+\Phi \tan \alpha \sin \alpha)}$ ). Bien que ces lois ont été souvent utilisées dans la littérature pour rendre compte de l'évolution de  $\beta$  en fonction de  $\alpha$ , des travaux récents [5,6] ont montré que ces lois ne sont pas universelles ; en particulier  $\beta$  dépend de la nature du matériau et des conditions de dépôt. Par rapport à un flux collimaté comme c'est le cas lors d'une croissance OAD par évaporation thermique, le flux de particules généré par pulvérisation d'une cible en présence d'un plasma se caractérise par une distribution angulaire relativement large, et des énergies moyennes dans la gamme de 1 à 10 eV, bien supérieures à celle d'un flux de particules thermalisées. Par conséquent, les particules atteignent la surface du substrat avec des angles d'incidence  $\theta$  variés (voir la figure V.18 du chapitre V), notamment pour les fortes inclinaisons

du substrat pour lesquelles  $\theta < \alpha$  ; cet effet sera discuté en détail dans le Chapitre V, sur la base de résultats de simulation numérique utilisant le code de calcul SIMTRA qui donnent accès aux distributions angulaires des particules arrivant sur une surface en fonction de la pression de travail et de la géométrie de l'enceinte. De plus, le dépôt d'énergie peut conduire à une densification des couches. Tous ces effets contribuent donc à une inclinaison des colonnes plus faibles pour des dépôts OAD obtenus par pulvérisation comparativement à ceux obtenus par évaporation.

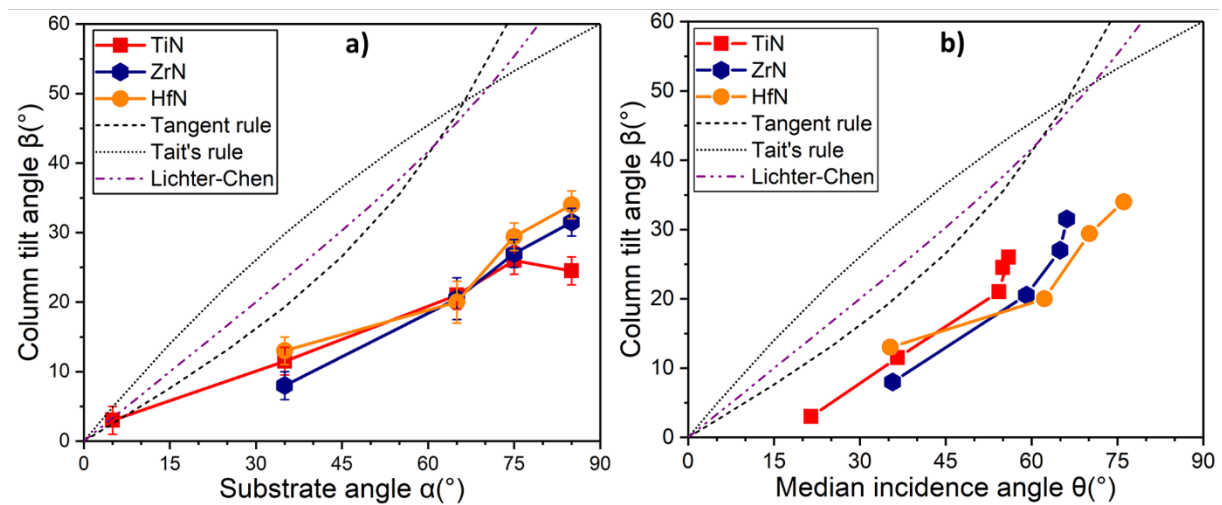


Figure IV.4. Dépendance de l'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  des films TiN, ZrN et HfN en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$  en a) et de l'angle d'incidence médian  $\theta$  des particules de Ti, Zr et Hf en b), pour une pression de travail de 0.3 Pa et à 300°C.

Afin de corréliser l'évolution de l'angle  $\beta$  aux distributions angulaires du flux de particules incidentes, nous avons reporté sur la figure V.4b les variations de  $\beta$  en fonction de l'angle d'incident médian des particules de Ti, Zr et Hf. On constate que dans cette représentation, les évolutions de  $\beta$  se rapprochent de la loi tangente. L'analyse précédente ne tient pas compte de la répartition azimutale (angle  $\phi$ ) des particules incidentes. Un traitement plus complet tenant compte des angles  $\theta$  et  $\phi$  de chaque particule a été effectué dans le cas des films de TiN à 0.3 Pa [7]. On peut ainsi définir un angle d'incidence résultant  $\theta_{res}$  (à partir du vecteur somme des directions vectorielles de chaque particule). On constate que les valeurs de  $\theta_{res}$  sont bien inférieures à  $\alpha$  pour  $\alpha > 35^\circ$ . L'évolution de  $\beta$  en fonction de  $\theta_{res}$  suit assez fidèlement la loi en cosinus de Tait *et al* [3]. Ainsi, ce n'est pas l'angle géométrique d'inclinaison du substrat, mais l'angle d'incidence des particules qui dicte, par effet d'ombrage, l'inclinaison des colonnes. D'autres mécanismes, comme la diffusion de surface (thermiquement activée), la



repulvérisation d'atomes de surface, ou encore la diffusion vers l'avant (induite par conservation de la quantité de mouvement) peuvent influencer la valeur de  $\beta$ . On peut aussi s'attendre à ce que la nature (au sens chimique) du matériau puisse jouer un rôle. Nous avons donc analysé la composition chimique des films TMN en fonction de l'angle  $\alpha$ .

#### IV.1.3 Résultats de l'analyse WDS des films minces TiN, ZrN et HfN

L'évolution du ratio N/Ti, N/Zr et N/Hf, calculé à partir des mesures par WDS, est présentée dans le [tableau IV.1](#). Aux erreurs de mesures près, on constate que la stœchiométrie des films binaires reste voisine du ratio 1 :1, indépendamment de l'angle  $\alpha$ . On pouvait s'attendre à ce résultat puisque le débit d'azote était identique pour une même série de dépôt (à angle  $\alpha$  variable), et avait été optimisé pour obtenir des composés stœchiométriques. Les valeurs moyennes du ratio Métal/N sont de 1.03, 1.15 et 0.92 pour TiN, ZrN et HfN, respectivement. Cependant, un excès en azote est observé pour le film de ZrN déposé à  $\alpha=5^\circ$  et  $\alpha=85^\circ$ , et un excès en hafnium est également observé pour le film HfN déposé à  $\alpha=75^\circ$ .

| Substrate angle $\alpha$ (°) | N/Ti | N/Zr | N/Hf |
|------------------------------|------|------|------|
| 5                            | 1.06 | 1.25 | 1.00 |
| 35                           | 1.07 | 1.11 | 0.95 |
| 65                           | 1.00 | 1.08 | 0.90 |
| 75                           | 0.93 | 1.09 | 0.85 |
| 85                           | 1.10 | 1.20 | 0.90 |

**Tableau IV.1.** L'évolution du ratio N/Ti, N/Zr et N/Hf des films minces de TiN, ZrN et HfN déposés à différents angles d'inclinaison du substrat  $\alpha$ , 300°C et 0.3 Pa.

La [figure IV.5](#) compare l'évolution de la teneur en oxygène dans les films de TiN, ZrN et HfN, déterminée à partir de l'analyse WDS. La présence de l'oxygène dans les films OAD de TiN, ZrN et HfN est due à la contamination post-croissance des films au contact de l'air ambiant. Une teneur croissante d'oxygène est observée, en augmentant l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$ , l'effet étant plus prononcé pour les films de ZrN qui semblent s'oxyder plus facilement à l'air ambiant. L'augmentation de la teneur en oxygène avec l'angle  $\alpha$  peut ainsi s'expliquer par une augmentation de la porosité des films [8], comme le laissait supposer les observations MEB ([figure IV.2](#)). Des mesures par réflectométrie des rayons X confirment une chute de la densité de ces couches pour des valeurs de  $\alpha$  croissantes. Le taux d'oxygène observé pour le film de TiN déposé à  $\alpha=5^\circ$  est nettement supérieur à la quantité (2-3%) trouvée dans le film TiN de

référence déposé à 300°C [9], car la pression de dépôt choisie (0.3 Pa) n'était pas optimale pour TiN. On a fait un compromis en GLAD pour les trois séries de ces films, c'est pourquoi la couche de TiN déposée à  $\alpha=5^\circ$  n'est pas complètement dense.

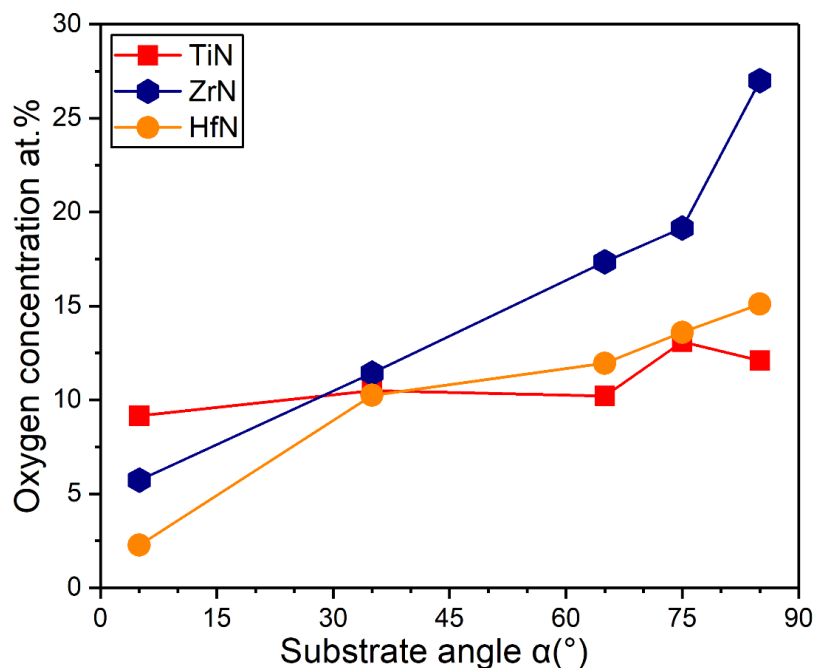


Figure IV.5. Évolution de la concentration en oxygène dans les films OAD TiN, ZrN et HfN déposés à différents angles d'inclinaison du substrat  $\alpha$ , 300°C et 0.3 Pa.

#### IV.1.4 Propriétés électriques des films de TiN, ZrN et HfN

L'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$  et les conditions de dépôt changent complètement la morphologie et la microstructure des couches minces. Pour les couches minces de TiN, ZrN et HfN, du point de vue des propriétés électriques, le changement de microstructure s'accompagne entre autres, d'une variation de la résistivité électrique à température ambiante (RT). La figure IV.6 présente l'évolution de la résistivité électrique ( $\rho$ ) de ces couches minces OAD en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$ . En augmentant l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$ , la résistivité électrique des films augmente. Cependant, un phénomène de saturation est observé pour le film de TiN à  $\alpha \geq 65^\circ$ . L'augmentation de cette résistivité électrique est plus marquée pour les films de ZrN. La perte de conductivité électrique dans les films de TiN, ZrN et HfN est vraisemblablement attribuée à l'augmentation de la porosité pour les angles d'inclinaison du substrat  $\alpha$  élevés, ce qui est en très bon accord avec le taux d'oxygène mesuré lors de l'analyse WDS de ces films minces (voir figure IV.5). Les films HfN conduisent mieux l'électricité à faibles angles d'incidence  $\alpha \leq 65^\circ$  et les films TiN à forts angles de dépôt  $\alpha \geq 75^\circ$ .

La résistivité électrique obtenue pour les couches minces de TiN, ZrN et HfN déposées à  $\alpha=5^\circ$  est de l'ordre de  $157 \mu\Omega.cm$ ,  $124 \mu\Omega.cm$  et  $81 \mu\Omega.cm$ , respectivement. Ces valeurs sont en bon accord avec de nombreux travaux de la littérature portant sur les films polycristallins. À titre d'exemple, on peut citer entre autres, la valeur de  $170 \mu\Omega.cm$  signalée par Von Seefeld *et al* [10] pour des couches de TiN déposées par pulvérisation magnétron réactive sur des substrats en Si etc..., celle de  $70 \mu\Omega.cm$  reportée par Shinkai *et al* [11] pour les films HfN polycristallins déposés sur des substrats en verre à  $300^\circ C$ . On peut citer également les valeurs reportées pour les films HfN épitaxiés ( $44-75 \mu\Omega.cm$ ) déposés sur des substrats en MgO(001) par ablation laser [12] ou par pulvérisation magnétron à impulsion de forte puissance ( $70 \mu\Omega.cm$ ) [13]. Les valeurs des résistivités électriques des films OAD de TiN, ZrN et HfN sont en revanche bien supérieures à celles des couches épitaxiées denses et stœchiométriques de TiN, ZrN et HfN de hautes qualités cristallines, soit  $12.4 \mu\Omega.cm$  [14],  $12.0 \mu\Omega.cm$  [15] et  $14.2 \mu\Omega.cm$  [16], respectivement.

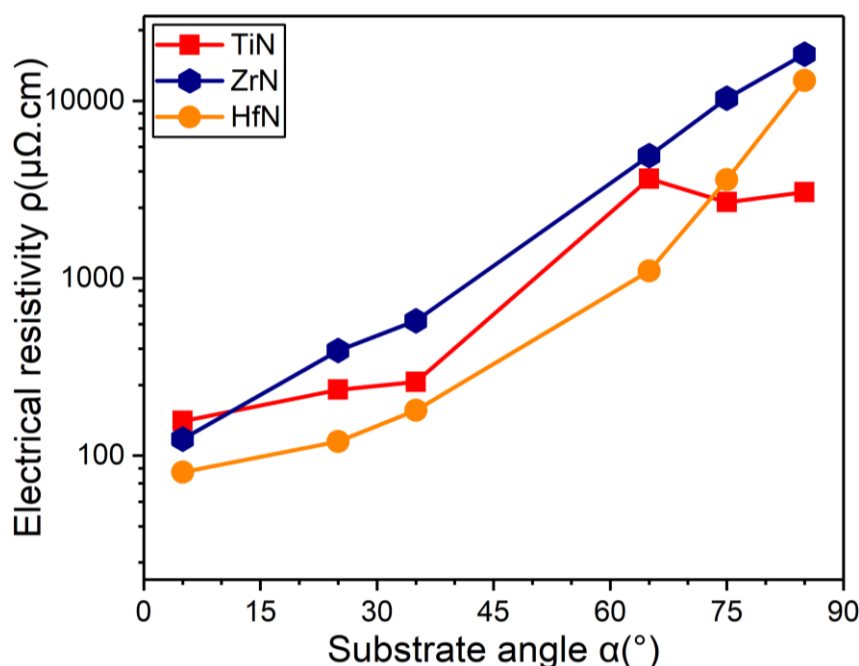


Figure IV.6. Évolution de la résistivité électrique des films minces de TiN, ZrN et HfN déposés à différents angles d'inclinaison du substrat  $\alpha$ ,  $300^\circ C$  et  $0.3 Pa$ .

#### IV.1.5 Développement de la texture dans les films OAD TiN, ZrN et HfN

Les diffractogrammes de rayons X (DRX) des films OAD présentés à la figure IV.7 montrent la présence de lignes de diffraction bien distinctes correspondant aux réflexions de Bragg 111, 200 et 220 attendues pour la structure cubique à faces centrées de type NaCl de TiN (figure

IV.7a), ZrN (figure IV.7b) et HfN (figure IV.7c). La réflexion 111 est la plus intense pour ces trois séries de nitrures de métaux de transition (TMN). Les pics de diffraction observés pour les films de TiN sont plus fins comparativement aux pics observés pour les films de ZrN et HfN. Ceci traduit une plus grande cohérence des domaines diffractants dans le cas de TiN. De plus, pour les films de TiN déposés à  $\alpha \geq 65^\circ$ , la réflexion 111 est la seule ligne détectée dans la plage  $2\theta$  balayée. Cela suggérerait que les films de TiN ont une orientation préférentielle 111 plus forte, ce qui serait en accord avec la présence d'un seul type de facettes en surface comme observé par MEB. Mais il convient de souligner ici que les analyses DRX basées uniquement sur des scans  $\theta-2\theta$  ne permettent pas de conclure sur la texture des films. Ce point sera examiné plus en détail à partir des mesures de figures de pôles qui sont présentées aux figures IV.8 et IV.9 ci-après.

On observe sur les diffractogrammes de la figure IV.7 que la position des différentes lignes DRX coïncide avec la position indiquée dans la littérature pour les poudres (voir les fiches JCPDS N° 38-1420, 35-0753 et 33-0592 pour TiN, ZrN et HfN, respectivement), sauf pour les films déposés à  $\alpha=5^\circ$ . Pour les films TiN et ZrN, on constate une légère augmentation de l'angle  $2\theta$  (voir les figures IV.7a et IV.7b) alors que pour le film HfN, les pics 111 et 200 se décalent vers des plus faibles valeurs de  $2\theta$  (voir la figure IV.7c). Une analyse de l'état de contrainte résiduelle, par la méthode des  $\sin^2\psi$ , a été effectuée dans le cas des films de HfN. Les résultats obtenus montrent que les films déposés à faible angle ( $\alpha \leq 25^\circ$ ) sont en compression (de l'ordre de 5 GPa), alors que les films déposés en incidence rasante ( $\alpha = 85^\circ$ ) ne sont pas contraints. La position des pics sur les diffractogrammes de la figure IV.7 est donc essentiellement affectée par l'état de contrainte des films.

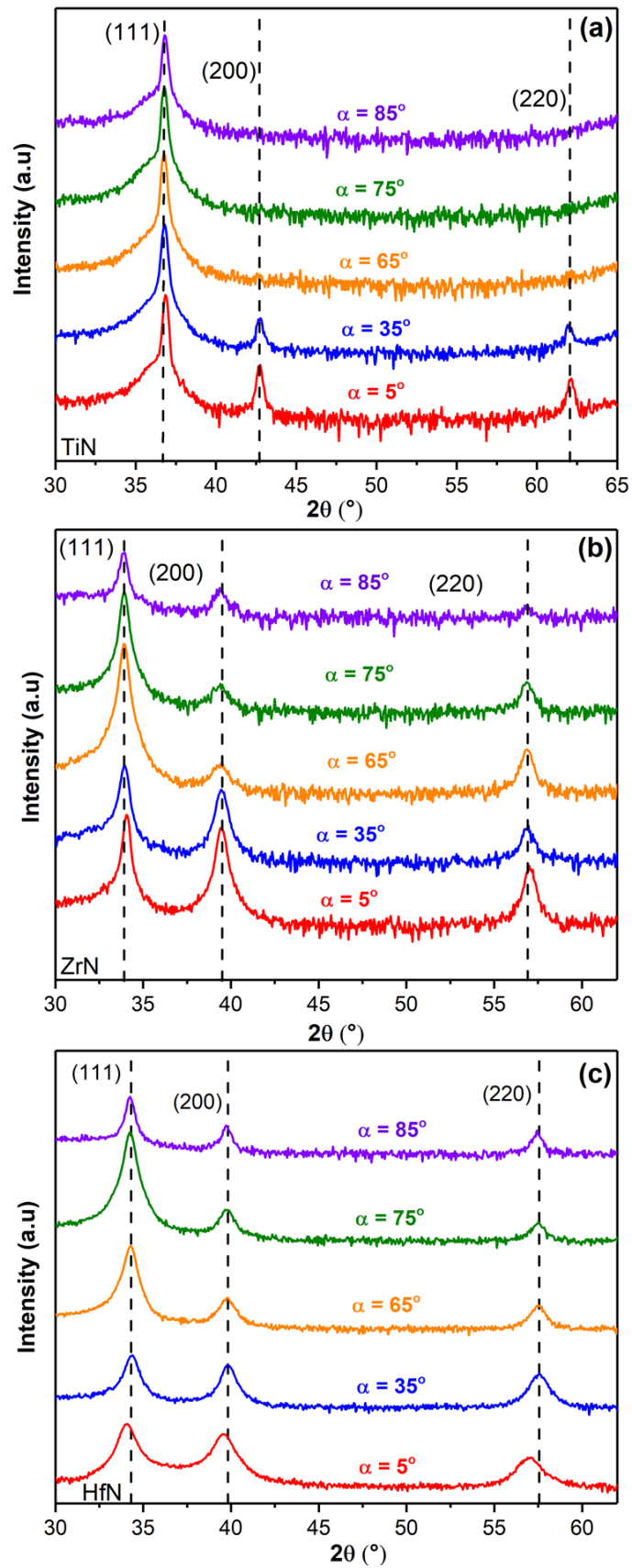


Figure IV.7. Scans DRX  $\theta$ - $2\theta$  (échelle logarithmique) des films OAD TiN en a), ZrN en b) et HfN en c) déposés à différents angles d'inclinaison du substrat  $\alpha$ . Pour une meilleure lisibilité, les scans ont été déplacés verticalement.

Les figures IV.8 et IV.9 comparent les figures de pôles DRX {111} et {200} pour les films TiN, ZrN et HfN déposés à différents angles d'inclinaison du substrat  $\alpha=5^\circ, 35^\circ, 65^\circ, 75^\circ$  et  $85^\circ$ . Les figures de pôles DRX {220} pour ces mêmes films minces sont reportées dans l'[annexe A.1](#). Pour  $\alpha=5^\circ$ , les figures de pôles ont les caractéristiques d'un matériau polycristallin avec une orientation préférentielle marginale hors plan. Dans l'ensemble, l'intensité est répartie de manière assez homogène dans le plan (le long de la direction de  $\phi$ ). Pour le film HfN, un léger renforcement de l'intensité est observé le long de la direction du flux ( $\phi=0^\circ$ ) à  $\psi\sim 8^\circ$  et  $20^\circ$  pour les réflexions (111) et (200), respectivement. Les résultats obtenus à  $\alpha=5^\circ$  indiquent que les films de TiN, ZrN et HfN développent une texture de fibre. La situation change radicalement lorsque l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha \geq 35^\circ$ , les films OAD de TiN, ZrN et HfN présentent dans ce cas, les caractéristiques d'une *texture biaxiale*, c'est-à-dire qu'ils développent à la fois des orientations préférentielles hors plan et dans le plan. Pour tous les échantillons, l'intensité la plus élevée se trouve soit au centre ou près du centre de la figure de pôle {111}, ce qui confirme que les films développent une orientation préférentielle selon les plans de croissance (111). Comme montre la figure IV.8, le maximum n'est pas exactement situé au centre des figures de pôles pour la majorité des échantillons, ce qui signifie que les plans (111) sont légèrement inclinés par rapport à la surface du film (voir la figure IV.11a). Pour les films de TiN, les figures de pôles {111} ont des maxima centraux situés à  $\psi = -3.3^\circ, -2.8^\circ, 0^\circ$  et  $3.9^\circ$ , respectivement pour les couches déposées à  $\alpha=35^\circ, 65^\circ, 75^\circ$  et  $85^\circ$ . Les maxima latéraux des différents échantillons sont situés à des valeurs de  $\psi$  différentes, sauf pour le film de TiN déposé à  $\alpha=75^\circ$ , la figure de pôle {111} révèle une texture forte (111) avec trois maxima latéraux situés à  $\psi=70^\circ$  pour  $\phi=60, 180$  et  $300^\circ$ , et trois pôles d'intensité des réflexions {200} situées à  $\psi=54^\circ$  pour  $\phi=0, 120$  et  $240^\circ$ . Par exemple, pour le film TiN déposé  $\alpha=85^\circ$ , les pôles d'intensité des trois maxima latéraux pour les réflexions {111} se trouvent à  $\psi=72.7^\circ$  pour  $\phi=60^\circ$  et  $300^\circ$ , et à  $\psi=66.5^\circ$  pour  $\phi=180^\circ$ . Les pôles d'intensité trouvés pour les réflexions {200}, sont situés à  $\psi=57.8^\circ$  pour  $\phi=0^\circ$  et à  $\psi=52.4^\circ$  pour  $\phi=120$  et  $240^\circ$ . L'intensité la plus élevée des figures de pôles {200} se trouve le long de la direction du flux incident ( $\phi=0^\circ$ ). Les figures de pôles {111} et {200} présentent chacune une symétrie d'ordre trois, ce qui est la caractéristique d'un cristal cubique orienté selon la direction [111]. Les figures de pôles {111} et {200} des films OAD de ZrN présentent des caractéristiques similaires à celles de TiN. Cependant, la position des pôles centraux 111 est plus éloignée du centre des figures de pôles, sauf pour l'échantillon ZrN déposé à  $\alpha=65^\circ$ , qui a les mêmes caractéristiques que celui de TiN déposé à  $\alpha=75^\circ$ . Ces maxima centraux se trouvent à  $\psi = -14.7^\circ, 0^\circ, 4.0^\circ$  et  $9.8^\circ$ , respectivement pour les films de ZrN déposés à  $\alpha=35^\circ, 65^\circ, 75^\circ$  et  $85^\circ$ . En plus, pour le film de ZrN déposé à  $\alpha=35^\circ$  des pôles

d'intensité supplémentaires ont été observés, situés à  $(\psi, \phi) = (55.8^\circ; 0^\circ)$ ,  $(75.6^\circ; 125^\circ)$  et  $(75.6^\circ; 235^\circ)$  pour les réflexions  $\{111\}$ , et  $(\psi, \phi) = (46.0^\circ; 70^\circ)$ ,  $(64^\circ; 180^\circ)$  et  $(46.0^\circ; 290^\circ)$  pour les réflexions  $\{200\}$ . Les maxima latéraux sont également situés à des positions de  $\psi$  différents pour les films de ZrN. Prenons l'exemple de la distribution de l'intensité des figures pôles  $\{111\}$  et  $\{200\}$  de la couche ZrN déposée à  $\alpha = 85^\circ$ . Les maxima sont situés à  $(\psi, \phi) = (74.0^\circ; 60^\circ)$ ,  $(59.0^\circ; 180^\circ)$  et  $(74.0^\circ; 300^\circ)$  pour la figure de pôle  $\{111\}$  et  $(\psi, \phi) = (64^\circ; 0^\circ)$ ,  $(46^\circ; 120^\circ)$  et  $(46^\circ; 240^\circ)$  pour la figure de pôle  $\{200\}$ . Les maxima des films ZrN semblent plus étalés dans la direction  $\phi$  que ceux de TiN et ils ont même la tendance à se diviser en deux maxima pour la figure de pôle  $\{111\}$ . Dans le cas des films de HfN, l'inclinaison des plans cristallins (111) est plus importante que celles de TiN et de ZrN (voir [figure IV.11a](#)), sauf pour les films de HfN déposés à  $\alpha = 75^\circ$  et  $85^\circ$ . L'inclinaison du plan cristallographique (111) pour le film HfN déposé à  $\alpha = 75^\circ$  est identique à celui de TiN à  $\alpha = 75^\circ$  et le plan cristallographique (111) du film HfN déposé  $\alpha = 85^\circ$  est similaire à celle de ZrN déposé à  $\alpha = 85^\circ$ . Une différence notable est la présence de maxima d'intensité supplémentaires (voir les cercles en bleu de la [figure IV.8](#) et [IV.9](#)) observés dans les figures de pôles de HfN, comme ceux observés dans le film de ZrN déposé à  $\alpha = 35^\circ$ . Prenons l'exemple du film HfN déposé à  $\alpha = 85^\circ$ , les pôles d'intensité supplémentaires sont situés à  $\phi = 0, 117$  et  $243^\circ$  pour la figure de pôle  $\{111\}$  et à  $\phi = 55, 180$  et  $305^\circ$  pour celle de  $\{200\}$ . Pour tous les films OAD de TiN, ZrN et HfN, quatre pôles d'intensité (incluant le pôle central) ont été observés pour les réflexions  $\{111\}$  et trois pôles pour les réflexions  $\{200\}$ , ce qui est en très bon accord avec les pôles d'intensité calculés à l'aide du logiciel de cristallographie CaRIne et représentés par des cercles en rouge grenat sur les [figures IV.8](#) et [IV.9](#). Cependant, pour les films OAD de HfN et le film de ZrN déposés à  $\alpha = 35^\circ$ , des maxima d'intensité supplémentaires ont été observés pour les réflexions  $\{111\}$  et  $\{200\}$ , ils sont représentés également par des cercles en bleu sur les [figures IV.8](#) et [IV.9](#). Cette observation surprenante peut s'expliquer en considérant un second variant de croissance qui est tourné dans le plan du cristal à  $180^\circ$  par rapport à l'axe  $[111]$  [1]. Les figures de pôles confirment également l'observation MEB, dans laquelle, on constate que le flux de particules a la possibilité d'arriver soit sur une face des pyramides à base triangle ou sur un coin de ces pyramides dans le cas de HfN.

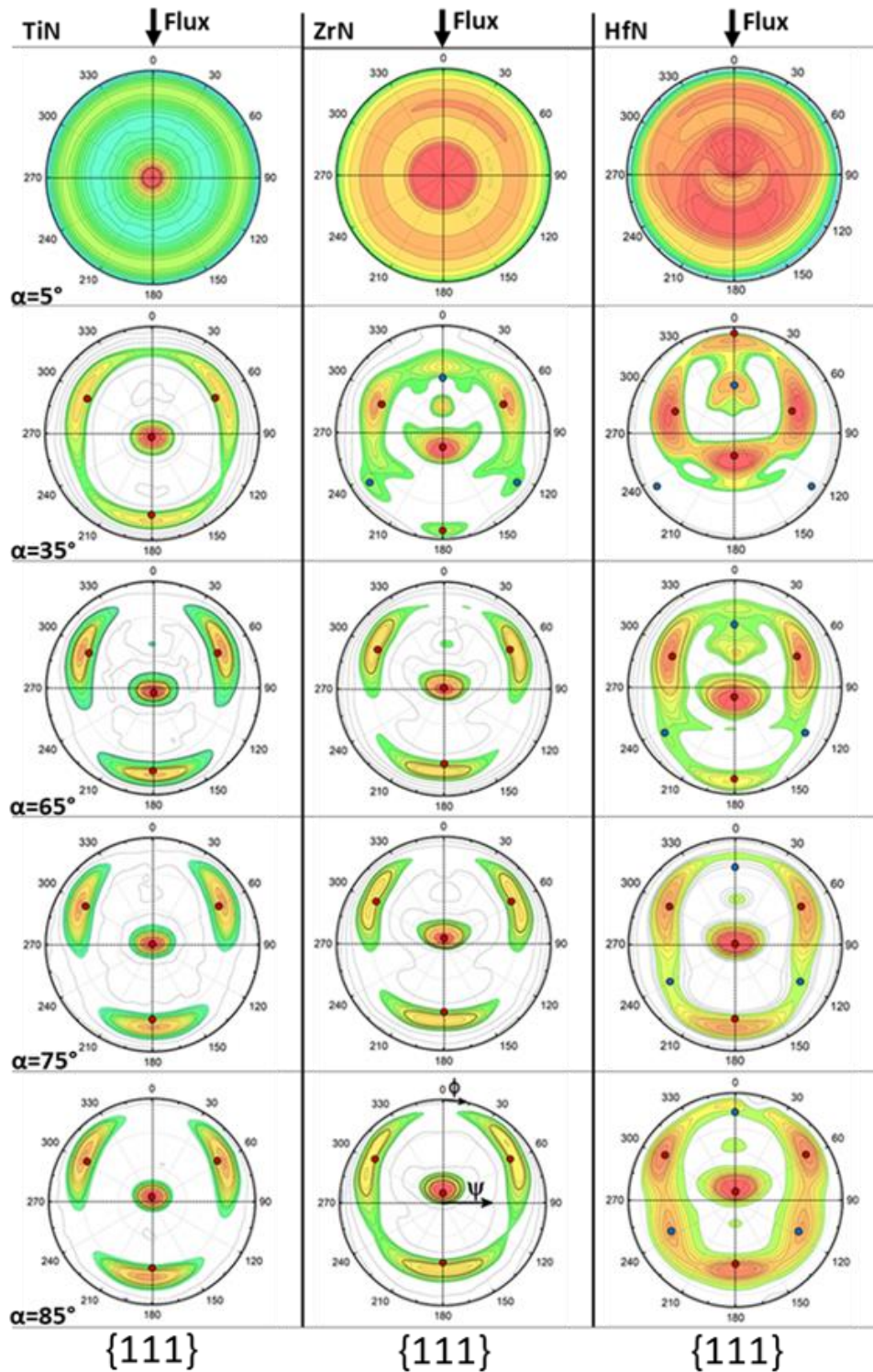


Figure IV.8. Figures de pôles  $\{111\}$  DRX des films OAD de TiN, ZrN et HfN déposés à différents angles d'inclinaison du substrat  $\alpha$ . L'échelle de couleur correspond à l'intensité isoligne normalisée (échelle logarithmique). La direction (projetée) du flux incident est indiquée par une flèche et correspond à la direction  $\phi=0^\circ$ . Les cercles de couleur indiquent les positions théoriques des pôles : les symboles bleus correspondent à une rotation de  $180^\circ$  dans le plan du principal variant de croissance représentée en rouge grenat.



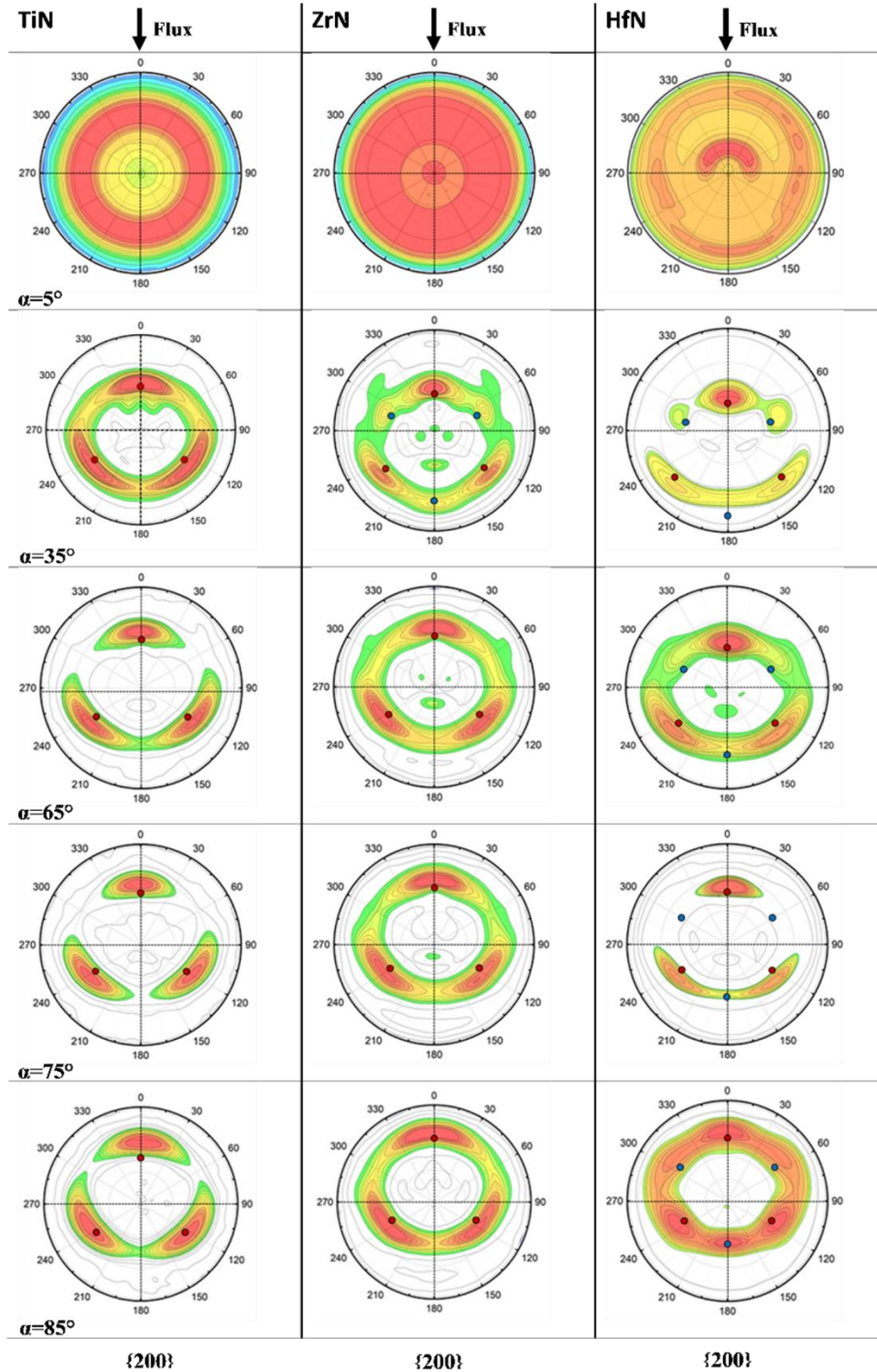


Figure IV.9. Figures de pôles  $\{200\}$  DRX des films OAD de TiN, ZrN et HfN déposés à différents angles d'inclinaison du substrat  $\alpha$ . L'échelle de couleur correspond à l'intensité isoligne normalisée (échelle logarithmique). La direction du flux incident est alignée le long de  $\phi=0^\circ$ . Les symboles cercles indiquent les positions théoriques des pôles : les symboles bleus correspondent à une rotation de  $180^\circ$  dans le plan du principal variant de croissance représentée en rouge grenat.

Les films TiN, ZrN et HfN déposés à des angles d'inclinaison du substrat  $\alpha \geq 35^\circ$  présentent une orientation préférentielle hors plan dans la direction [111]. L'analyse des figures de pôles DRX présentées aux figures IV.8 et IV.9 a révélé que l'axe [111] est incliné par rapport à la normale à la surface, sauf pour les films de TiN, ZrN et HfN déposés à  $\alpha=75^\circ$ ,  $65^\circ$  et  $75^\circ$  respectivement, où le pôle (111) coïncide avec le centre de la figure de pôle. La figure IV.10 trace l'évolution de l'angle d'inclinaison des plans cristallographiques (111) et (200) par rapport à la surface du film, en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$ . L'angle d'inclinaison du plan cristallographique  $\psi_{111}$  (figure IV.10a) augmente progressivement de  $-3.3^\circ$  à  $3.9^\circ$ , de  $-14.7^\circ$  à  $9.8^\circ$  et de  $-24.8^\circ$  à  $9^\circ$  pour les films de TiN, ZrN et HfN respectivement, avec l'augmentation de l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$ . L'augmentation de  $\psi_{(111)}$  montre que l'axe de texture est également incliné dans la direction du flux de vapeur. Cela nous permet de dire qu'il existe une relation entre l'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  et l'angle d'inclinaison des plans cristallographiques (111)  $\psi_{(111)}$ , car ces deux angles ont la même origine.

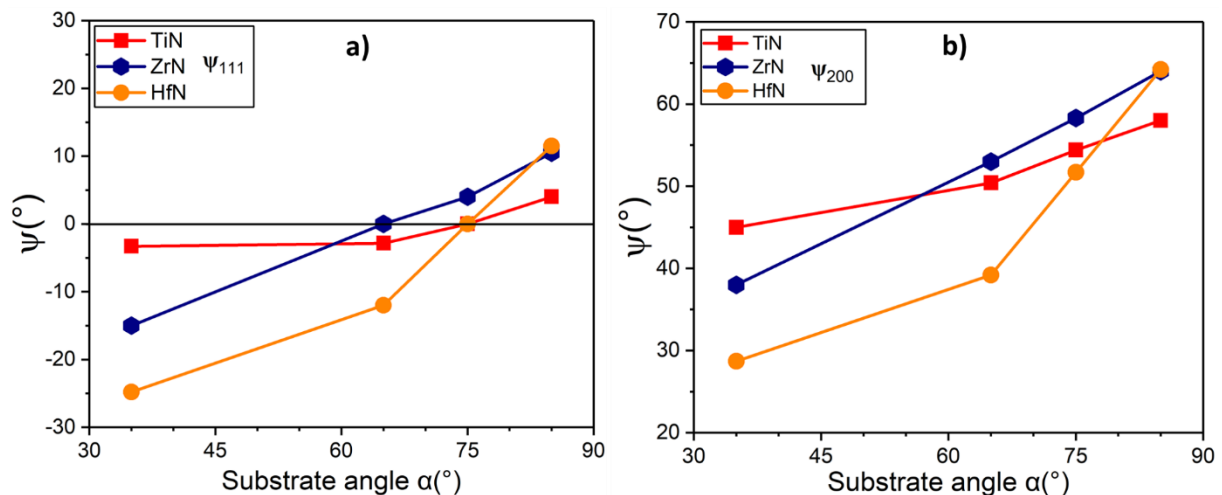


Figure IV.10. Angle d'inclinaison du cristal  $\psi$  en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$ , en a) pour les réflexions {111} et en b) pour les réflexions {200} (valeurs extraites le long de la direction du flux ( $\phi=0^\circ$ )).

L'évolution de  $\beta$  en fonction de  $\psi_{(111)}$  est reportée sur la figure IV.11. Si pour ZrN et HfN une corrélation entre ces deux grandeurs est observée, en revanche pour TiN, l'amplitude de l'inclinaison des plans ne suit pas celle de l'inclinaison des colonnes. Une plus forte diffusion de surface des espèces métalliques dans le cas de TiN pourrait expliquer ces différences. Les

calculs DFT effectués sur les surfaces (001) pour les différents systèmes étudiés confirment cette tendance (voir Chapitre V).

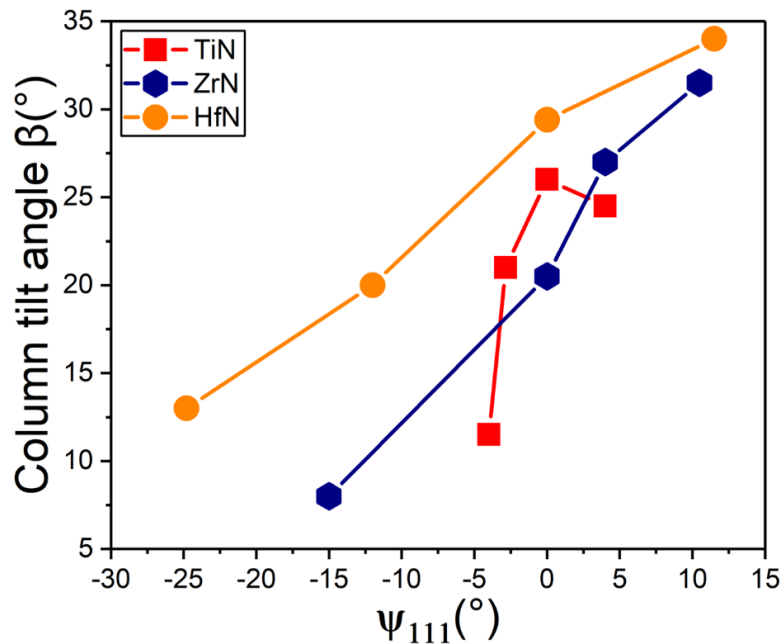


Figure IV.11. L'évolution de l'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  en fonction de l'inclinaison des plans cristalllographiques  $\psi_{(111)}$ .

Le développement d'une texture biaxiale a déjà été reporté pour des films TMN déposés hors incidence normale [1,11,12] et lié au modèle de croissance évolutive proposé par Van der Drift [19]. Dans ce modèle, les grains dont la direction de croissance est géométriquement la plus rapide sont perpendiculaires au substrat. Ici, les grains de direction de croissance [111] sont ceux qui survivent, tandis que l'alignement dans le plan des cristaux est dicté par leur section de capture maximale par rapport à la direction du flux entrant [17], voir la figure IV.12. Dans le cas des films de TiN déposés par pulvérisation magnétron dans des conditions de faible débit de  $N_2$ , Mahieu *et al* [17] ont montré que les cristaux en croissance ont une forme pyramidale à base triangulaire avec une orientation hors plan [111] et des facettes cristallines (100). Les observations MEB et DRX de nos films OAD de TiN confirment cette interprétation. Selon la figure IV.2, toutes les pyramides sont orientées de telle manière que leur côté est en face du flux de particules entrant. Pour les films OAD HfN, les figures de pôles DRX attestent d'un double alignement dans le plan, qui a été expliqué par l'existence de pyramides dont le sommet ou le côté est tourné vers le flux entrant [1], en accord avec les observations MEB de la figure IV.2, et le modèle de Mahieu *et al* [17] puisque la section de capture est équivalente pour ces deux configurations (voir la figure IV.12)

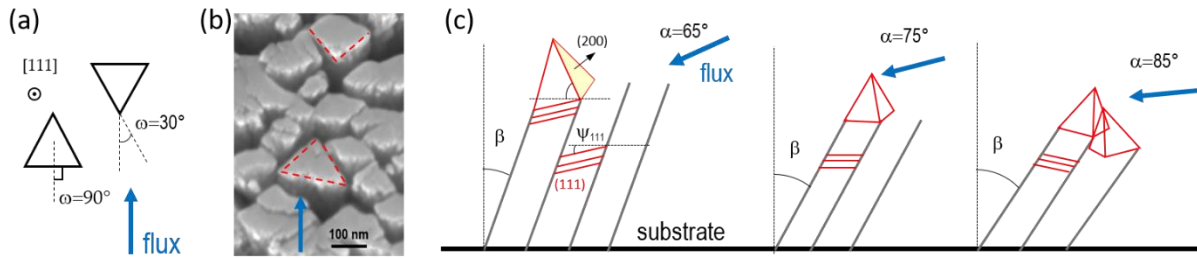


Figure IV.12 : a) Représentation schématique (à 2D) de l'orientation dans le plan de cristaux de forme triangulaire avec une orientation  $[111]$  hors plan et des facettes  $\{100\}$  ; b) image MEB de la surface du film HfN déposé à  $\alpha=75^\circ$ , montrant l'orientation des colonnes par rapport à la direction du flux ; c) schéma montrant le lien entre l'angle  $\beta$  et les angles d'inclinaison  $\psi_{111}$  et  $\psi_{200}$ .

#### IV.1.6 Mouillabilité des films de référence et des films GLAD TiN, ZrN et HfN

Dans cette section, nous présentons les propriétés de mouillabilité des films minces de TiN, ZrN et HfN. Les films déposés à  $\alpha=5^\circ$  ont été choisis comme référence et comparés aux films déposés à  $\alpha=85^\circ$  (GLAD). Des micrographies optiques représentatives de gouttelettes d'eau en contact avec les surfaces de TiN, ZrN et HfN sont représentées sur la figure IV.14 pour les films GLAD et de référence. Les films de référence sont hydrophobes, avec un angle de contact  $\theta$  typique des gouttelettes d'eau  $\sim 96^\circ$ , les échantillons de GLAD se révèlent hydrophiles, avec des valeurs de l'angle de contact  $\theta$  diminuant jusqu'à  $21^\circ$ ,  $17^\circ$  et  $7^\circ$  pour les films de HfN, ZrN et TiN, respectivement. Ces mêmes tendances sont observées lors de l'utilisation de deux autres liquides de mouillage (voir le tableau IV.2). Les résultats obtenus pour les films de référence sont en pleine conformité avec ceux rapportés dans la littérature [20]. Par exemple, Abdallah *et al* [21] ont rapporté des valeurs de  $\theta$  d'environ  $85^\circ$ ,  $62^\circ$  et  $46^\circ$  pour les films stœchiométriques  $ZrN_x$  ( $x=0.91-1.22$ ) en contact avec l'eau, l'éthylène glycol et le diiodo-méthane, respectivement, en bon accord avec les valeurs  $96^\circ$ ,  $60^\circ$  et  $45^\circ$  de  $\theta$  trouvées pour ZrN. Une valeur  $\theta$  similaire de  $95^\circ$  est également reportée pour les gouttelettes d'eau par Musil *et al* [22] pour les films de ZrN déposés par pulvérisation cathodique. Une valeur légèrement inférieure à  $75^\circ$  est signalée par Chien *et al.* pour les revêtements de TiN obtenus par pulvérisation RF [23]. Le caractère hydrophobe des films de TiN, ZrN et HfN est attribué à la faible électronégativité des métaux de transition du groupe IVb [24].

La figure IV.13 montre l'évolution de l'angle de contact de gouttelettes d'eau en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$  pour la série ZrN. On observe une diminution monotone de

l'angle de contact  $\theta$  en fonction de  $\alpha$ . Ces résultats montrent que l'on peut contrôler la mouillabilité de surface en pilotant l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$  lors d'un dépôt OAD.

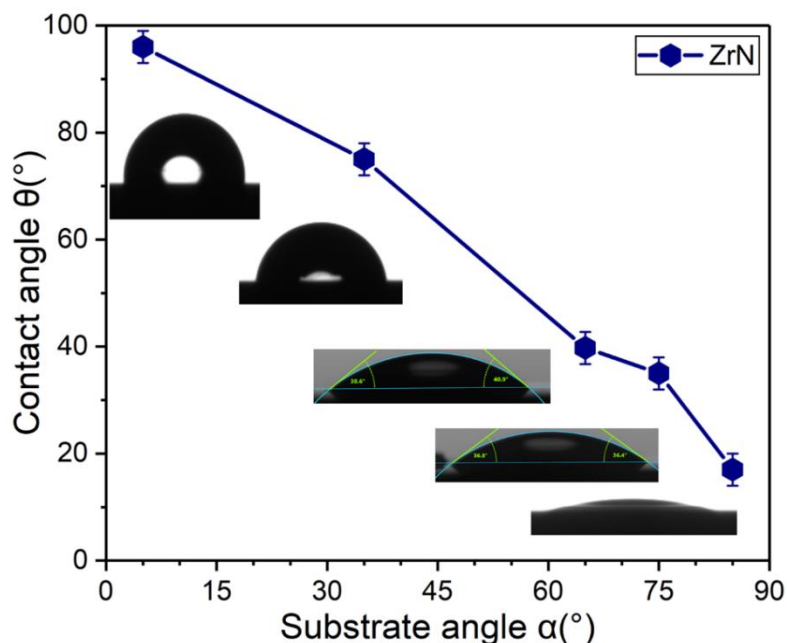


Figure IV.13 Évolution de l'angle de contact  $\theta$  de gouttelettes d'eau en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$  pour la série ZrN.

| Angle de Contact $\theta$ (°)                            | Angle d'inclinaison du substrat $\alpha=5^\circ$  | TiN      | ZrN      | HfN      |
|--|---|----------|----------|----------|
|  | Eau   | 96.3±0.3 | 96.1±1.0 | 96.1±0.1 |
|  | Diiodo-méthane                                    | 34.0±6   | 44.8±0.4 | 42.7±3.2 |
|  | Éthylène glycol                                   | 61.6±0.9 | 60.2±0.1 | 67.8±0.3 |
| Énergie de surface libre $\gamma_s$ (mJ/m <sup>2</sup> ) |   | 44.2±1.4 | 38.1±1.2 | 33.2±2.8 |
| Angle de Contact $\theta$ (°)                            | Angle d'inclinaison du substrat $\alpha=85^\circ$ | TiN      | ZrN      | HfN      |
|  | Eau   | 6.9±0.8  | 17.0±0.6 | 21.0±1.1 |
|  | Diiodo-méthane                                    | 0        | 0        | 0        |
|  | Éthylène glycol                                   | 4.9±1.4  | 9.7±1.1  | 12.7±0.2 |
| Énergie de surface libre $\gamma_s$ (mJ/m <sup>2</sup> ) |   | 70.5±1.3 | 65.4±3.8 | 56.1±1.2 |

Tableau IV.2. Angles de contact  $\theta$  et énergies de surface libre des couches minces de TiN, ZrN et HfN déposées à un angle d'inclinaison du substrat  $\alpha=5^\circ$  et  $85^\circ$ .

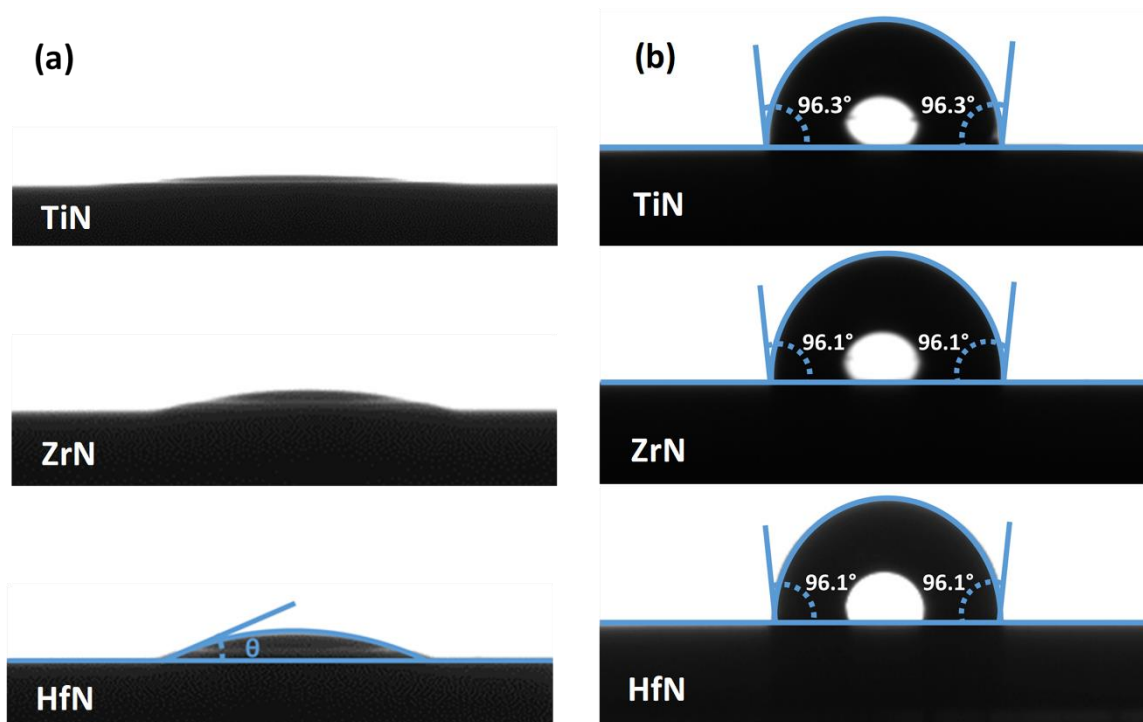


Figure IV.14. Micrographies optiques des gouttelettes d'eau en contact avec la surface des films minces de TiN, ZrN et HfN, en a) déposés à  $\alpha=85^\circ$  et en b) en incidence quasi normale  $\alpha=5^\circ$ . L'angle de contact  $\theta$  est indiqué sur l'image HfN à  $\alpha=5^\circ$ .

Les variations de l'angle de contact  $\theta$  sont corrélées aux variations de l'énergie de surface libre  $\gamma_s$ , et un angle contact plus important reflète généralement une énergie de surface libre plus faible. L'énergie de surface libre des films de référence et de GLAD a été extraite des mesures de  $\theta$  selon le modèle OWRK (voir la relation II.9 du chapitre II), et les valeurs sont indiquées dans le [tableau IV.2](#) ci-dessus. Pour les films de référence, des valeurs de 44, 38 et 33  $\text{mJ/m}^2$  ont été obtenues pour TiN, ZrN et HfN, respectivement. Ces valeurs sont conformes aux valeurs publiées pour les couches minces et les revêtements TMN : environ 40  $\text{mJ/m}^2$  pour le film TiN [14,17,19,20] et 35  $\text{mJ/m}^2$  pour le film ZrN [14,15,19]. La composante polaire s'avère négligeable pour tous les films TMN de référence. Pour les films GLAD, une augmentation apparente et significative de l'énergie de surface libre est constatée par rapport aux films de référence :  $\gamma_s=70.5\pm 1.3$ ,  $65.4\pm 3.8$  et  $56.1\pm 1.2$   $\text{mJ/m}^2$  pour les films TiN, ZrN et HfN déposés à  $\alpha=85^\circ$ , respectivement (voir le [tableau IV.2](#)). Sur la base de ces résultats, on peut conclure que la mouillabilité est considérablement améliorée pour les films GLAD, et parmi les films GLAD TMN, le TiN présente le caractère le plus mouillant.

L'énergie de surface libre est affectée par de nombreux facteurs, dont la chimie et la rugosité de la surface. Une augmentation de la rugosité de la surface fournira une plus grande surface

de contact au liquide. Les valeurs indiquées dans le [tableau IV.2](#) sont obtenues à partir de la relation II.9 du chapitre II mentionnée précédemment, qui n'est valable que pour un liquide reposant sur une surface plane, lisse et chimiquement homogène. Alors que pour les films de référence, cette hypothèse peut être valable en raison de leur faible rugosité de surface ( $< 10$  nm), ce n'est plus le cas pour les films GLAD. De ce fait, une analyse plus appropriée, tenant compte de la topographie de surface à l'échelle nanométrique [27], serait nécessaire, ce qui dépasse la portée de la présente étude. Néanmoins, la valeur plus importante de  $\gamma_s$  du film GLAD TiN peut être comprise par sa rugosité de surface relativement élevée (89 nm) et l'existence de facettes bien définies (avec une taille latérale typique de 100 nm) comparativement aux films GLAD de ZrN et HfN. Selon Lugscheider et Bobzin [26], les revêtements ayant une énergie de surface libre relativement faible (et une faible composante polaire) présentent une bonne résistance à l'adhérence. Les présents résultats obtenus à partir de mesures d'angle de contact  $\theta$  sur des films de référence déposés dans des conditions conventionnelles (incidence quasi normale) confirment que les TMN du groupe IVb sont des revêtements propices aux applications tribologiques. Parmi ces trois TMN étudiés, le film GLAD TiN présente la plus grande composante polaire ( $\gamma_s^p \sim 19.7$  mJ/m<sup>2</sup>), correspondant à une polarité fractionnaire proche de 0.3, une valeur qui devrait conduire à une adhésion cellulaire maximale [28]. Par conséquent, le film GLAD TiN serait un revêtement approprié avec une compatibilité optimale avec les fibroblastes pour les applications biomédicales.

## IV.2 Propriétés morphologiques et microstructurales des films de TiAlN

### IV.2.1 Croissance morphologique de TiAlN

Les films OAD TiAlN présentent une croissance colonnaire bien définie, avec des colonnes s'étendant sur toute l'épaisseur du film ([figure IV.15](#)). Les colonnes sont inclinées dans la direction du flux entrant. En augmentant l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$ , l'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  par rapport à la normale au substrat augmente. Il passe de  $\beta \sim 0^\circ$  (à  $\alpha = 5^\circ$ ) à  $\beta = 24^\circ$  (à  $\alpha = 75^\circ$ ), voir la [figure IV.20](#). Comme les films présentés à la section [IV.1.1](#), les colonnes des films TiAlN sont droites et ont un diamètre relativement constant ( $\sim 80$  nm), sauf à proximité de l'interface du substrat où la densité de la colonne est plus élevée. Les limites entre les colonnes sont également plus marquées lorsque l'angle d'inclinaison  $\alpha$  augmente, mais elles sont moins bien définies comparativement aux films TiN ([figure IV.1](#)), ce qui nous permet de dire que les films TiAlN sont moins poreux que ceux de TiN. La topographie de surface des films TiAlN révèle la formation d'une structure facettée comme les systèmes binaires étudiés précédemment ([figure IV.2](#)), et similaire à celle de TiN. Les sommets des colonnes forment

essentiellement des facettes triangulaires avec leur côté tourné vers la projection du flux de particules (indiqué par des flèches). Pour  $\alpha=35^\circ$ ,  $65^\circ$  et  $75^\circ$ , un certain phénomène de regroupement (association des colonnes) [29] est également observé dans la direction transversale au flux entrant.

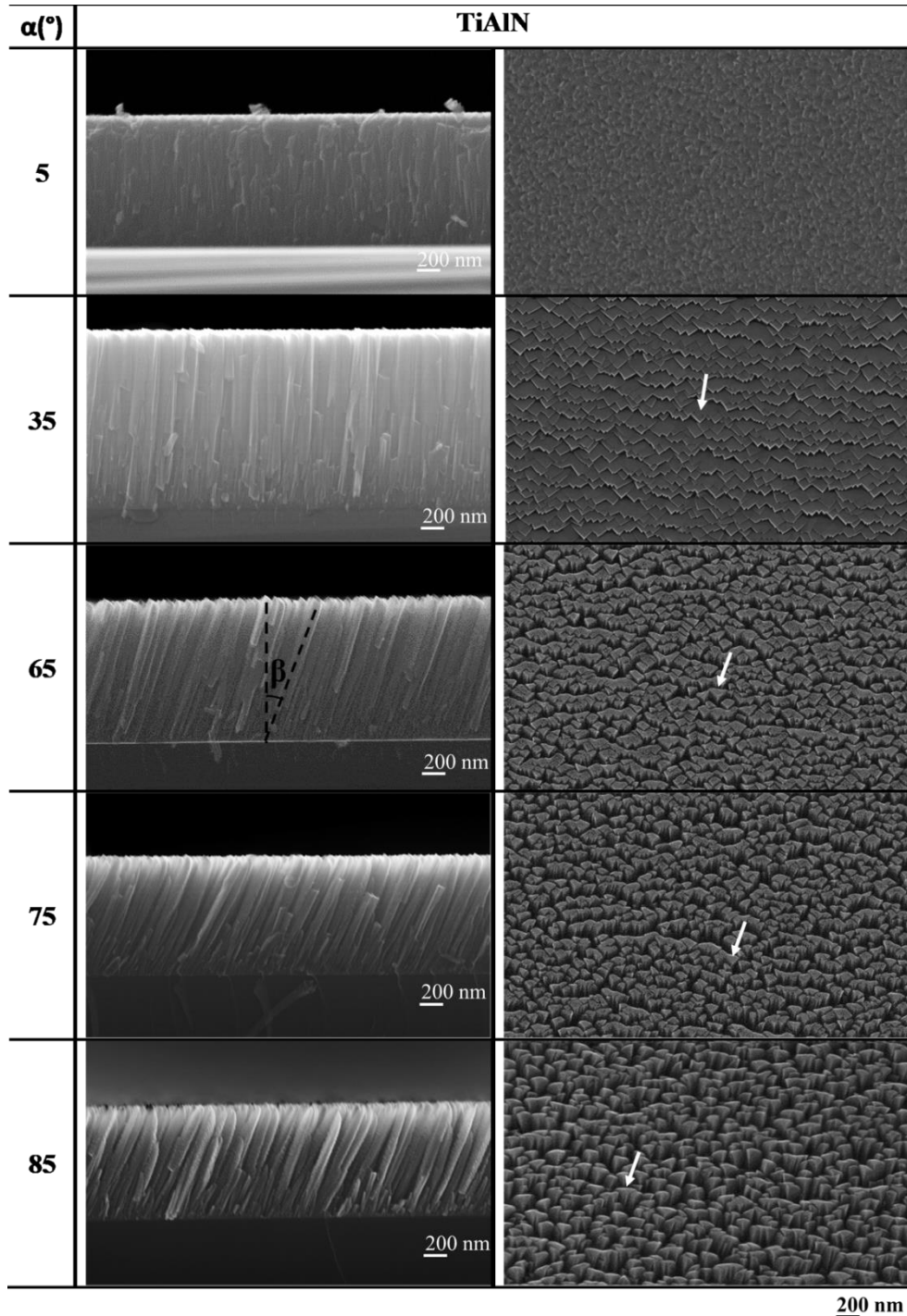


Figure IV.15. Images MEB en coupe transverse et en vue plane des films TiAlN déposés à différents angles d'inclinaison du substrat  $\alpha$ ,  $300^\circ\text{C}$  et  $0.3\text{ Pa}$ . L'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  est indiqué sur l'image MEB du film de TiAlN déposé à  $\alpha=65^\circ$ . Les flèches blanches indiquent la direction du flux de particules.



#### IV.2.2 Résultats WDS des films minces TiAlN

Les ratios  $N/(Ti+Al)$  et  $Al/(Ti+Al)$ , pour les films OAD TiAlN sont présentés dans le [tableau IV.3](#). Le rapport  $N/(Ti+Al)$  montre que les couches minces obtenues pour les différents angles d'inclinaison du substrat  $\alpha$  sont quasiment stœchiométriques. Cependant, un léger excès en azote est observé pour le film déposé à  $\alpha=85^\circ$ . En moyenne, l'évolution du rapport  $N/(Ti+Al)$  est plutôt constante avec une valeur autour de 1.07, comme attendu par le débit constant de  $N_2$  fourni pendant le dépôt. La valeur constante (0.6) trouvée pour le rapport  $Al/(Ti+Al)$  montre que les films OAD de TiAlN ont un excès en aluminium par rapport à la composition TiAl de la cible utilisée. Cela nous permet de dire que les atomes d'Al se pulvérisent plus facilement comparativement aux atomes de Ti.

| Substrate angle $\alpha$ ( $^\circ$ ) | 5    | 35   | 65   | 75   | 85   |
|---------------------------------------|------|------|------|------|------|
| $N/(Ti+Al)$                           | 1.07 | 1.07 | 1.05 | 1.00 | 1.15 |
| $Al/(Ti+Al)$                          | 0.61 | 0.60 | 0.61 | 0.59 | 0.62 |

**Tableau IV.3.** L'évolution des ratios  $N/(Ti+Al)$  et  $Al/(Ti+Al)$  des films minces TiAlN déposés à différents angles d'inclinaison du substrat  $\alpha$ , à  $300^\circ\text{C}$  et  $0.3\text{ Pa}$ .

L'évolution de la teneur en oxygène dans les films TiAlN a été déterminée à partir de l'analyse WDS et est présentée à la [figure IV.16](#). Comme mentionné dans la section **IV.1.3**, la présence d'oxygène dans les films minces est due à la contamination post-croissance à l'air ambiant. Une augmentation de la teneur en oxygène a été observée, en augmentant l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$ , l'effet étant plus prononcé pour le film TiAlN déposé à  $\alpha=85^\circ$ . Cette observation est en parfait accord avec la fraction de vide croissante mise en évidence par les images MEB ([figure IV.15](#)). La tendance illustrée à la [figure IV.16](#) en termes d'évolution de la teneur en oxygène montre que la porosité est plus importante pour les angles  $\alpha$  élevés, associé à une densité de film plus faible. En termes de comparaison, les films TiAlN déposés par OAD ont une meilleure résistance à l'oxydation [30] que ceux de TiN, sauf à  $\alpha=85^\circ$  où la porosité du film est plus importante..

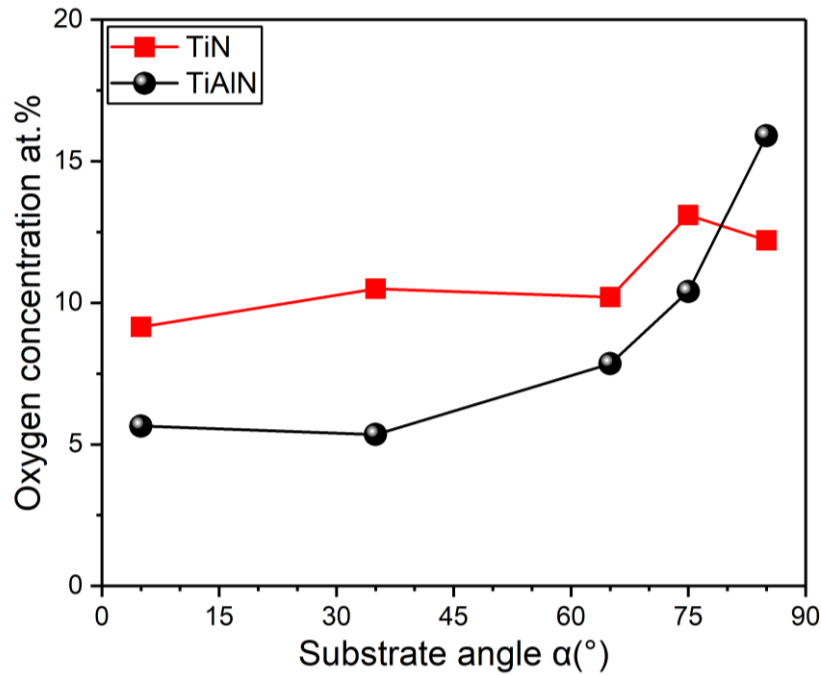


Figure IV.16. Évolution de la concentration en oxygène dans les films OAD TiAlN déposés à différents angles d'inclinaison du substrat  $\alpha$ , à 300°C et 0.3 Pa.

#### IV.2.3 Propriétés électriques des films OAD TiAlN

La technique OAD change complètement la morphologie et la microstructure des couches minces. Dans le cas des films TiAlN, ce changement reflète entre autres, la variation de la résistivité électrique  $\rho$  du film à température ambiante (RT). Cette variation de résistivité électrique en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$  est présentée à la figure IV.17. En augmentant l'angle  $\alpha$ , la résistivité électrique du film augmente. L'augmentation de la porosité en fonction de l'angle  $\alpha$  pourrait être la principale responsable de la perte de conductivité électrique dans les films OAD TiAlN, ce qui est en très bon accord avec le taux d'oxygène mesuré lors de l'analyse WDS de ces films minces (voir figure IV.16). La résistivité électrique obtenue pour le film mince TiAlN déposé en incidence quasi normale ( $\alpha=5^\circ$ ) est de  $3.3 \times 10^3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ , environ 20 fois plus grande que celle TiN. Cette tendance est également remarquée pour les autres angles de dépôt  $\alpha$ , mais plus prononcée pour  $\alpha=35^\circ$  et  $85^\circ$  (voir la figure IV.17). L'augmentation de la résistivité électrique des films TiAlN par rapport aux films TiN est due à la présence de l'aluminium, qui diminue d'une manière significative la conductivité électrique de ces couches minces, en raison du caractère diélectrique de AlN [31]. Pour une composition chimique voisine ( $\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.25}\text{N}_{0.50}$ ), une valeur de résistivité de  $2800 \mu\text{m} \cdot \text{cm}$  a été reportée par Yun *et al.* [32] pour des films déposés par couche atomique (ALD) assistée par plasma.

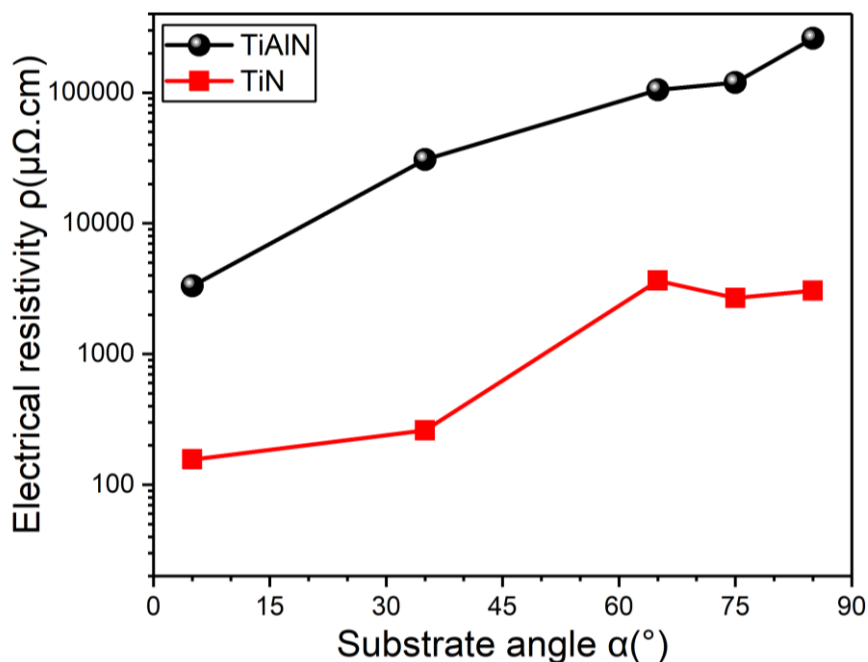


Figure IV.17. Évolution de la résistivité électrique des films minces TiAlN déposés à différents angles d'inclinaison du substrat  $\alpha$ , 300°C et 0.3 Pa.

#### IV.2.3 Développement de la texture dans les films OAD TiAlN

Les scans  $\theta$ - $2\theta$  des films OAD TiAlN déposés à différents angles d'inclinaison du substrat  $\alpha$  sont présentés à la figure IV.18. Ils montrent la présence des lignes de diffraction relativement fines correspondantes aux réflexions de Bragg 111 et 200 d'une structure cubique de type NaCl. La réflexion 111 est quasiment la seule ligne de diffraction détectée dans la plage  $2\theta$  ( $30^{\circ}$ -  $65^{\circ}$ ) balayée. Cela suggérerait que les films TiAlN ont une orientation préférentielle selon [111], tout comme les systèmes binaires étudiés précédemment. Pour le film TiAlN déposé à  $\alpha=35^{\circ}$  un pic de diffraction du substrat (Si) a été détecté, et il est noté S sur le scan  $\theta$ - $2\theta$  correspondant. On observe que la position des pics est peu influencée par l'angle d'inclinaison du substrat, ce qui suggère un niveau de contrainte similaire.

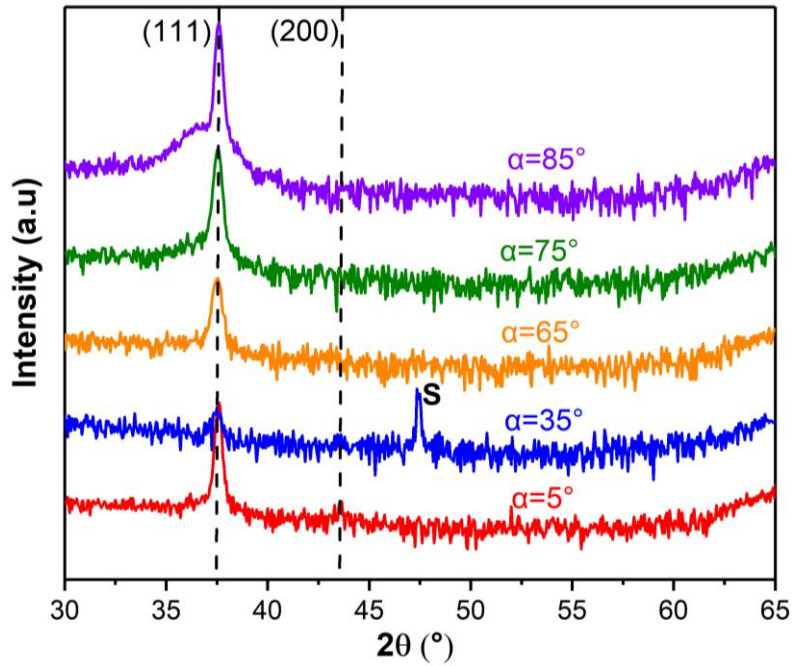


Figure IV.18. Scan DRX  $\theta$ - $2\theta$  (échelle logarithmique) des films OAD TiAlN déposés à différents angles d'inclinaison du substrat  $\alpha$ . Pour une meilleure clarté, les scans ont été déplacés dans l'échelle verticale. S est le pic correspondant à la réflexion du substrat.

La figure IV.19 montre les figures de pôles DRX  $\{111\}$  et  $\{200\}$  pour les films TiAlN déposés à différents angles d'inclinaison du substrat  $\alpha=5^\circ, 35^\circ, 65^\circ, 75^\circ$  et  $85^\circ$ . Pour le film déposé à  $\alpha=5^\circ$ , les figures de pôles ont les caractéristiques d'un matériau polycristallin avec une orientation préférentielle marginale hors plan. L'intensité est répartie de manière assez homogène dans le plan (le long de la direction de  $\phi$ ). Cependant, un léger renforcement de l'intensité est observé à  $\psi\sim 15^\circ$  ( $\phi=225^\circ$ ) et  $\psi\sim 31^\circ$  ( $\phi=45^\circ$ ) pour les réflexions  $\{111\}$  et  $\{200\}$ , respectivement. Les résultats obtenus à  $\alpha=5^\circ$ , indiquent que les films TiAlN développent une croissance polycristalline de texture en fibre comme celles observées précédemment pour les de TiN, ZrN et HfN. Pour  $\alpha \geq 35^\circ$ , la situation change complètement, les films OAD TiAlN présentent les caractéristiques d'une texture biaxiale. Autrement dit, ils développent à la fois des orientations préférentielles hors plan et dans le plan. L'intensité la plus élevée des réflexions  $\{111\}$  se trouve à proximité du centre de la figure de pôle, ce qui confirme que les films développent une orientation préférentielle  $\{111\}$ . Comme le montre la figure IV.19, le maximum n'est pas exactement situé au centre des figures de pôles, ce qui signifie que le plan  $\{111\}$  est légèrement incliné par rapport à la surface du film. Les figures de pôles  $\{111\}$  ont des maxima centraux situés à  $\psi = -23.4^\circ, -10.5^\circ, -5.9^\circ$  et  $-1.4^\circ$ , respectivement pour les couches déposées à  $\alpha=35^\circ, 65^\circ, 75^\circ$  et  $85^\circ$ . Les maxima latéraux des différents échantillons sont situés

à des valeurs de  $\psi$  différentes, sauf pour l'échantillon à  $\alpha=85^\circ$ . Pour cet échantillon, les pôles d'intensité des trois maxima latéraux de la réflexion  $\{111\}$  se trouvent à  $\psi=71^\circ$  pour  $\phi=60^\circ$ ,  $180^\circ$  et  $300^\circ$ . Les pôles d'intensité trouvés pour les réflexions  $\{200\}$ , sont situés à  $\psi=54.4^\circ$  pour  $\phi=0^\circ$ ,  $120^\circ$  et  $240^\circ$ . L'intensité la plus élevée des figures de pôles  $\{200\}$  se trouve le long de la direction du flux incident ( $\phi=0^\circ$ ). Les figures de pôles  $\{111\}$  et  $\{200\}$  présentent une symétrie d'ordre 3 dans le plan, ce qui correspond à la caractéristique d'un cristal cubique orienté selon la direction  $[111]$ . Ces données expérimentales sont en remarquable accord avec les valeurs théoriques des figures de pôles calculées à l'aide du logiciel de cristallographie CaRIne et représentées par des cercles en rouge grenat sur la [figure IV.19](#). Pour  $\alpha=35^\circ$ , les pôles d'intensité  $\{111\}$  se trouvent à des positions spécifiques  $(\psi, \phi)$  suivantes :  $(82.8^\circ, 0^\circ)$ ,  $(60.3^\circ, 72.5^\circ)$ ,  $(-23.4^\circ, 180^\circ)$  et  $(60.3^\circ, 290^\circ)$ . Ces positions sont également en bon accord avec les valeurs calculées en superposant une direction hors plan  $[111]$  incliné de  $-23.4^\circ$  par rapport à la normale à la surface. La [figure IV.20](#) résume l'évolution de l'angle d'inclinaison des plans cristallographiques  $(111)$   $\psi_{111}$  et  $(200)$   $\psi_{200}$  par rapport à la surface du film, ainsi que l'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$ , respectivement, en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$ . Les angles d'inclinaison des plans cristallographiques  $\psi_{111}$  et  $\psi_{200}$  augmentent quasi linéairement, ils passent de  $-23.4$  à  $-1.4^\circ$  et de  $30$  à  $52.4^\circ$ , respectivement, avec l'augmentation de l'angle  $\alpha$ . Cette tendance suggère que l'axe de la texture est également incliné dans la direction du flux de particules incident et l'évolution de  $\psi_{111}$  et  $\psi_{200}$  est corrélée à celle de l'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$ . Les variations d'angle  $\beta$  pour les films de TiAlN sont très proches de celles de observées pour TiN, avec un phénomène de saturation à fort angle ( $75-85^\circ$ ).

Il convient de souligner que la présente étude de développement de texture des films TiAlN déposés hors incidence normale n'est pas la première ; une étude antérieure par Shetty et Karimi [18] montre le développement de textures biaxiales de films OAD TiAlN déposés par pulvérisation cathodique pour des angles d'inclinaison du substrat  $\alpha$  compris entre  $45^\circ$  à  $60^\circ$ . Notre étude est en bon accord avec celle-ci, en termes d'inclinaison des plans cristallographiques, mais les textures biaxiales obtenues ressemblent beaucoup plus aux textures des films OAD de TiN (voir les [figures IV.8](#) et [IV.9](#)) et confirment les observations MEB (voir [figure IV.15](#)).

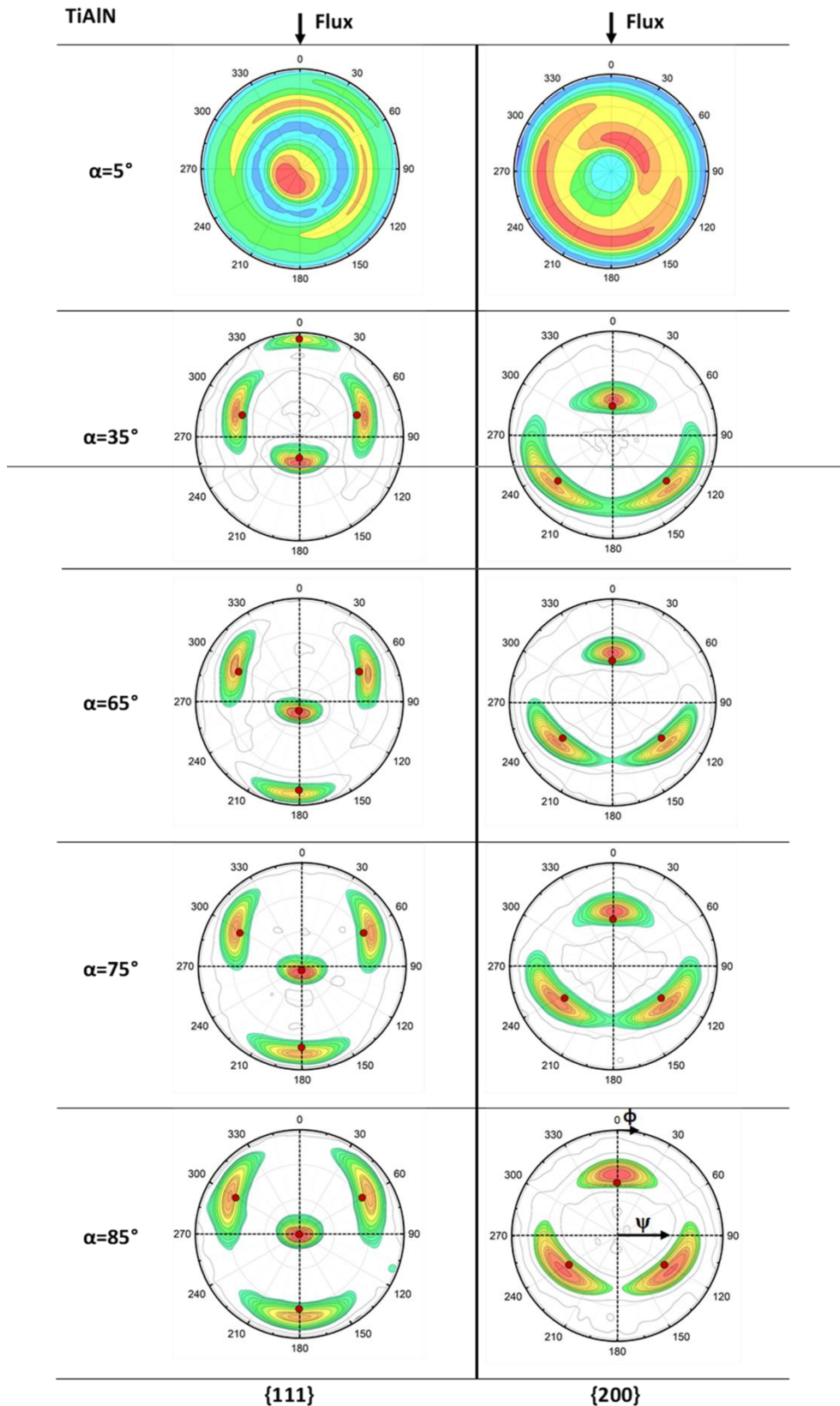


Figure IV.19. Figures de pôles  $\{111\}$  et  $\{200\}$  DRX des films OAD de TiAlN déposés à différents angles d'inclinaison du substrat  $\alpha$ . L'échelle de couleur correspond à l'intensité isoligne normalisée (échelle logarithmique). La direction du flux incident est alignée le long de  $\phi=0^\circ$ . Les cercles rouge grenat indiquent les positions théoriques des pôles.

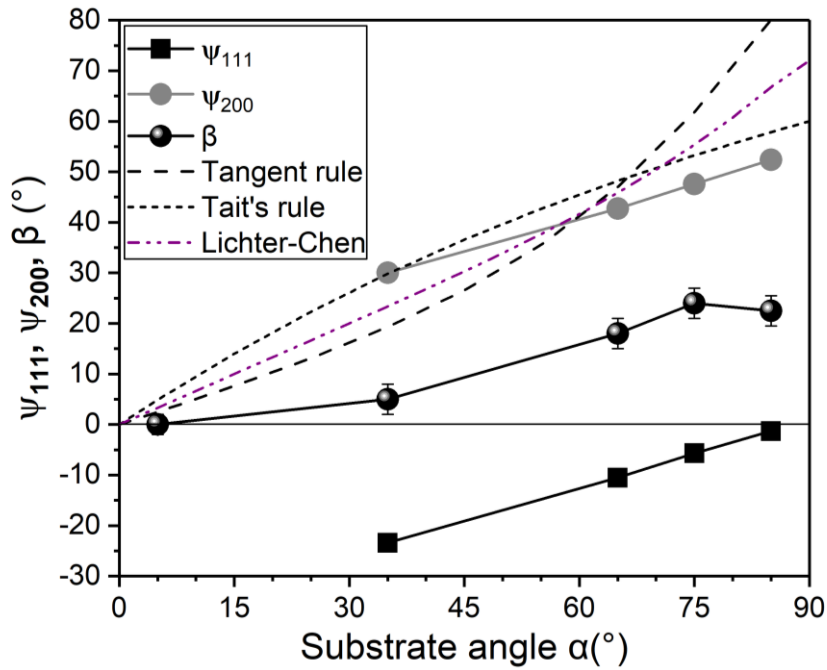


Figure IV.20. L'angle d'inclinaison des plans cristallographiques (111)  $\psi_{111}$  et (200)  $\psi_{200}$  par rapport à la surface du film, ainsi que l'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$ .

#### IV.2.4 Mouillabilité des films de référence et des films GLAD TiAlN

Une étude de la mouillabilité des films minces de TiAlN a été faite également pour les couches déposées en incidence quasi normale ( $\alpha=5^\circ$ ) et en GLAD ( $\alpha=85^\circ$ ). Le film déposé à  $\alpha=5^\circ$  a été choisi comme référence et comparé au film déposé à  $\alpha=85^\circ$  comme dans l'étude précédente sur la mouillabilité des films TiN, ZrN et HfN. Le film de référence est hydrophobe, avec un angle de contact  $\theta$  typique des gouttelettes d'eau  $\sim 99^\circ$ , l'échantillon de GLAD de son côté se révèle hydrophile, avec une valeur de l'angle de contact  $\theta \sim 15^\circ$ . Cette même tendance est également observée lors de l'utilisation de deux autres liquides de mouillage (voir le [tableau IV.4](#)). Le résultat obtenu pour le film de référence est conforme avec celui rapporté dans la littérature : D'Avico *et al* [20] ont rapporté des valeurs de  $\theta$  d'environ  $90^\circ$  et  $46^\circ$  pour le film AlTiN en contact avec l'eau et diiodo-méthane, respectivement, en bon accord avec les valeurs de  $99^\circ$  et  $48^\circ$  trouvées pour l'eau et diiodo-méthane, respectivement. L'énergie de surface libre  $\gamma_s$  des films de référence et de GLAD a été également extraite des mesures de  $\theta$  selon le modèle OWRK (voir la relation II.9 du chapitre II), et les valeurs sont indiquées dans le [tableau IV.4](#). Pour les films de référence, une valeur de  $45 \text{ mJ/m}^2$  a été obtenue. Cette valeur est également conforme à la valeur publiée par D'Avico *et al* [20] pour le film AlTiN, soit  $38 \text{ mJ/m}^2$ . La composante polaire s'avère négligeable pour le film TiAlN de référence. Pour le film GLAD,

une augmentation apparente et significative de l'énergie de surface libre est constatée par rapport au film de référence : soit  $\gamma_s=62.1\pm3.8$  mJ/m<sup>2</sup> (voir le [tableau IV.4](#)). Sur la base de ce résultat, on peut conclure que la mouillabilité est considérablement améliorée pour le film GLAD, et en termes de comparaison, le film GLAD TiAlN est moins mouillant que ce de TiN.

|  |   |          |          |
|--|---|----------|----------|
| Angle de Contact $\theta$ (°)                            | Angle d'inclinaison du substrat $\alpha=5^\circ$  | TiN      | TiAlN    |
|  | Eau   | 96.3±0.3 | 99.7±0.6 |
|  | Diiodo-méthane                                    | 34.0±6   | 25.9±0.7 |
|  | Éthylène glycol                                   | 61.6±0.9 | 48.0±1.8 |
| Énergie de surface libre $\gamma_s$ (mJ/m <sup>2</sup> ) |   | 44.2±1.4 | 45.5±0.7 |
| Angle de Contact $\theta$ (°)                            | Angle d'inclinaison du substrat $\alpha=85^\circ$ | TiN      | TiAlN    |
|  | Eau   | 6.9±0.8  | 15.5±0.5 |
|  | Diiodo-méthane                                    | 0        | 0        |
|  | Éthylène glycol                                   | 4.9±1.4  | 12.5±0.4 |
| Énergie de surface libre $\gamma_s$ (mJ/m <sup>2</sup> ) |   | 70.5±1.3 | 62.1±3.8 |

**Tableau IV.4.** Angles de contact  $\theta$  et les énergies de surface libre des couches minces de TiN et TiAlN déposées à  $\alpha=5^\circ$  et  $85^\circ$ .

### IV.3 Influence des paramètres de dépôt sur la croissance des films de TiN

Dans cette section, nous présentons l'influence des paramètres de dépôt sur la morphologie de croissance et la microstructure des films TiN déposés par pulvérisation magnétron réactive en incidence oblique. Les paramètres de dépôt (angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$ , pression de travail, température du substrat, vitesse de dépôt etc..) changent complètement les propriétés optiques, mécaniques, électriques et tribologiques des films minces. Dans ce qui suit, notre étude sera concentrée autour de deux paramètres : la pression de travail et la température du substrat. Dans un premier temps, nous étudions l'influence de la pression de travail sur la croissance morphologique et microstructurale des films OAD de TiN déposés à température ambiante (RT) et en suite l'influence de la température du substrat pour des couches déposées à RT, 300°C et 500°C.

#### IV.3.1 Influence de la pression du dépôt

##### IV.3.1.1 Influence de la pression sur la morphologie de croissance des films de TiN

La morphologie de croissance des films minces de TiN déposés par pulvérisation magnétron réactive à RT pour deux pressions de travail de 0.3 et 0.5 Pa est illustrée sur la [figure IV.21a](#) et [IV.21c](#). Ces films présentent une croissance colonnaire bien définie. Une augmentation de l'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  a été observée, en augmentant l'angle d'inclinaison du



substrat  $\alpha$ . Il convient de signaler qu'à 0.3 Pa, la séparation inter-colonnaire devient plus importante avec l'augmentation de l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$ , tandis qu'à 0.5 Pa elle devient de moins en moins distincte. Cela suggèrerait que les films déposés à 0.5 Pa pour  $\alpha \geq 35^\circ$  ont une plus faible porosité que ceux déposés à 0.3 Pa. On peut distinguer également qu'à 0.3 Pa les colonnes sont droites et s'étendent sur toute l'épaisseur du film ayant un diamètre relativement constant, sauf à  $\alpha=85^\circ$  où les colonnes ont tendance à s'élargir et se courber avec l'augmentation de l'épaisseur du film. De plus, on constate que la densité des colonnes est plus élevée près de l'interface du substrat. La topographie de la surface des films est fortement influencée par l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$  et la pression de travail. La [figure IV.21b](#) et [IV.21d](#) présente la topographie de surface des films OAD de TiN déposés par pulvérisation magnéton réactive à température ambiante pour deux pressions de travail de 0.3 et 0.5 Pa. À 0.3 Pa, la surface topographique a les mêmes caractéristiques morphologiques que les films TiN présentés à la section **IV.1**. Cependant, à  $\alpha=85^\circ$  la disposition des colonnes dans le plan est moins évidente, et les sommets de colonnes présentent de multiples facettes. Avec l'augmentation de la pression à 0.5 Pa, les caractéristiques morphologiques des surfaces changent complètement, sauf à  $\alpha=5^\circ$  des pyramides à base triangle sont encore visibles. La taille latérale des facettes diminue comparativement à celles à 0.3 Pa (voir la [figure IV.21b](#) et [IV.21d](#)). Le sommet des colonnes semble constitué de nombreuses facettes différentes et présente un phénomène de bourgeonnement.

La [figure IV.22](#) montre la dépendance de l'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  des films TiN déposés à température ambiante (RT) pour deux pressions de travail : 0.3 et 0.5 Pa. Une augmentation de l'angle  $\beta$  a été observée, en augmentant l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$ . Un phénomène de saturation a été également observé à 0.5 Pa pour les angles  $\alpha$  élevés, mais les différences entre les deux séries restent modestes.

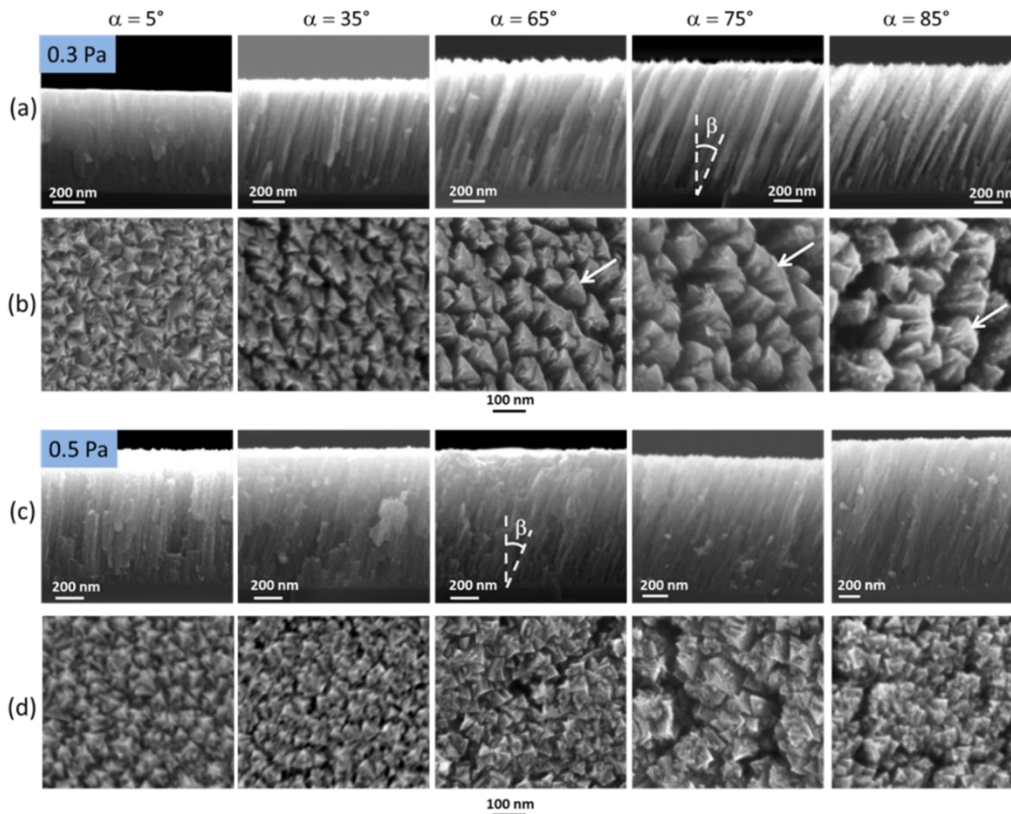


Figure IV.21. Images MEB en coupe transverse (a,c) et en vue plane (b,d) des films TiN déposés à RT et à différents angles d'inclinaison du substrat  $\alpha$ , pour deux pressions de travail différentes : 0.3 Pa (a,b) et 0.5 Pa(c,d). Les flèches blanches sur la figure b) indiquent la direction du flux de particules.

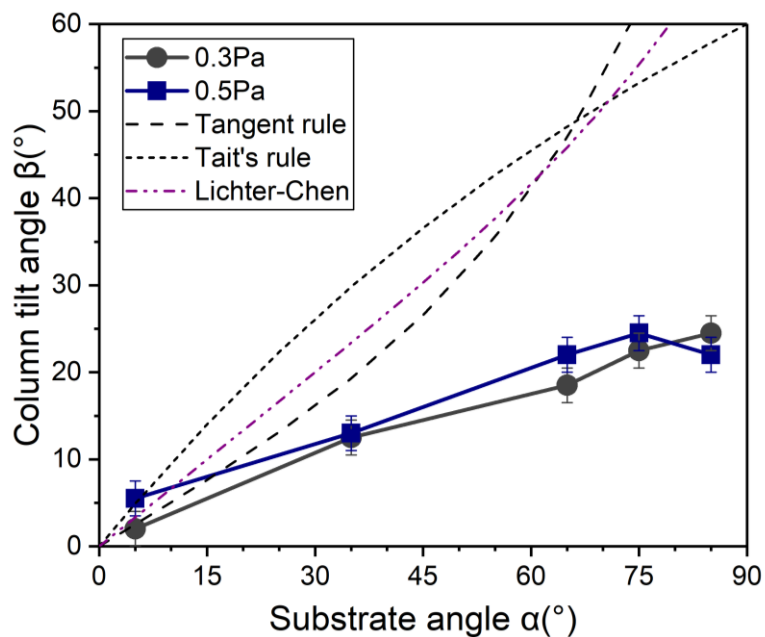


Figure IV.22. Dépendance de l'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  des films TiN déposés à température ambiante (RT) pour deux pressions de travail : 0.3 et 0.5 Pa.

IV.3.1.2 Influence de la pression sur les propriétés microstructurales

IV.3.1.2.1 Résultats WDS des films minces TiN

Le tableau IV.5 présente le ratio N/Ti des films minces de TiN déposés à RT pour différents angles d'inclinaison du substrat  $\alpha$  et à deux pressions de travail de 0.3 et 0.5 Pa. L'évolution de ce ratio montre que les films obtenus sont quasiment stœchiométriques avec un léger excès en titane. En moyenne, l'évolution du rapport N/Ti est plutôt constante avec une valeur autour de 0.90, comme on pouvait s'y attendre d'après le débit constant de N<sub>2</sub> utilisé pour ces deux séries. Ces valeurs confirment que les variations observées de la teneur en oxygène (voir [figure IV.23](#)) ne sont probablement pas attribuables à une contamination pendant la croissance.

| Substrate angle $\alpha$ (°) |       | 5    | 35   | 65   | 75   | 85   |
|------------------------------|-------|------|------|------|------|------|
| N/Ti                         | 0.3Pa | 1.00 | 0.93 | 0.93 | 0.91 | 0.83 |
|                              | 0.5Pa | 0.85 | 0.92 | 0.86 | 0.86 | 0.91 |

**Tableau IV.5.** L'évolution du ratio de N/Ti des films minces TiN déposés à température ambiante pour différents angles d'inclinaison du substrat  $\alpha$  et à deux pressions de travail de 0.3 et 0.5 Pa.

La [figure IV.23](#) compare l'évolution de la teneur en oxygène dans les films OAD de TiN, déterminée à partir de l'analyse WDS. On observe sur la [figure IV.23](#) que la teneur en oxygène augmente avec l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$ , l'effet étant plus prononcé à 0.3 Pa. L'observation d'une augmentation plus marquée de la teneur en oxygène à  $\alpha=85^\circ$  pour la série 0.3 Pa semble en accord avec la fraction de vide élevée mise en évidence par les observations au MEB ([figure IV.21b](#)). Les films TiN déposés à 0.5 Pa contiennent systématiquement une teneur en oxygène plus élevée, et l'augmentation relative avec  $\alpha$  est moins prononcée que pour la série à plus basse pression. Ceci suggère que le film déposé à plus haute pression est moins dense à faible angle  $\alpha$  et que l'effet d'ombrage est moins prononcé qu'à 0.3 Pa. La présence de porosité intra-colonnaire pourrait expliquer la plus faible densité des films de la série à 0.5 Pa. Les simulations numériques présentées au Chapitre V (code de calcul MODENA) confirment ces hypothèses.

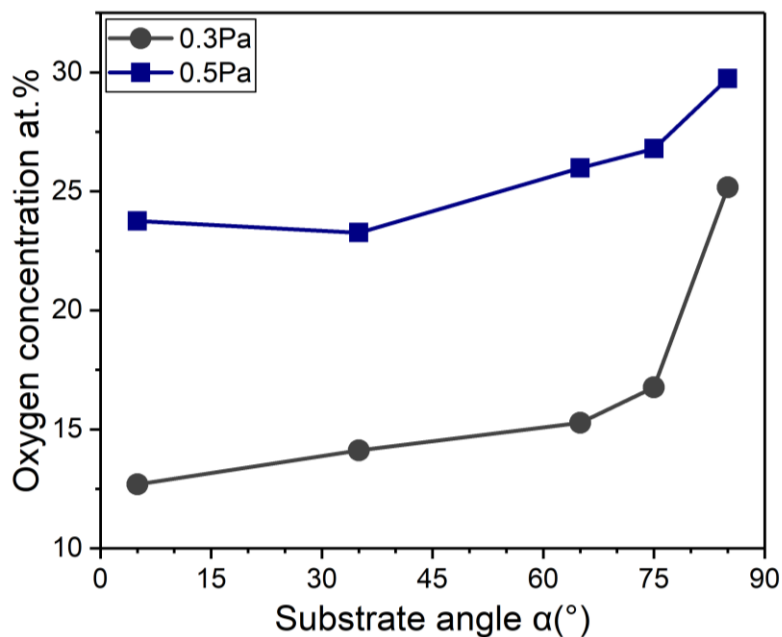


Figure IV.23. Évolution de la concentration en oxygène dans les films OAD TiN déposés à RT et à différents angles d'inclinaison du substrat  $\alpha$ , pour deux pressions de travail de 0.3 et 0.5 Pa.

#### IV.3.1.2.2 Résistivité électrique des films de TiN

Le changement de la microstructure et de la composition chimique du film en fonction de la pression de travail et de l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$  se manifeste également par des variations de la résistivité électrique à température ambiante (voir figure IV.24). La résistivité des films OAD de TiN varie de  $5.9 \times 10^2$  à  $2.6 \times 10^4 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ , ce qui indique que les films sont très défectueux. Les films TiN déposés à 0.3 Pa couvrent une plage plus large, et un croisement est observé entre les séries 0.3 et 0.5 Pa. Ce comportement est en accord avec la présence de porosité plus forte à faible angle  $\alpha$  pour les films déposés à 0.5 Pa et à fort angle  $\alpha$  pour la série à 0.3 Pa.

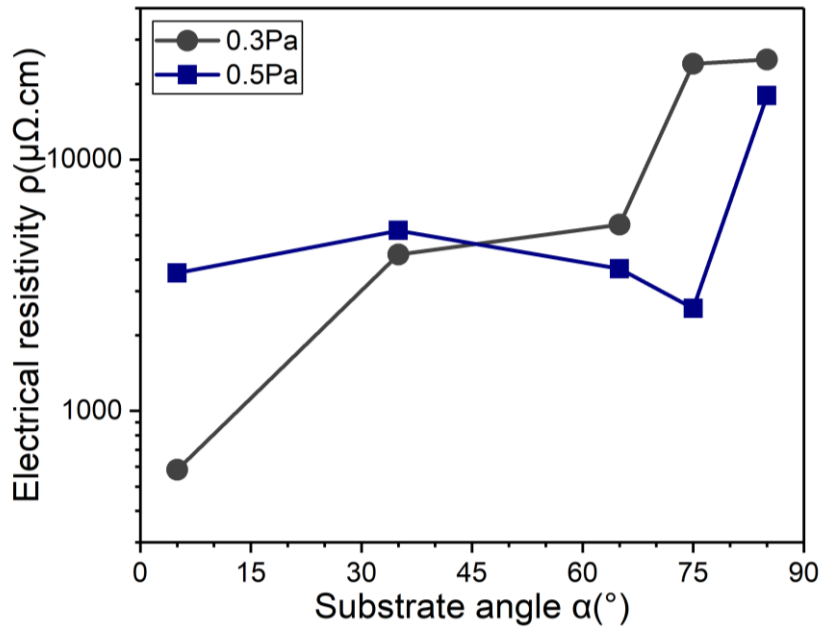


Figure IV.24. Évolution de la résistivité électrique des films minces de TiN déposés à température ambiante et à différents angles d'inclinaison du substrat  $\alpha$ , pour deux pressions de travail de 0.3 et 0.5 Pa.

#### IV.3.4 Influence de la température du substrat

##### IV.3.4.1 Influence de la température sur la croissance morphologique des films de TiN

La figure IV.25 montre la morphologie de croissance des couches minces de TiN déposée à température ambiante (RT), 300°C et 500°C, pour  $\alpha=75^\circ$ . La morphologie de croissance pour les autres angles d'inclinaison du substrat  $\alpha=5^\circ, 35^\circ, 65^\circ$  et  $85^\circ$  est reportée dans l'annexe A.2. Pour toutes les températures du substrat, les films OAD TiN présentent une croissance colonnaire bien définie, avec des colonnes s'étendant sur toute l'épaisseur du film et inclinées dans la direction du flux des particules entrant (figure IV.25). Des changements ont été observés dans la morphologie des films minces TiN en fonction de la température. En passant de la température ambiante à 500°C, les colonnes deviennent plus inclinées, plus denses et de forme différente. L'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  passe de  $22.5^\circ$  à  $34.7^\circ$ , respectivement, à RT et 500°C. La distance inter-colonnaire devient de moins en moins importante avec l'augmentation de la température, cela suggère que les films TiN déposés à températures élevées sont moins poreux, et donc plus denses. La topographie de surface observée est un peu similaire à RT et 300°C. Dans ces deux cas, les sommets des colonnes qui émergent en surface apparaissent comme des pyramides à base triangle avec leur côté tourné vers la projection du flux de particules (indiqué par des flèches). À 500°C, la topographie de surface change complètement. La diffusion de surface pourrait être la principale responsable de ce changement

topographique et également responsable de l'augmentation de l'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  à température élevée. On observe la présence de colonnes dont le sommet a une forme carrée, en plus des pyramides de forme triangulaires.

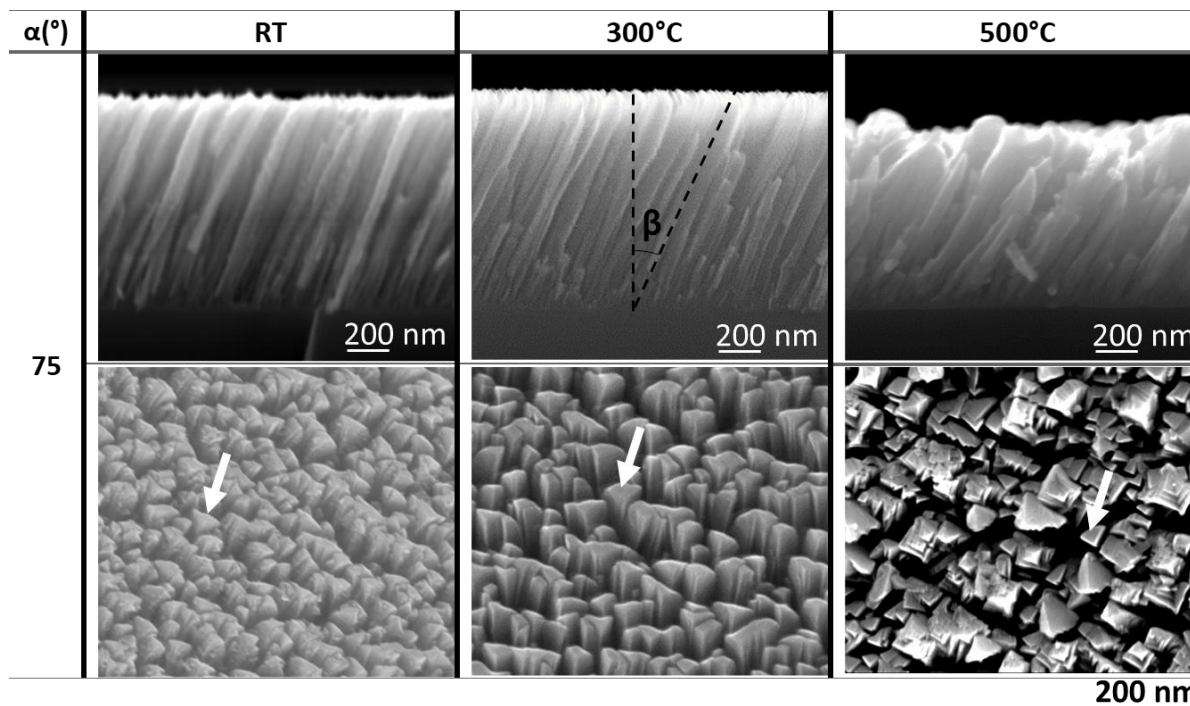


Figure IV.25. Images MEB en coupe transverse et en vue plane des films TiN déposés à un angle d'inclinaison du substrat  $\alpha=75^{\circ}$ , pour une pression de travail de 0.3 Pa à RT, 300°C et 500°C. L'angle d'inclinaison des colonnes est indiqué sur l'image MEB du film de TiN déposé à 300°C. Les flèches blanches indiquent la direction du flux de particules incident.

L'évolution de l'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  en fonction de la température et en fonction des différents angles d'inclinaison du substrat  $\alpha$  est présentée à la figure IV.26. Cette évolution montre que l'angle  $\beta$  augmente, en augmentant la température du substrat et que cette augmentation est plus marquée à 500°C. Pour les faibles angles d'inclinaison du substrat  $\alpha \leq 35^{\circ}$  et à  $\alpha=85^{\circ}$ , l'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  a quasiment des valeurs identiques à température ambiante et à 300°C (figure IV.26). L'angle  $\beta$  augmente également avec l'augmentation de l'angle  $\alpha$ , mais un phénomène de saturation est observé à 300°C et 500°C pour  $\alpha \geq 75$ .

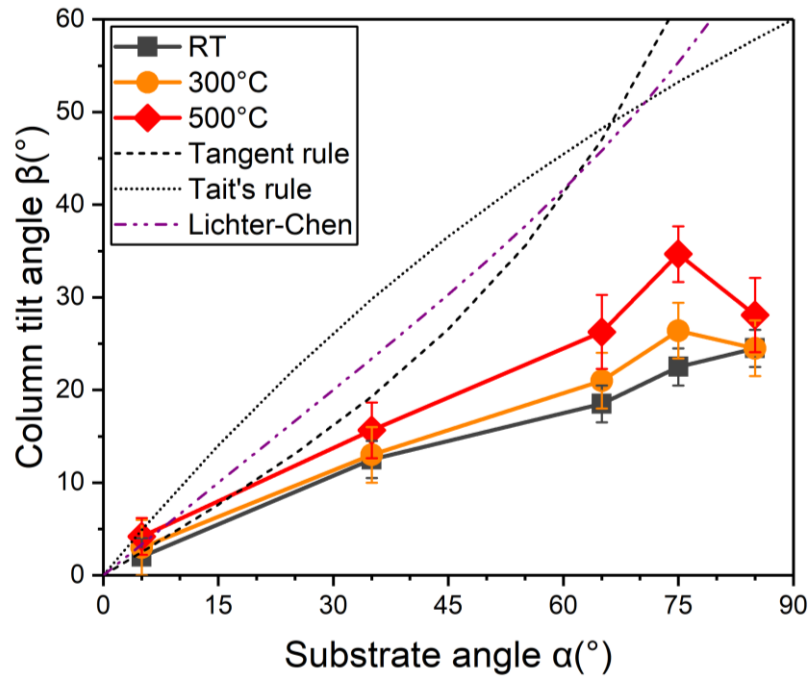


Figure IV.26. Influence de la température (RT, 300°C et 500°C) sur l'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  des films TiN déposés à différents angles d'inclinaison du substrat  $\alpha$ , pour une pression de travail de 0.3 Pa.

L'augmentation de l'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  avec la température du substrat est également reproduite par les simulations numériques qui seront présentées au Chapitre V. Des tendances similaires sont également observées expérimentalement. Par exemple, les travaux de Liedtke *et al* [33] portant sur des couches minces métalliques d'Al, Ni, Ti, Cr et Mo déposés par OAD ont montré que la relation entre les angles  $\beta$  et  $\alpha$  dépend fortement de la diffusion de surface.

#### IV.3.4.2 Influence de la température sur les propriétés microstructurales

##### IV.3.4.2.1 Résultats WDS des films minces TiN

Le ratio N/Ti des films OAD TiN déposés à RT, 300°C et 500°C est présenté dans le [tableau IV.6](#). Ce rapport montre que les films minces obtenus pour ces trois températures à différents angles d'inclinaison du substrat  $\alpha$  sont quasiment stœchiométriques. En moyenne, l'évolution du rapport N/Ti est plutôt constante avec une valeur autour de 0.98, ce qui était attendu par le flux constant de  $N_2$  fourni pendant le dépôt. Cette valeur confirme également que les variations de la teneur en oxygène observées à la [figure IV.27](#) ne sont probablement pas attribuables à une contamination pendant la croissance.

| Substrate angle $\alpha$ (°) |       | 5    | 35   | 65   | 75   | 85   |
|------------------------------|-------|------|------|------|------|------|
| N/Ti                         | RT    | 1.00 | 0.93 | 0.93 | 0.91 | 0.83 |
|                              | 300°C | 1.06 | 1.07 | 1.00 | 0.93 | 1.10 |
|                              | 500°C | 1.03 | 0.98 | 0.95 | 0.98 | 1.00 |

Tableau IV.6. L'évolution du ratio de N/Ti des films minces TiN déposés à différents angles d'inclinaison du substrat  $\alpha$ , pour une pression de travail de 0.3Pa à RT, 300°C et 500°C.

La figure IV.27 compare l'évolution de la teneur en oxygène déterminée à partir de l'analyse WDS dans les films OAD de TiN déposés à RT, 300°C et 500°C. La teneur d'oxygène dans les films minces est généralement liée à la contamination post-croissance à l'air ambiant. Une diminution de la teneur en oxygène a été observée, en augmentant la température du substrat. Cependant, pour  $\alpha=85^\circ$  la teneur en oxygène est similaire à 300°C et 500°C. La diminution de la concentration en oxygène avec la température est en parfait accord avec les observations MEB (figure IV.25). Cela confirme que les films OAD déposés à température plus élevée ont une plus forte densité.

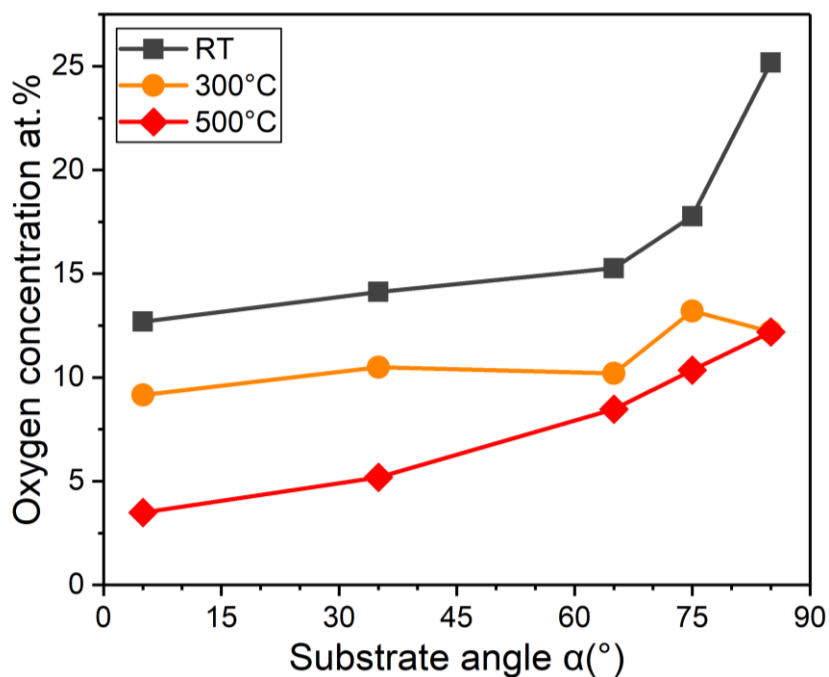
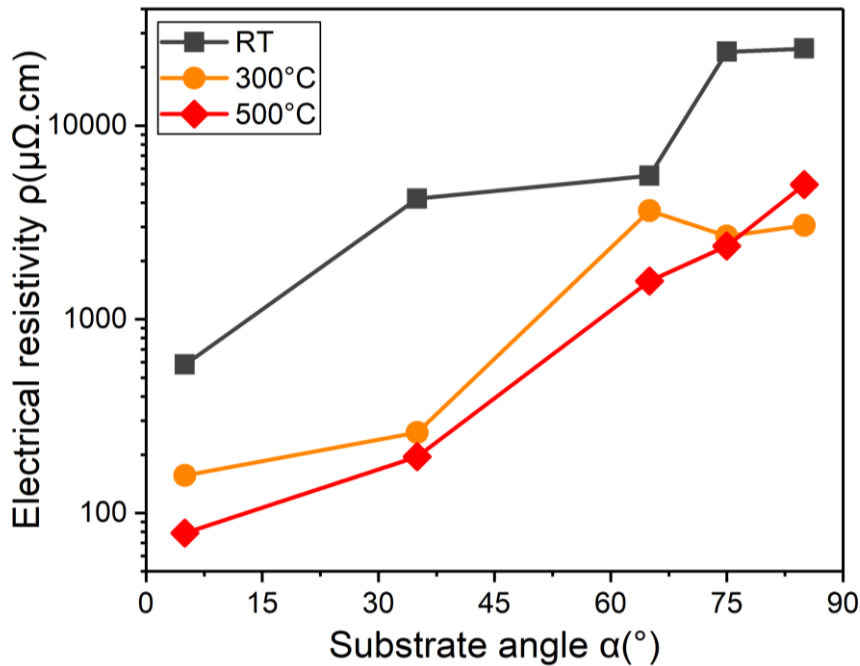


Figure IV.27. Évolution de la concentration en oxygène dans les films OAD TiN déposés à différents angles d'inclinaison du substrat  $\alpha$ , pour une pression de travail de 0.3 Pa à RT, 300°C et 500°C.



IV.3.4.2.2 Résistivité électrique des films de TiN

Les changements morphologiques et de compositions chimiques des films minces TiN en fonction de la température et de l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$  se manifestent également par des variations de la résistivité électrique à température ambiante. La résistivité électrique  $\rho$  varie de 79 à  $2.5 \times 10^4 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ , ce qui montre un changement de conductivité très important. La [figure IV.28](#) présente l'évolution de  $\rho$  en fonction de la température et de l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$ . En augmentant l'angle  $\alpha$ , la résistivité électrique des films augmente et un phénomène de saturation est observé pour le film de TiN déposé à 300°C pour les angles d'inclinaison élevés  $\alpha \geq 65^\circ$ . Une diminution de la résistivité électrique des films est observée, lorsque la température du substrat augmente ([figure IV.28](#)) Cette augmentation de conductivité électrique avec la température pourrait être engendrée par la diminution de la porosité dans les films TiN déposés car la diffusion de surface/volume thermiquement activée contribuer à densifier la couche, ce qui est en bon accord avec le taux d'oxygène mesuré lors de l'analyse WDS de ces films minces (voir [figure IV.27](#)).



[Figure IV.28](#). Évolution de la résistivité électrique des films minces de TiN déposés à différents angles d'inclinaison du substrat  $\alpha$ , pour une pression de travail de 0.3 Pa à RT, 300°C et 500°C.

### **Conclusion du chapitre IV**

Ce chapitre était consacré à la croissance des films minces de TiN, ZrN, HfN et TiAlN déposés par pulvérisation magnétron réactive en incidence oblique (OAD) à différents angles d'inclinaison du substrat  $\alpha=5^\circ, 35^\circ, 65^\circ, 75^\circ$  et  $85^\circ$ . Les films de TiN ont été déposés à trois températures du substrat différentes (RT,  $300^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$ ) et à deux pressions de travail de 0.3 et 0.5 Pa, ceux de ZrN, HfN et TiAlN ont été déposés à  $300^\circ\text{C}$  et à une pression de travail de 0.3Pa. Les quatre séries de revêtements présentent une morphologie de croissance colonnaire avec des colonnes inclinées dans la direction du flux des particules incidentes, sauf pour les revêtements de ZrN et HfN déposés à  $\alpha=5^\circ$ , les couches présentent une microstructure dense, et montrent des signes de nucléation répétée le long de l'épaisseur du film. Les films TiN, ZrN HfN et TiAlN déposés en incidence quasi normale ( $\alpha=5^\circ$ ) ont développé une croissance polycristalline selon une texture de fibre. Avec l'augmentation de l'angle  $\alpha \geq 35^\circ$ , ces films développent une texture biaxiale. Pour les films de TiN, ZrN et TiAlN, l'analyse des figures de pôles DRX révèle que les cristaux en croissance sont constitués de pyramides triangulaires avec une orientation unique dans le plan du film, correspondant à un alignement de pyramides dont le côté est tourné vers la projection du flux de particules. Les facettes sont orientées de telle sorte que l'habitat cristallin  $\{100\}$  soit perpendiculaire au flux entrant. Pour les films HfN un double alignement dans le plan a été observé, dans ce cas particulier, les pyramides ont un côté ou un coin faisant face à la projection du flux de particules. Dans le cas où les pyramides ont un coin faisant face à la projection du flux, elles sont inclinées dans le plan d'un angle de  $60^\circ$ . L'anisotropie des diffusivités de surface peut probablement expliquer ces différences. Nous signalons également que l'axe de texture  $[111]$  des films ne correspond pas à l'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$ , mais les deux évoluent de manière corrélée (sauf pour la série TiN) vers la direction du flux avec l'augmentation de  $\alpha$ .

Le développement des colonnes inclinées s'accompagne d'une rugosité de surface, d'une résistivité électrique et d'une porosité plus élevée. L'augmentation de la résistivité électrique des films TiN, ZrN et HfN en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$  a été attribuée à l'oxydation post-croissance plus importante des films due à l'augmentation de la porosité inter-colonnaire à des angles  $\alpha$  élevés, cet effet étant plus prononcé pour les films de ZrN.

Dans le cas de TiAlN, une augmentation de la résistivité électrique a été également observée avec l'augmentation de l'angle  $\alpha$ . Comparativement à celle de TiN, cette augmentation est plus importante et due au caractère diélectrique de AlN, car le taux oxygène dans les films de TiAlN est plus faible que ceux de TiN.

#### *Conclusion du chapitre IV*

Les films GLAD ( $\alpha=85^\circ$ ) s'avèrent hydrophiles par rapport aux mêmes films de référence obtenus en incidence quasi normale ( $\alpha=5^\circ$ ). Parmi les TMN du groupe IVb, le film TiN s'avère être le revêtement le plus mouillable obtenu par GLAD, et serait adapté aux applications biomédicales.

Du point de vue de l'influence des paramètres de dépôt sur la croissance des films de TiN, la morphologie des films et les propriétés microstructurales changent. La taille latérale des facettes des couches déposées à 0.5 Pa diminue comparativement à celles de 0.3 Pa. Le sommet des colonnes semble constitué de nombreuses facettes différentes et présente un certain bourgeonnement. Les films déposés à forte pression s'oxydent plus facilement à l'air ambiant.

L'augmentation de la température du substrat conduit également à des changements morphologiques et microstructuraux. Ces changements affectent l'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$ , la taille des colonnes, le taux d'oxygène dans les films et la résistivité électrique. En augmentant la température du substrat, les colonnes deviennent plus larges et plus tiltées, les films ont une microstructure plus dense et la résistivité électrique des couches minces chute. Ce gain de conductivité électrique en fonction de la température est attribué à la faible oxydation post-croissance des films TiN due à la diminution de la porosité inter-colonnaire à température élevée.

## **Références bibliographiques du chapitre IV**

- [1] G. Abadias, F. Anđay, R. Mareus, C. Mastail, Texture and stress evolution in HfN films sputter-deposited at oblique angles, *Coatings*. 9 (2019).  
<https://doi.org/10.3390/coatings9110712>.
- [2] J.M. Niewehuizen, H.B. Haanstra, Microfractography of thin films, *Philips Tech. Rev.* 27 (1966) 87-91.
- [3] R.N. Tait, T. Smy, M.J. Brett, Modelling and characterization of columnar growth in evaporated films, *Thin Solid Films*. 226 (1993) 196-201. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(93\)90378-3](https://doi.org/10.1016/0040-6090(93)90378-3).
- [4] S. Lichter, J. Chen, Model for columnar microstructure of thin solid films, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 1396-1399. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.1396>.
- [5] Y. Zhao, Y. He, C. Brown, Composition dependent nanocolumn tilting angle during the oblique angle co-deposition, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 1-4.  
<https://doi.org/10.1063/1.3676665>.
- [6] H. Zhu, W. Cao, G.K. Larsen, R. Toole, Y. Zhao, Tilting angle of nanocolumnar films fabricated by oblique angle deposition, *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.* 30 (2012) 030606.  
<https://doi.org/10.1116/1.4710999>.
- [7] B. Bouaouina, C. Mastail, A. Besnard, R. Mareus, F. Nita, A. Michel, G. Abadias, Nanocolumnar TiN thin film growth by oblique angle sputter-deposition: Experiments vs. simulations, *Mater. Des.* 160 (2018) 338-349.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.09.023>.
- [8] R. Mareus, C. Mastail, F. Anđay, N. Brunetière, G. Abadias, Study of columnar growth, texture development and wettability of reactively sputter-deposited TiN, ZrN and HfN thin films at glancing angle incidence, *Surf. Coat. Technol.* 399 (2020) 126130.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126130>.
- [9] G. Abadias, P. Guerin, In situ stress evolution during magnetron sputtering of transition metal nitride thin films, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 23-25.  
<https://doi.org/10.1063/1.2985814>.
- [10] H. Von Seefeld, N.W. Cheung, M. Mäenpää, M.A. Nicolet, Investigation of Titanium-Nitride Layers for Solar-Cell Contacts, *IEEE Trans. Electron Devices*. 27 (1980) 873-876. <https://doi.org/10.1109/T-ED.1980.19949>.
- [11] S. Shinkai, K. Sasaki, Influence of sputtering parameters on the formation process of high-quality and low-resistivity HfN thin film, *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.*

- 38 (1999) 2092-2096.
- [12] I.L. Farrell, R.J. Reeves, A.R.H. Preston, B.M. Ludbrook, J.E. Downes, B.J. Ruck, S.M. Durbin, Tunable electrical and optical properties of hafnium nitride thin films, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 2010-2012. <https://doi.org/10.1063/1.3327329>.
- [13] M.M.S. Villamayor, J. Keraudy, T. Shimizu, R.P.B. Viloan, R. Boyd, D. Lundin, J.E. Greene, I. Petrov, U. Helmersson, Low temperature ( $T_s / T_m < 0.1$ ) epitaxial growth of HfN/MgO(001) via reactive HiPIMS with metal-ion synchronized substrate bias, *J. Vac. Sci. Technol. A*. 36 (2018) 061511. <https://doi.org/10.1116/1.5052702>.
- [14] B.W. Karr, D.G. Cahill, I. Petrov, J. Greene, Effects of high-flux low-energy ion bombardment on the low-temperature growth morphology of TiN(001) epitaxial layers, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 61 (2000) 16137-16143. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.16137>.
- [15] A.B. Mei, B.M. Howe, C. Zhang, M. Sardela, J.N. Eckstein, L. Hultman, A. Rockett, I. Petrov, J.E. Greene, Physical properties of epitaxial ZrN/MgO(001) layers grown by reactive magnetron sputtering, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 31 (2013) 061516. <https://doi.org/10.1116/1.4825349>.
- [16] H.S. Seo, T.Y. Lee, J.G. Wen, I. Petrov, J.E. Greene, D. Gall, Growth and physical properties of epitaxial HfN layers on MgO(001), *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 878-884. <https://doi.org/10.1063/1.1759783>.
- [17] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse, Biaxial alignment in sputter deposited thin films, *Thin Solid Films*. 515 (2006) 1229–1249. doi:., *Thin Solid Films*. 515 (2006) 1229. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.06.027>.
- [18] A.R. Shetty, A. Karimi, Texture mechanisms and microstructure of biaxial thin films grown by oblique angle deposition, *Phys. Status Solidi Basic Res.* 249 (2012) 1531-1540. <https://doi.org/10.1002/pssb.201248010>.
- [19] A. van der Drift, Evolutionary Selection, a principle governing growth orientation, *Philips Res. Reports*. 22 (1967) 267-288. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [20] L. D'Avico, R. Beltrami, E. Pargoletti, S.P.M. Trasatti, G. Cappelletti, Insight into the Release Agents / PVD Coatings Interaction for Plastic Mold Technology, *Coatings*. 10 (2020) 281. <https://doi.org/doi:10.3390/coatings10030281>.
- [21] B. Abdallah, M. Naddaf, M. A-Kharroub, Structural, mechanical, electrical and wetting properties of ZrN x films deposited by Ar/N<sub>2</sub> vacuum arc discharge: Effect of nitrogen partial pressure, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with*

- Mater. Atoms. 298 (2013) 55-60. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.01.003>.
- [22] J. Musil, S. Zenkin, Kos, R. Čerstvý, S. Haviar, Flexible hydrophobic ZrN nitride films, Vacuum. 131 (2016) 34-38. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.05.020>.
- [23] C.C. Chien, K.T. Liu, J.G. Duh, K.W. Chang, K.H. Chung, Effect of nitride film coatings on cell compatibility, Dent. Mater. 24 (2008) 986-993. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2007.11.020>.
- [24] S. Zenkin, Š. Kos, J. Musil, Hydrophobicity of Thin Films of Compounds of Low-Electronegativity Metals, J. Am. Ceram. Soc. 97 (2014) 2713-2717. <https://doi.org/10.1111/jace.13165>.
- [25] B. Grossner-Schreiber, M. Griepentrog, I. Haustein, W.-D. Muller, H. Briedigkeit, U.B. Gobel, K.-P. Lange, Plaque formation on surface modified dental implants. An in vitro study, Clin. Oral Implants Res. 12 (2001) 543-551. <https://doi.org/10.1034/j.1600-0501.2001.120601.x>.
- [26] E. Lugscheider, K. Bobzin, The influence on surface free energy of PVD-coatings, Surf. Coatings Technol. 142-144 (2001) 755-760. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01315-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01315-9).
- [27] M.F. Ismail, B. Khorshidi, M. Sadrzadeh, New insights into the impact of nanoscale surface heterogeneity on the wettability of polymeric membranes, J. Memb. Sci. 590 (2019) 117270. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117270>.
- [28] N.J. Hallab, K.J. Bundy, K. O'Connor, R. Clark, R.L. Moses, Cell adhesion to biomaterials: correlations between surface charge, surface roughness, adsorbed protein, and cell morphology, J. Long. Term. Eff. Med. Implants. 5 (1995) 209—231. <http://europepmc.org/abstract/MED/10172729>.
- [29] C. Lopez-Santos, R. Alvarez, A. Garcia-Valenzuela, V. Rico, M. Loeffler, A.R. Gonzalez-Elipse, A. Palmero, Nanocolumnar association and domain formation in porous thin films grown by evaporation at oblique angles, Nanotechnology. 27 (2016). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/39/395702>.
- [30] Y.C. Chim, X.Z. Ding, X.T. Zeng, S. Zhang, Oxidation resistance of TiN, CrN, TiAlN and CrAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc, Thin Solid Films. 517 (2009) 4845-4849. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.03.038>.
- [31] S. Kassavetis, G. Abadias, G. Vourlias, G. Bantsis, S. Logothetidis, P. Patsalas, Optical properties of  $Ti_xAl_{1-x}N$  thin films in the whole compositional range, Surf. Coatings Technol. 295 (2016) 125-129. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.08.049>.
- [32] E.Y. Yun, W.J. Lee, Q.M. Wang, S.H. Kwon, Electrical and Corrosion Properties of

*Références bibliographiques du chapitre IV*

Titanium Aluminum Nitride Thin Films Prepared by Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition, *J. Mater. Sci. Technol.* 33 (2017) 295-299.

<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.11.027>.

- [33] S. Liedtke, C. Grüner, J.W. Gerlach, B. Rauschenbach, Comparative study of sculptured metallic thin films deposited by oblique angle deposition at different temperatures, *Beilstein J. Nanotechnol.* 9 (2018) 954-962.

<https://doi.org/10.3762/bjnano.9.89>.





---

## **Chapitre V**

---

### **Résultats des simulations numériques et comparaison avec l'expérience**

## V. Résultats des simulations numériques et comparaison avec l'expérience

Ce chapitre expose les résultats obtenus à partir des simulations numériques. Il est subdivisé en trois parties : la première partie est consacrée à l'étude par kMC de l'influence des paramètres de dépôts sur la morphologie de croissance de films TiN déposés par OAD à différent angle  $\alpha$ . Ici, deux grands points sont abordés : le premier concerne l'influence de la pression de travail (flux collimaté, pression fictive nulle, 0.3 et 0.5 Pa) sur la croissance des films de TiN obtenus à 500 K. Le second point porte un regard sur l'effet de la température (300, 400 et 500 K) sur la morphologie des couches déposées à 0.3 Pa. Les résultats obtenus à partir de ces simulations sont comparés aux résultats expérimentaux.

La seconde partie est dédiée à une étude comparative et prédictive par kMC, de la morphologie de croissance de films de TiN, ZrN et HfN déposé à  $\alpha=85^\circ$ . Les résultats obtenus à l'aide de cette étude sont aussi confrontés aux résultats expérimentaux.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre est consacrée à la présentation des résultats d'une étude *ab initio* appliquées aux systèmes binaires TiN, ZrN et HfN. L'objectif de cette étude *ab initio* est d'identifier les sites d'adsorption et les mécanismes de diffusion possibles des espèces métalliques (Ti, Zr et Hf) et azote (N) sur les surfaces (001) et (110) pour ces trois systèmes. Les résultats obtenus seront utilisés dans le cadre de travaux futurs pour améliorer le code MODENA. Ce chapitre se termine par un résumé des différents résultats obtenus.

### V.1 Étude par kMC de l'influence des paramètres de dépôt : cas de TiN

#### V.1.1 Influence de la pression

##### V.1.1.1 Caractéristiques du flux de particules de Ti.

Les distributions angulaires des particules de Ti arrivant sur le substrat sont indiquées à la [figure V.1](#) pour les différents angles d'inclinaison du substrat  $\alpha$  et à trois pressions de travail différentes  $P=0.0, 0.3$  et  $0.5$  Pa. Comme indiqué dans le chapitre III, ces distributions angulaires ont été obtenues avec le logiciel SIMTRA. Nous avons également utilisé cette distribution pour l'azote. Cela correspond au mode « simtra/simtra » décrit dans le chapitre III.

On peut tout d'abord observer un élargissement angulaire du flux de particules lorsque la pression de travail augmente. En effet, en l'absence de collisions ( $P=0.0$  Pa, [figure V.1a](#)), le flux de particules est fortement directionnel, avec une valeur angulaire moyenne très proche de l'angle géométrique  $\alpha$ . Comme la cible n'est pas une source ponctuelle, il y a quand même une légère dispersion angulaire des particules et il est possible d'observer une largeur à mi-hauteur de distribution typique de  $\sim 10$  à  $20^\circ$ . Cependant, comme on peut le voir sur la [figure V.2b](#), la

valeur médiane de la distribution est quasiment identique à celle de l'angle géométrique  $\alpha$  correspondant, traduisant l'absence de collision durant le transport en phase gazeuse. À  $\alpha = 5^\circ$ , la distribution est centrée à  $9^\circ$ , ce qui est attendu compte tenu de la dimension finie de la cible (rayon de la cible = 3.5 cm et distance cible-substrat = 18 cm). Pour  $\alpha = 35^\circ$  la distribution est symétrique et centrée sur la valeur de  $\alpha$  mais s'étale sur environ  $20^\circ$ . Le profil de distribution angulaire devient asymétrique pour  $\alpha \geq 65^\circ$  en raison des effets géométriques provenant de la zone d'érosion de la surface de la cible, mais la distribution reste centrée autour de la valeur de  $\alpha$ . À  $P=0.3$  Pa (figure V.1b), la forme de la distribution angulaire change complètement lorsque  $\alpha$  augmente. Elle a une grande queue qui s'étend vers les angles d'incidence  $\theta$  plus élevés pour  $\alpha \leq 35^\circ$  et à des valeurs basses pour  $\alpha \geq 65^\circ$ . Les particules de Ti subissent en moyenne, pour un angle d'inclinaison croissant du substrat  $\alpha$ , entre 38 et 62 collisions à 0.5 Pa, entre 12 et 23 à 0.3 Pa et aucune collision 0.0 Pa (voir le tableau V.1). Donc pour une pression élevée, les trajectoires sont très dispersées en raison du nombre de collisions, et les particules peuvent frapper le substrat suivant une large gamme d'angles incidence, ce qui explique les résultats observés sur la figure V.1c. De plus, on constate à 0.5 Pa que la distribution angulaire a tendance à devenir symétrique lorsqu'on augmente l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$ . Ce résultat est confirmé si on regarde l'évolution de l'angle moyen  $\theta_{\text{moy}}$  des particules impactant la surface ainsi que l'évolution de la médiane des distributions angulaires  $\theta_{\text{med}}$  en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$  à 0.3 et 0.5 Pa (figure V.2b).

Quand la pression augmente l'évolution de  $\theta_{\text{moy}}$  en fonction de  $\alpha$  reste plutôt linéaire en dessous de  $\alpha=65^\circ$  avec une pente qui diminue significativement, mais un phénomène de saturation est observé pour  $\alpha > 65^\circ$ . On peut remarquer une évolution similaire pour  $\theta_{\text{med}}$ , avec une diminution de la pente moins prononcée. La figure V.2 confirme également qu'à pression de travail élevée les particules arrivent à la surface du substrat avec un angle incidence  $\theta$  différent de l'angle géométrique  $\alpha$ .

À noter que la distribution angulaire des particules Ti pour une simulation en flux collimaté n'est pas présentée ici. Le flux collimaté est représentatif des distributions présentes dans des dépôts réalisés par évaporation thermique mettant en jeu des flux moléculaires (molecular beam epitaxy) où les particules arrivent à la surface du substrat avec une très faible dispersion angulaire autour de l'angle géométrique du substrat  $\alpha$ .

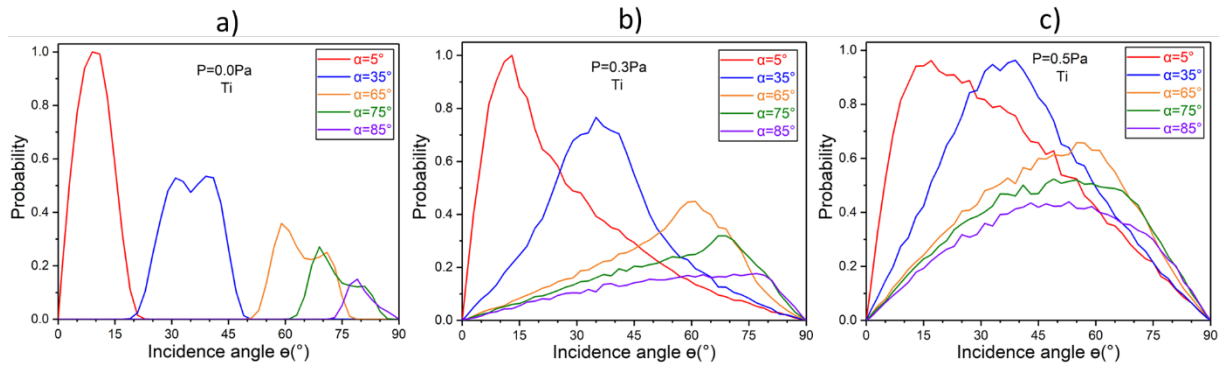


Figure V.1 Distributions angulaires des particules de Ti atteignant le substrat, calculées à partir du code SIMTRA à trois pressions de travail (Ar) différentes : a) 0.0, b) 0.3, et c) 0.5 Pa. Les distributions sont indiquées pour des angles d'inclinaison du substrat  $\alpha = 5^\circ, 35^\circ, 65^\circ, 75^\circ$  et  $85^\circ$ .

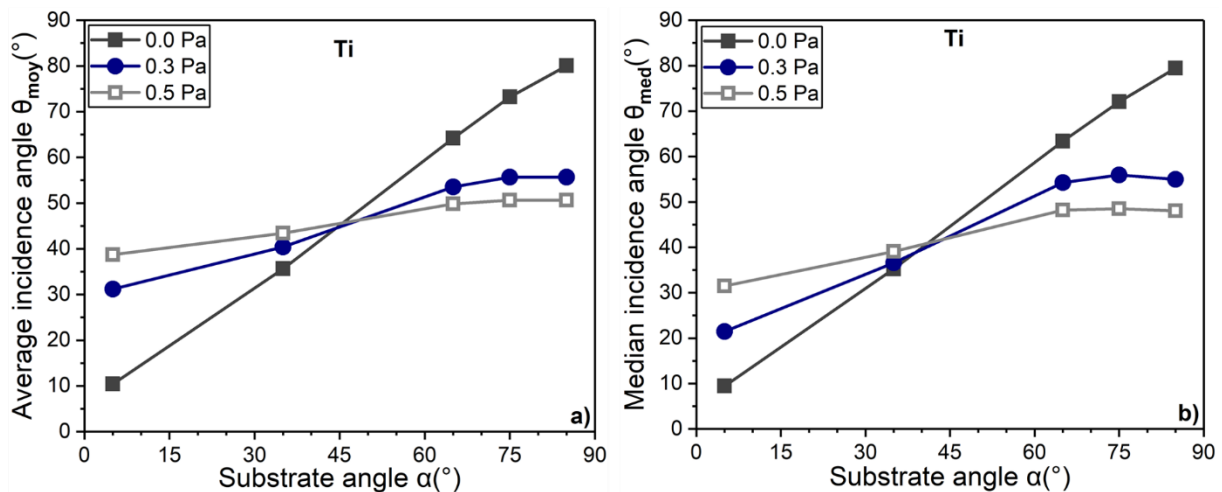


Figure V.2 Évolution de l'angle d'incidence  $\theta$  des particules arrivant sur la surface du substrat en fonction de l'angle géométrique  $\alpha$ , calculée à partir du code SIMTRA à trois pressions de travail (Ar) différentes : 0.0, 0.3 et 0.5 Pa. En a) la moyenne de l'angle d'incidence  $\theta_{moy}$  et en b) la médiane de l'angle d'incidence  $\theta_{med}$ .

L'énergie moyenne des particules arrivant à la surface du substrat pour le flux purement directionnel ( $P = 0.0$  Pa) est constante pour tous les angles inclinaison du substrat  $\alpha$ , avec une valeur moyenne  $\sim 20$  eV. Pour une pression de travail finie, l'énergie moyenne des particules atteignant la surface du substrat diminue passant par exemple pour un angle  $\alpha = 5^\circ$  de  $\sim 20$  eV (0.0 Pa) à  $\sim 9$  eV (0.5 Pa). On peut noter que cette diminution s'accroît lorsque  $\alpha$  augmente de  $5^\circ$  à  $85^\circ$  : on passe de 13.0 eV à 5.2 eV pour  $P = 0.3$  Pa et de 8.7 eV à 2.3 eV pour  $P = 0.5$  Pa (voir le [tableau V.1](#)). Ces résultats sont cohérents avec le nombre de collisions obtenu pour

les trois pressions de travail (0.0, 0.3 et 0.5 Pa). En effet, un nombre de collisions important pendant le transport en phase gazeuse induit une perte d'énergie cinétique plus importante.

| Angle d'inclinaison du substrat $\alpha$ | $\alpha=5^\circ$ | $\alpha=35^\circ$ | $\alpha=65^\circ$ | $\alpha=75^\circ$ | $\alpha=85^\circ$ |
|--|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| <b>0.0Pa</b>                             |                  |                   |                   |                   |                   |
| Énergie moyenne E(eV)                    | 19.9             | 19.9              | 19.9              | 19.9              | 19.5              |
| Nombre de collisions                     | 0                | 0                 | 0                 | 0                 | 0                 |
| <b>0.3Pa</b>                             |                  |                   |                   |                   |                   |
| Énergie moyenne E(eV)                    | 13.0             | 12.5              | 10.0              | 8.0               | 5.2               |
| Nombre de collisions                     | 12               | 13                | 16                | 19                | 23                |
| <b>0.5Pa</b>                             |                  |                   |                   |                   |                   |
| Énergie moyenne E(eV)                    | 8.7              | 8.0               | 5.4               | 4.0               | 2.3               |
| Nombre de collisions                     | 38               | 41                | 50                | 55                | 62                |

**Tableau V.1** Influence de l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$  et de la pression de travail en Ar (0.0, 0.3 et 0.5 Pa) sur l'énergie moyenne des particules de Ti pulvérisées et le nombre de collisions pendant le transport en phase gazeuse, calculées à partir du code SIMTRA.

#### V.1.1.2 Nombre de particules arrivant sur le substrat

L'évolution du nombre de particules normalisé collecté par le substrat est présentée à la [figure V.3](#) en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$ . On observe une diminution du nombre de particules arrivant à la surface du substrat avec l'augmentation de l'angle  $\alpha$ . Comme prévu pour un flux purement directionnel ( $P= 0.0$  Pa), l'évolution suit exactement une loi cosinus : la surface du substrat projetée sur un plan parallèle à la cible varie avec  $\cos(\alpha)$ . À de faibles angles d'inclinaison ( $\alpha < 35^\circ$ ), et à une pression de travail finie, le transport en phase gazeuse induit nécessairement moins de particules sur le substrat par rapport au cas  $P = 0.0$  Pa. En effet, une fraction du flux qui frappait le substrat à  $P = 0.0$  Pa est perdue sur les parois de la chambre.

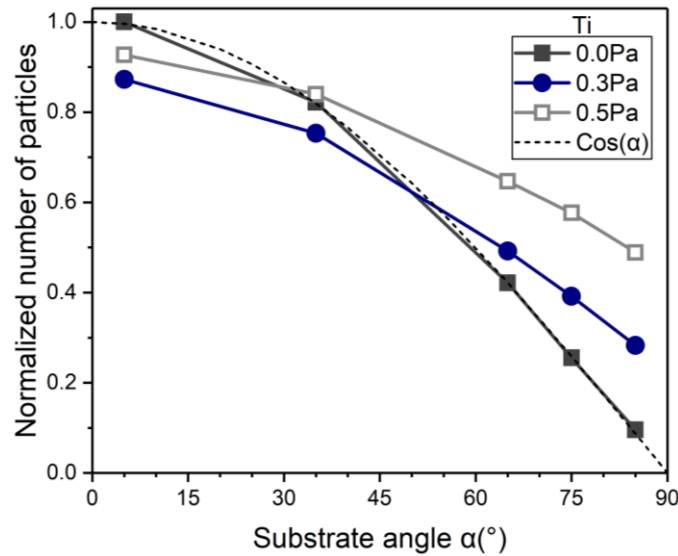


Figure V.3 Évolution du nombre de particules de Ti atteignant le substrat selon différents angles d'inclinaison  $\alpha$ , à trois pressions de travail en Ar de 0.0, 0.3 et 0.5 Pa. Les valeurs ont été normalisées par rapport au flux de Ti obtenu à  $\alpha=5^\circ$  et 0.0 Pa.

Cependant, une augmentation de la pression de travail de 0.3 à 0.5 Pa entraîne une plus grande dispersion dans la phase gazeuse, et dans ce cas une augmentation du nombre de particules sur le substrat. Le substrat reçoit des particules qui viennent de toutes les directions dans le plan azimutal et avec un angle d'incidence plus faible. On peut remarquer que pour une pression de travail de 0.3 et 0.5 Pa, l'évolution du nombre de particules avec l'angle d'inclinaison du substrat est au-dessus de la loi de cosinus pour les angles d'inclinaison  $\alpha > 35^\circ$ . Ce qui veut dire que des particules dont la trajectoire initiale ne leur permettait pas d'arriver sur la surface du substrat sont finalement collectées par cette dernière, grâce aux collisions en phase gazeuse.

### V.1.1.3 Morphologie de croissance des films de TiN

Les images en coupe transverse des morphologies des couches minces de TiN calculées en flux collimaté, à 0.0 (pression fictive), 0.3 et 0.5 Pa, pour une température de 500 K sont présentées à la figure V.4 en utilisant les distributions angulaires de la figure V.1. La densité de la couche est projetée le long de l'axe x, avec une échelle de niveaux de gris allant du noir (densité=0) au blanc (densité=1). À noter qu'une étude de l'influence de la pression de travail sur la croissance morphologique de TiN a déjà été réalisée à 300 K dans les travaux de Bouaouina *et al* [1]. Or à 300 K la température n'est pas suffisante pour activer les mécanismes de diffusion de surface dont la barrière d'énergie est fixée à 1 eV. Nous présenterons donc des résultats de simulations réalisées à 500 K afin de se rapprocher des conditions expérimentales.

Les couches minces simulées présentent une croissance colonnaire avec des colonnes inclinées dans la direction du flux des particules incidentes, sauf à  $\alpha=5^\circ$  où les couches simulées en flux collimaté et à 0.0 Pa apparaissent complètement denses. La séparation entre les colonnes augmente avec l'augmentation de l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$ , ce qui montre que la porosité des couches augmente avec  $\alpha$ . Cependant, l'espace entre les colonnes a tendance à diminuer avec l'augmentation de la pression pour les angles d'inclinaison  $\alpha \geq 65^\circ$ . Pour les faibles angles d'inclinaison du substrat  $\alpha \leq 35^\circ$ , les colonnes sont plus nettes avec l'augmentation de la pression de travail. En flux collimaté et à faible pression de travail (0.0 Pa) la morphologie des couches est quasiment identique, les colonnes observées sont droites et s'étendent sur toute l'épaisseur de la couche. En comparant l'effet de la distribution angulaire du flux de particules sur la morphologie du film simulé à pression élevée, nous pouvons conclure que les colonnes sont mieux définies et plus inclinées pour les films déposés en flux collimaté. Il y a également une différence significative dans la porosité des couches de TiN, car des images plus sombres (densité plus faible) sont observées en flux collimaté. Cependant, la largeur des colonnes des films simulés avec les distributions angulaires à 0.3 et 0.5 Pa est plus importante d'un facteur 2 par rapport au flux collimaté. À  $P = 0.3$  et  $0.5$  Pa, les colonnes ont tendance à se courber avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche pour les angles d'inclinaison  $\alpha \geq 65^\circ$  et la formation des colonnes commence au-delà d'une zone d'interface très dense. Cet effet est plus marqué à 0.5 Pa. Une diminution de l'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  est également observée avec l'augmentation de la pression de travail pour les angles  $\alpha \geq 65^\circ$ . Par conséquent, les colonnes des couches déposées à une pression de travail plus basse sont plus tiltées (voir [figure V.6](#)).

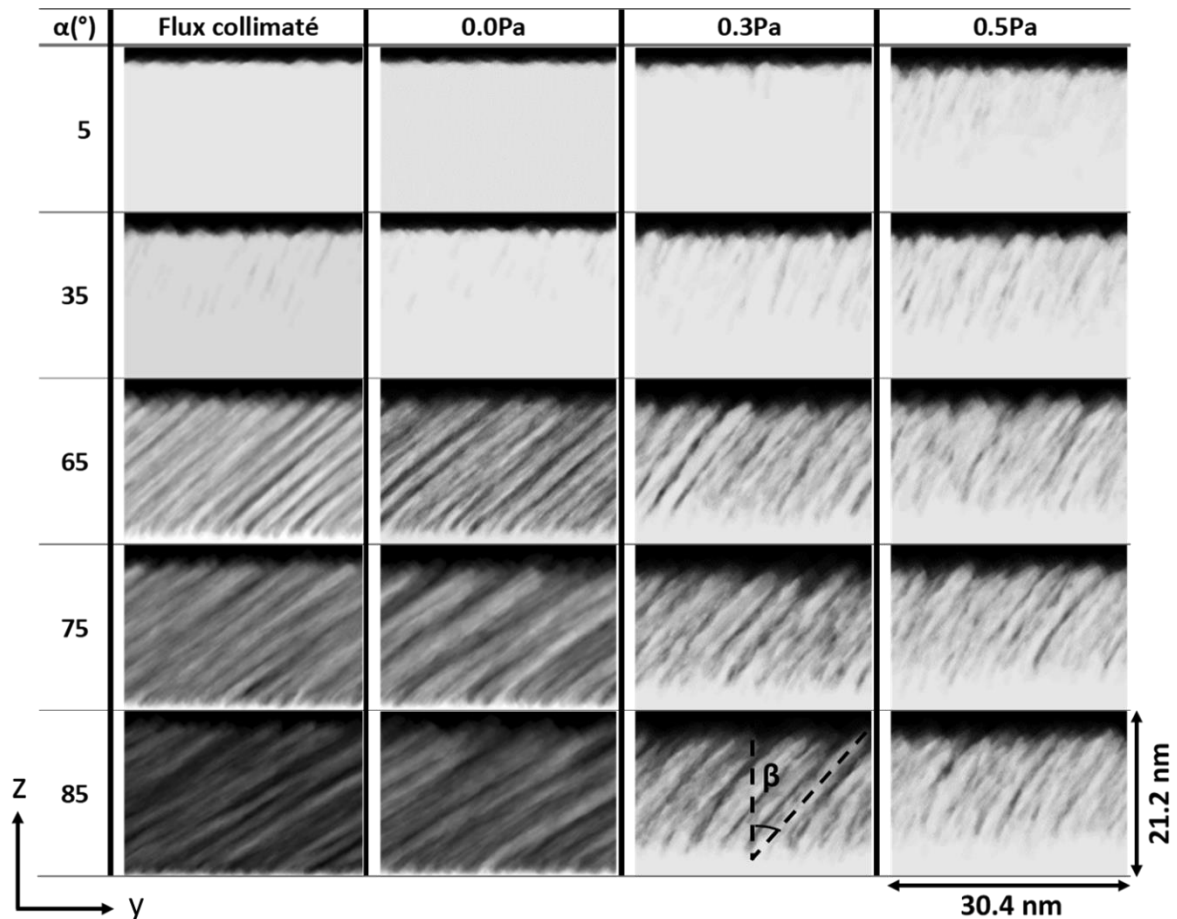


Figure V.4 Images en coupe transverse (dans le plan  $yz$ ) de la morphologie de croissance de films TiN calculés en flux collimaté et à différentes pressions de travail d'Ar (0.0, 0.3 et 0.5 Pa) pour les différents angles d'inclinaison du substrat  $\alpha$ .

Un exemple d'images en vue de dessus et 3D, est présenté sur la figure V.5 pour des couches de TiN simulées à 500 K et à  $\alpha=65^\circ$  et pour les trois pressions de travail considérées. Ces images mettent en évidence le changement de la topologie de surface avec l'augmentation de la pression de travail. Ces images nous permettent de visualiser les facettes émergeant en surface des couches minces de TiN et mieux observer la forme des colonnes. La taille des colonnes observée à 0.3 Pa et 0.5 Pa est environ le double de celle observée à 0.0 Pa. À faible pression de travail (0.0 Pa), quelques facettes triangulaires sont observées à la surface de la couche (voir la flèche noire figure V.5). En augmentant la pression de travail, la topographie de la surface change complètement. Ce changement est accompagné d'une diminution de la distance inter-colonnaire et d'un grossissement de grains, ce qui confirme les observations de la figure V.4. La figure V.5 confirme également la croissance tardive des colonnes qui se produit à pression de travail élevée et la tendance des colonnes à se courber avec l'épaisseur du film.



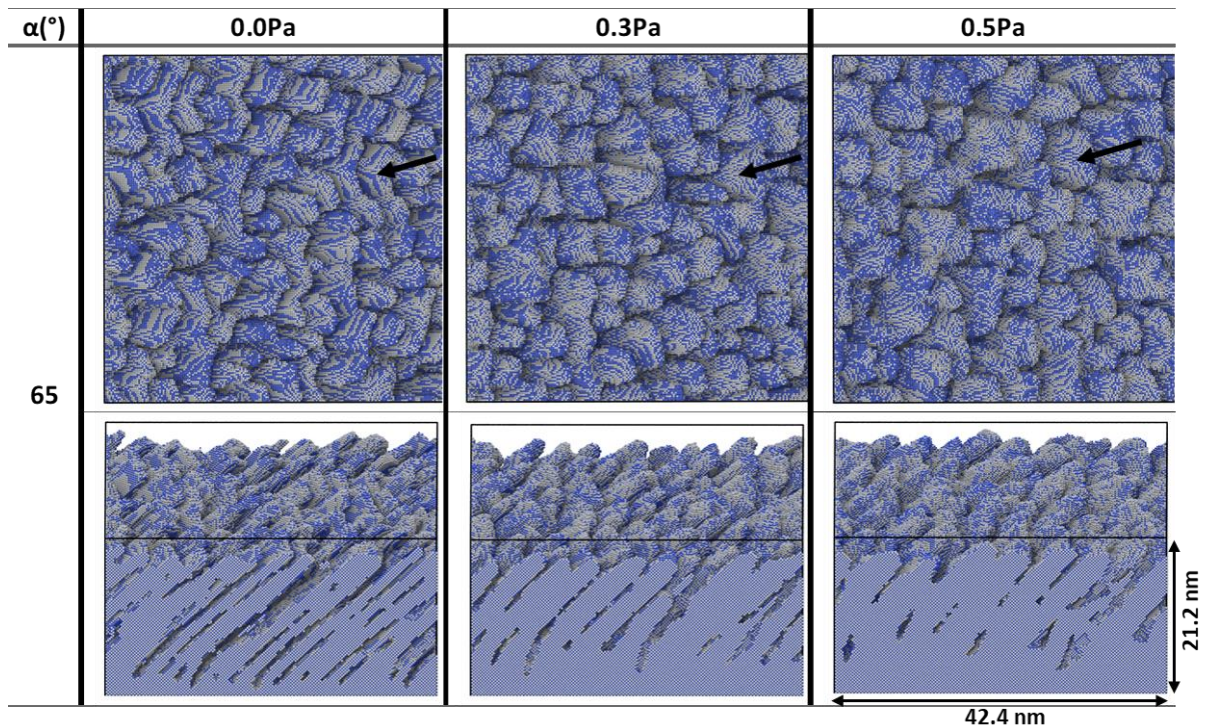
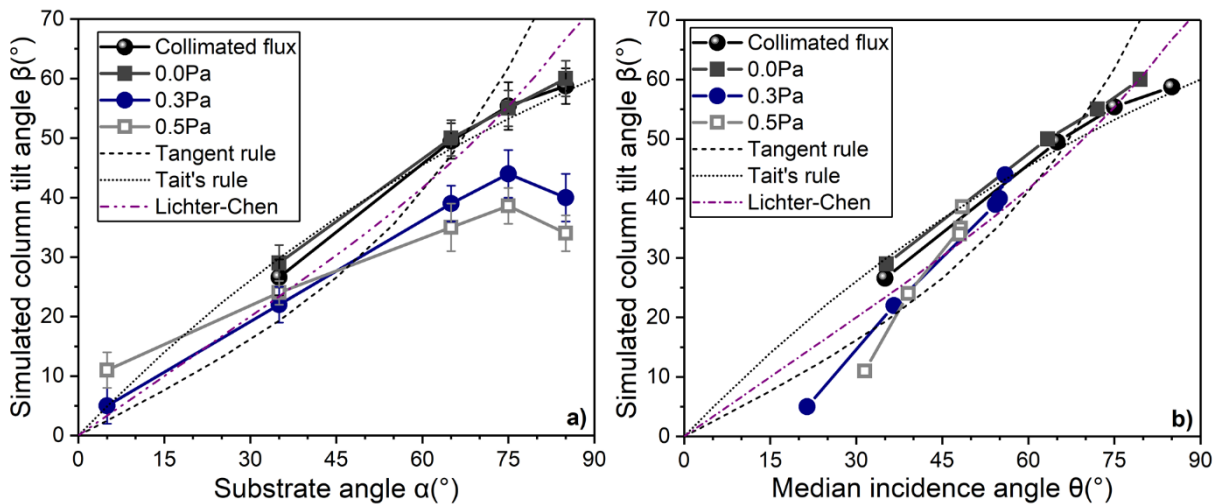


Figure V.5 Images 3D de la morphologie de croissance de films de TiN calculées à 500 K et à  $\alpha=65^{\circ}$ , pour les trois pressions de travail en Ar de 0.0, 0.3 et 0.5 Pa.

#### V.1.1.4 Évolution de l'angle d'inclinaison des colonnes $\beta$

La figure V.6 compare les évolutions de l'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  des films TiN calculées pour les différents angles d'inclinaison du substrat  $\alpha$ , en flux collimaté et à différentes pressions de travail : 0.0, 0.3 et 0.5 Pa. Il convient de noter que pour le film TiN simulé à  $\alpha=5^{\circ}$  en flux collimaté et à  $P=0.0$  Pa, aucune valeur n'est indiquée en raison de l'absence de croissance colonnaire. En augmentant l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$ , l'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  augmente. Cependant, un phénomène de saturation est observé à 0.3 et à 0.5 Pa pour les angles  $\alpha$  élevés ( $\alpha \geq 65^{\circ}$ ). Ce phénomène de saturation est attribué à l'élargissement angulaire du flux de particules, à l'interaction à courte distance avec les surfaces et aux mécanismes de piégeage comme proposé par Alvarez *et al* [2]. Comme le montre la figure V.1b et V.1c, les courbes des distributions angulaires à 0.3 et 0.5 Pa sont très larges et la médiane des distributions est pratiquement inchangée pour les valeurs comprises entre  $65^{\circ}$  et  $85^{\circ}$  (voir la figure V.2b). Cela signifie que malgré l'inclinaison plus importante du substrat, les particules arrivent avec une large gamme d'angles d'incidence en raison de la dispersion dans la phase gazeuse. Cet effet de saturation est d'autant plus prononcé lorsque la pression de travail augmente, en raison du nombre de collisions de particules plus important comme l'atteste la distribution angulaire plus large obtenue à 0.5 Pa (figure V.1c). En absence de collision entre

les particules (flux collimaté et 0.0 Pa), l'évolution de  $\beta$  suit parfaitement la loi de Tait (cosinus). Ce comportement est couramment rapporté dans la littérature pour les angles d'inclinaison du substrat élevés ( $\alpha > 60^\circ$ ) [3,4]. À une pression de travail élevée, l'évolution de  $\beta$  s'écarte complètement des lois de Nieuwenhuizen et Haanstra [5] (loi de la tangente), de Tait *et al* [3] (loi de cosinus) ou de Lichter-Chen [6]. Les colonnes des films simulés à 0.5 Pa pour les faibles angles  $\alpha$  ( $\alpha \leq 35^\circ$ ) sont plus tiltées que celles des films simulés à 0.3 Pa, et une situation inverse est observée pour les angles élevés du substrat  $\alpha$ . La diminution de l'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  à 0.5 Pa pour les angles  $\alpha$  élevés peut être attribuée à la forte dispersion angulaire des particules observée sur la [figure V.1c](#). Ceci est confirmé dans la [figure V.6b](#) où l'on peut voir que l'évolution de l'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  en fonction de l'angle médian des distributions angulaire suit parfaitement les règles empiriques à 0.3 et 0.5 Pa pour les angles  $\alpha \leq 65^\circ$ . Ces résultats sont en bon accord avec de nombreux autres travaux rapportés dans la littérature, en particulier la diminution significative de l'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  avec l'augmentation de la pression de travail [7–9].



**Figure V.6** L'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  simulé en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$  en a) et de l'angle médian des distributions angulaire en b), en flux collimaté et à trois pressions de travail différentes : 0.0, 0.3 et 0.5Pa.

#### V.1.1.5 Influence de la pression de travail sur les propriétés microstructurales de TiN

La [figure V.7](#) montre l'évolution de la densité moyenne des couches de TiN simulées à différents angles d'inclinaison du substrat  $\alpha$ , en flux collimaté et pour trois pressions de travail différentes : 0.0, 0.3 et 0.5 Pa. La densité moyenne des couches a été calculée à partir de l'occupation des sites dans chaque couche et la moyenne a été réalisée en excluant les

contributions des régions de l'interface du substrat et de la surface du film (front de croissance). Un exemple de profil de densité de couche moyenne  $\rho(z)$  est présenté à la [figure V.7a](#), tracé pour le cas  $\alpha=75^\circ$  en flux collimaté et à  $P = 0.0, 0.3$  et  $0.5$  Pa. Pour ces quatre simulations, l'évolution du profil  $\rho(z)$  permet d'identifier trois régions : la région d'interface au voisinage du substrat, présentant la densité la plus élevée, puis le volume du film caractérisé par une densité quasi constante, et enfin la région du front de croissance, caractérisée par une chute rapide de la densité. Les régions d'interface et surface sont plus étendues pour les distributions à  $0.3$  et  $0.5$  Pa. L'augmentation de l'épaisseur de la région d'interface dense est à mettre en relation avec la distribution angulaire plus large à ces pressions ce qui permet à certaines particules dont l'angle d'incidence diffère de l'angle géométrique d'arriver sur le substrat et combler l'espace entre les colonnes. Cet apport de matière permet ainsi de densifier les premières couches, s'opposant à l'effet d'ombrage induit par la nucléation des premiers îlots de matière.

La région du plateau atteint une densité moyenne d'environ 47%, 48%, 77% et 85% en flux collimaté, à  $P = 0.0, 0.3$  et  $0.5$  Pa, respectivement. Cela signifie que les couches TiN obtenues en utilisant la distribution angulaire à  $0.5$  Pa sont les plus denses, en accord qualitatif avec les observations faites sur la [figure V.4](#) (comparer le contraste dans les simulations entre flux collimaté,  $0.0, 0.3$  et  $0.5$  Pa). De plus, une densité quasiment identique est observée pour les couches de TiN obtenues en flux collimaté et à  $0.0$  Pa.

Une diminution de la densité de la couche est observée avec l'augmentation de  $\alpha$ , l'effet étant plus prononcé en flux collimaté et à  $P = 0.0$  Pa, où des densités de film aussi faibles que 35% et 20% sont obtenues respectivement pour  $\alpha=85^\circ$ . Cette tendance est en bon accord avec les données expérimentales et calculées rapportées pour les films de Ti déposés par pulvérisation magnétron à  $0.15$  Pa [10]. On observe que les variations sont moins marquées entre  $0.3$  et  $0.5$  Pa, les valeurs les plus faibles se situant dans la plage de 75 à 87%. C'est une conséquence directe du flux de particules moins directionnel (voir la [figure V.1](#)). Cependant, pour les faibles angles  $\alpha \leq 35^\circ$ , la densité des couches est quasiment identique avec une très faible différence (autour de 3%), tandis que pour les angles  $\alpha$  élevés ( $\alpha \geq 65^\circ$ ), la situation change complètement, les films simulés à pression élevée sont plus denses. Ce changement pourrait être lié au regroupement des nano-colonnes [11], qui est renforcé à des angles plus élevés en raison de l'effet de l'ombrage, mais qui dépend également de la probabilité de piégeage en surface (une plus grande efficacité de piégeage étant favorisée à une pression plus élevée). L'association de colonnes dans la direction transversale au flux incident entraîne la formation de vides inter et intra-colonnaires. Un exemple de cette association de colonne est présenté sur la [figure V.8](#). La

diminution plus importante de la densité du film à faible pression est probablement attribuée à l'espacement inter-colonnaire plus important (voir la figure V.5) associé à des angles d'inclinaison des colonnes  $\beta$  plus élevés (voir figure V.6) et à des domaines de coalescence plus larges dans la direction transversale au flux (figure V.8).

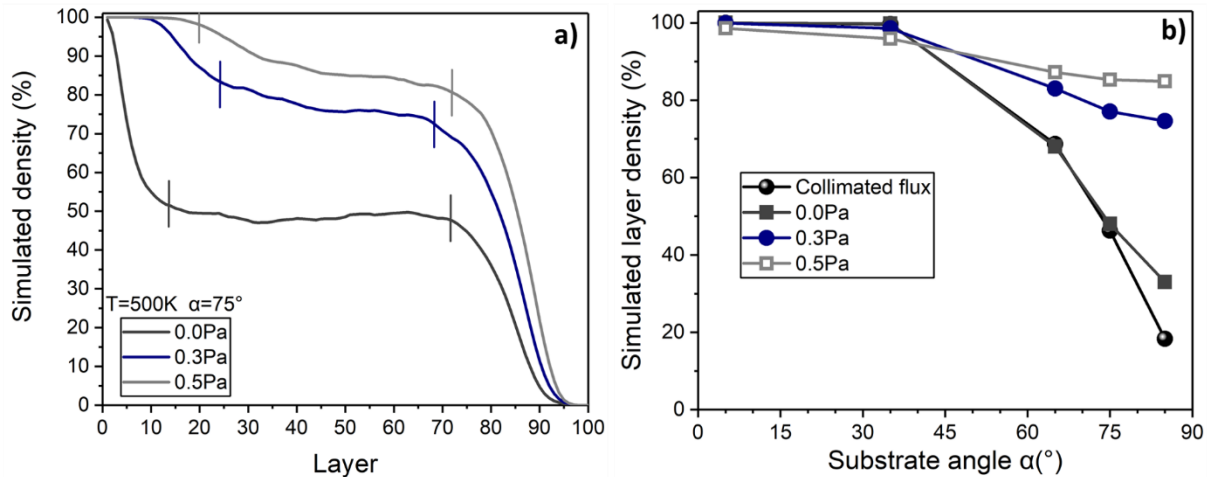


Figure V.7 Évolution de la densité moyenne des couches minces de TiN simulées en flux collimaté et à différentes pressions de travail : 0.0, 0.3 et 0.5 Pa. En a) le profil de densité de couche moyenne  $\rho(z)$  obtenue à 500 K et à  $\alpha=75^\circ$ , et en b) en fonction des différents angles d'inclinaison du substrat  $\alpha$ .

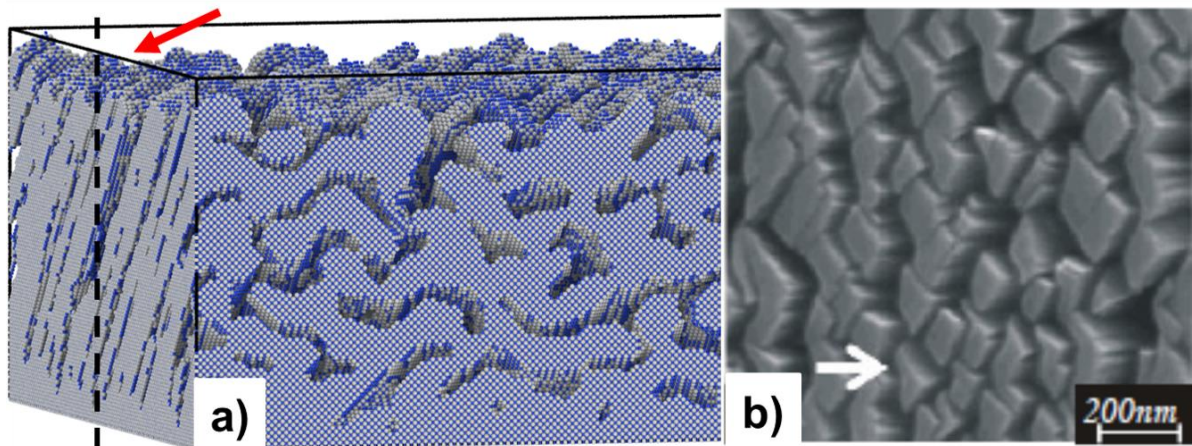
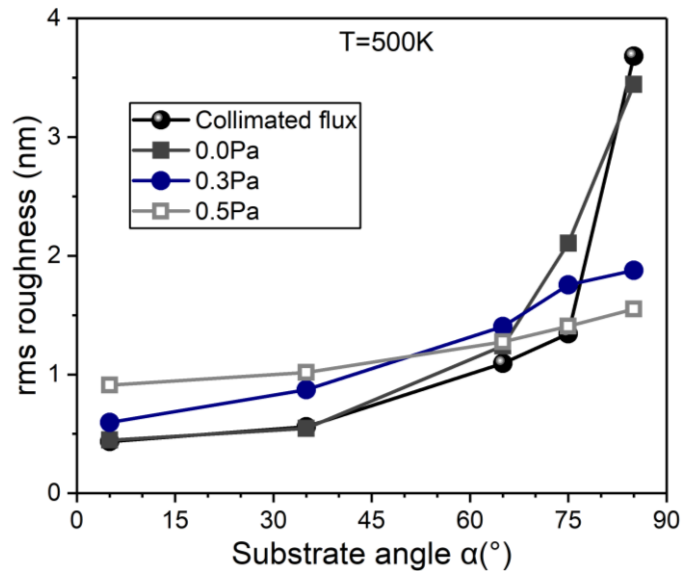


Figure V.8 Association des colonnes dans la direction transversale au flux incident, en a) film de TiN simulé à 0.0 Pa et à  $\alpha = 65^\circ$  et en b) image MEB d'un film de TiN déposé à  $\alpha = 65^\circ$  [12].

La figure V.9 présente l'évolution de la rugosité de surface (rms) simulée en flux collimaté et pour les trois pressions de travail (0.0, 0.3 et 0.5 Pa) étudiées en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$ . La rugosité de surface des couches augmente avec l'augmentation

de l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$ . Pour les faibles angles d'inclinaison du substrat  $\alpha \leq 65^\circ$ , les films simulés à pression élevée sont plus rugueux, et une situation inverse est observée pour les angles  $\alpha$  élevés ( $75^\circ \leq \alpha$ ). Les films présentent une rugosité similaire en flux collimaté et à 0.0 Pa pour les angles  $\alpha \leq 65^\circ$  et des différences notables sont visibles pour  $\alpha \geq 75^\circ$  (voir [figure V.9](#)).



**Figure V.9** Évolution de la rugosité de surface (rms) des films TiN simulés à différents angles d'inclinaison du substrat  $\alpha$  en flux collimaté et à trois pressions de travail différentes : 0.0, 0.3 et 0.5 Pa.

#### V.1.1.6 Morphologie de croissance 3D des couches minces de TiN

Comme exemple typique de la microstructure générée, les images en 3D d'un film mince de TiN simulé à 0.3 Pa et en flux collimaté pour une température de 500 K sont représentées sur la [figure V.10](#). Pour les deux modes de dépôt, et pour un faible angle d'inclinaison du substrat  $\alpha=5^\circ$ , les couches observées sont très denses et il n'est pas possible d'identifier des colonnes. La vue de dessus révèle une surface relativement lisse constituée de monticules. Pour  $\alpha=35^\circ$ , le film est encore dense et seules quelques porosités ouvertes et fermées laissent apparaître la présence des colonnes.

L'augmentation de l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$  conduit à des colonnes mieux définies. Les films minces simulés à l'aide du flux collimaté ont des colonnes de taille moyenne deux fois plus petite, un espace inter-colonne plus grand et une densité moyenne de couche plus faible que les films minces obtenus à l'aide de la distribution angulaire à 0.3 Pa, comme mentionné à la section **V.1.1.3**. De plus, l'espace inter-colonne augmente avec l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$ , ce qui atteste d'une augmentation de la porosité avec l'augmentation de l'angle  $\alpha$ . On peut noter que la rugosité de surface augmente avec l'augmentation de l'angle

$\alpha$  et elle est plus importante pour les couches obtenues à 0.3 Pa (sauf à  $\alpha=85^\circ$ ), en bon accord avec l'observation de la [figure V.9](#). La forte augmentation de la rugosité observée en flux collimaté à  $\alpha=85^\circ$  ([figure V.9](#)) s'explique ici par le faible diamètre des colonnes au sommet du dépôt.

Les couches minces obtenues à l'aide le flux collimaté à  $\alpha = 65^\circ$  et  $75^\circ$  sont composées de fines colonnes qui se fusionnent au cours de leur croissance en formant de longues porosités fermées. La quantité de colonnes qui fusionnent diminue avec l'augmentation de l'angle d'inclinaison du substrat et pour  $\alpha=85^\circ$  aucun fusionnement de colonne n'est observé.

Les dépôts obtenus en utilisant la distribution angulaire à 0.3 Pa forment des colonnes plus larges, séparées par des porosités. On constate que certaines colonnes fusionnent entre elles lorsque  $\alpha$  augmente. Ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés par Bouaouina *et al.* à  $T= 300$  K [1]. Cela signifie que la morphologie des couches TiN par OAD est principalement contrôlée par l'effet d'ombrage, et que la température affecte les propriétés du film dans un second ordre.

On peut également remarquer que dans les premiers stades de croissance, une région d'interface dense se forme, comme discuté précédemment (voir [figure V.7a](#)).

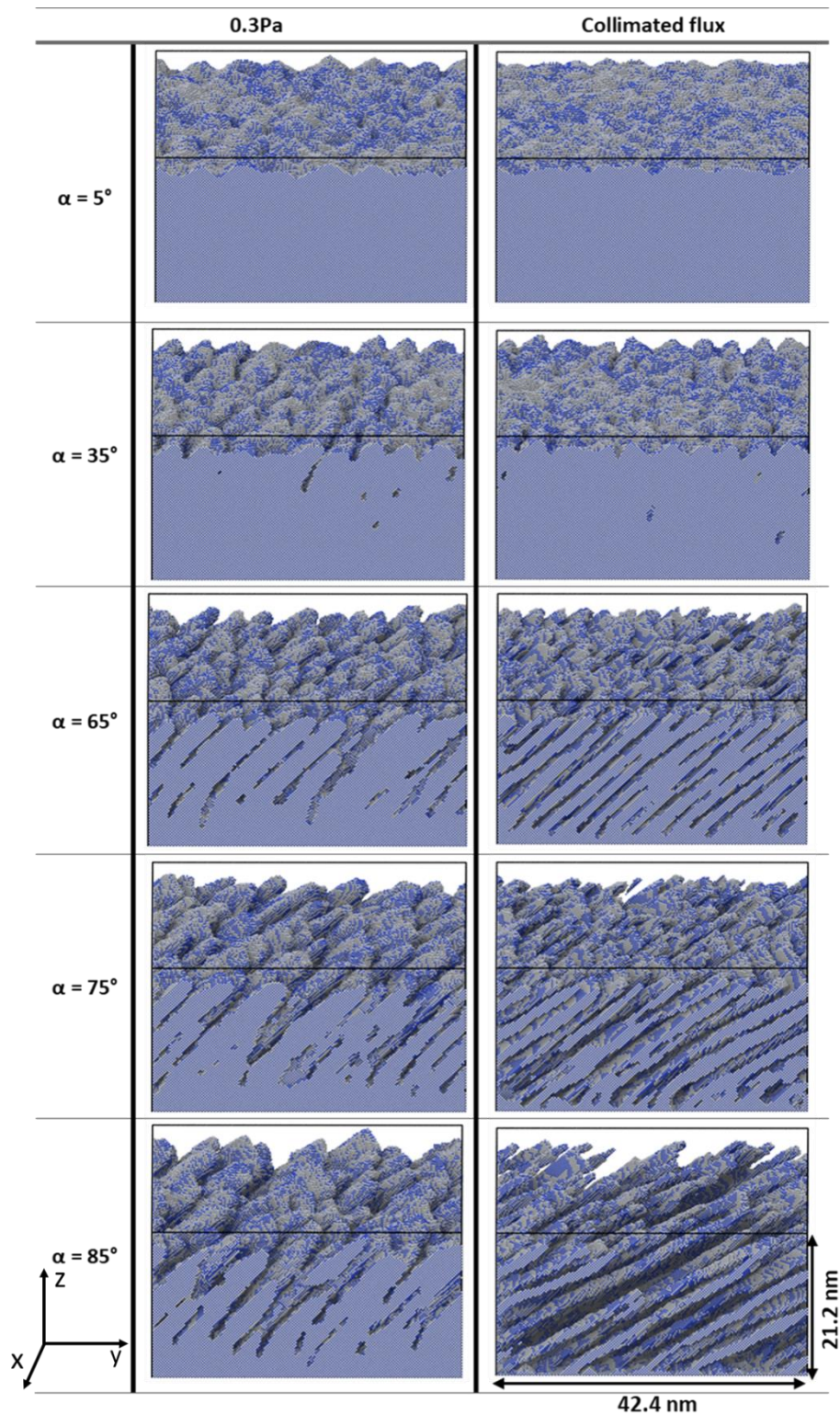


Figure V.10 Images en coupe transverse (y,z) et en surface (x,y) de la morphologie de croissance de films de TiN calculées à 500 K et à différents angles d'inclinaison du substrat  $\alpha$ . Les films simulés à 0.3 Pa et en flux collimaté sont affichés respectivement sur les panneaux de gauche et de droite.

## V.1.2 Influence de la température

### V.1.2.1 Morphologie de croissance des films de TiN

Les morphologies de croissance des couches minces de TiN calculées à 300, 400 et 500 K sont reportées sur la [figure V.11](#) pour une pression de travail de 0.3 Pa. La représentation choisie correspond à une coupe transverse dans le plan (y, z) de la densité de la couche projetée le long de l'axe x, avec une échelle de niveaux de gris allant du noir (densité=0) au blanc (densité=1). Cette représentation a l'avantage de mieux distinguer les limites des colonnes.

Indépendamment de la température du substrat, les films simulés montrent la formation de colonnes individuelles avec un rapport d'aspect élevé pour  $\alpha \geq 35^\circ$ . Les colonnes sont inclinées par rapport à la normale au substrat et orientées vers le flux de particules incident. Plus l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$  augmente, plus les colonnes sont inclinées et mieux définies, mais la couche de TiN déposée est de moins en moins dense. Notez qu'à  $\alpha=5^\circ$ , les limites des colonnes ne sont pas discernables, les films de TiN s'avèrent très compacts.

Des changements morphologiques ont été observés dans les couches de TiN lorsque la température du substrat varie. Lorsque la température augmente de 300 à 500 K, les colonnes sont plus inclinées, mais apparaissent aussi plus denses et plus larges. De plus, une zone d'interface plus large avec le substrat est observée à température élevée (voir la région à contraste élevé sur la [figure V.11](#)), ce qui implique que la formation de colonnes commence après un plus grand nombre de couches déposées ou que l'espace entre les colonnes s'est rempli pendant la croissance.

La température est le deuxième paramètre qui explique une interface dense en plus de la distribution angulaire citée dans la section précédente. Comme rapporté dans la littérature [13–15], une augmentation de la température implique un plus grand nombre de mécanismes de diffusion activés, ce qui entraîne, pour une quantité équivalente de matière déposée sur le substrat, une diminution de la densité de germes lors de l'étape de nucléation. Cela explique la croissance de colonnes plus larges et plus espacées. Elle permet également aux atomes adsorbés au sommet des colonnes de diffuser le long des parois, remplissant et densifiant la zone d'interface et réduisant l'effet d'ombrage. Avec la croissance de la colonne, même si de nombreux mécanismes sont encore activés par la température, le nombre de sites accessibles diminue. L'effet d'ombrage redevient le mécanisme principal conduisant à une augmentation de l'angle d'inclinaison de la colonne.

De plus, une augmentation de l'angle d'inclinaison des colonnes est observée avec l'accroissement de l'épaisseur du film pour les angles  $\alpha \geq 65^\circ$ . Cette courbure est plus



prononcée à haute température (500 K) et elle est attribuée aux sites de diffusion moins accessibles au sommet des colonnes.

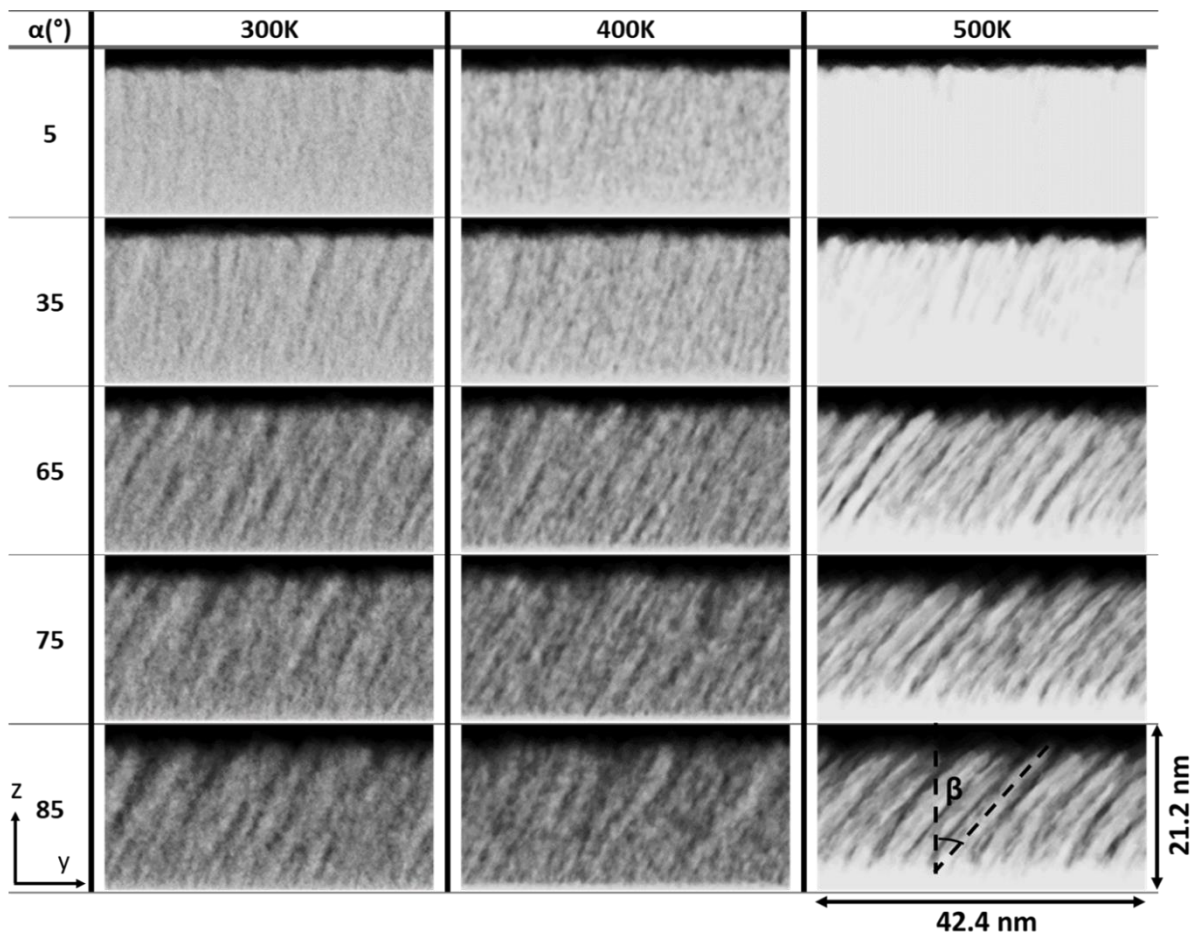


Figure V.11 Images en coupe transverse (dans le plan  $(y,z)$ ) de la morphologie de croissance de films de TiN simulées à différents angles d'inclinaison  $\alpha$ , pour une pression de travail de 0.3 Pa et à trois températures de substrat différentes: 300, 400 et 500 K. Le contraste reflète la densité de la couche projetée dans la direction de  $x$ .

#### V.1.2.2 Évolution de l'angle d'inclinaison des colonnes $\beta$

La figure V.12 résume les résultats sur l'évolution de l'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  en fonction de la température du substrat et de l'angle d'inclinaison  $\alpha$ , pour la distribution angulaire calculée à 0.3 Pa.

On constate que  $\beta$  augmente avec  $\alpha$  et avec la température du substrat  $T$  et ne suit pas les lois empiriques. Lorsque les mécanismes de diffusion de surface sont activés thermiquement, c'est-à-dire à  $T = 400$  et  $500$  K, une augmentation de l'angle  $\beta$  est observée. À 300 K, la croissance est régie par l'effet l'ombrage atomique uniquement puisque les événements de diffusion de surface ne se produisent pas. Cependant, entre 300 et 400 K l'augmentation des angles

d'inclinaison des colonnes reste faible (de  $3^\circ$ ). Une nouvelle augmentation de la température à 500 K a un effet plus prononcé, les valeurs étant globalement décalées de 5 à  $10^\circ$  par rapport aux valeurs obtenues à 400 K. Toutefois, le même phénomène de saturation que celui relevé lors de notre étude sur les effets de la pression est observé ici (voir section **V.1.1.4** et figure **V.6**). Pour les angles  $\alpha \geq 65^\circ$  les valeurs de  $\beta$  ne dépassent pas  $44^\circ$ . Ce phénomène de saturation s'explique par l'élargissement de la distribution angulaire liée à l'influence de la pression de travail ce qui montre que la température a une influence au second ordre sur la valeur de l'angle  $\beta$ .

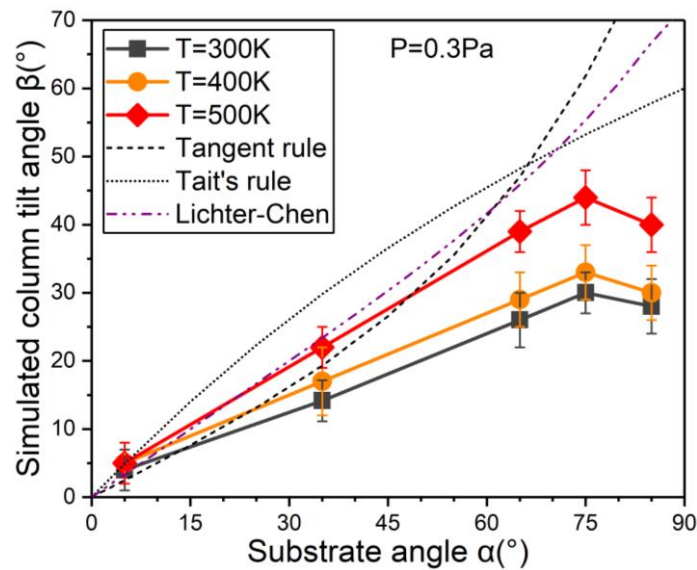


Figure V.12 Influence de la température du substrat sur l'évolution de l'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  des films TiN obtenus en incidence oblique, pour une pression de travail de 0.3 Pa.

#### V.1.2.3 Influence de la température sur les propriétés microstructurales de TiN

La figure **V.13** montre l'évolution de la densité moyenne des couches de TiN simulées en fonction de la température du substrat et de l'angle d'inclinaison  $\alpha$ , pour une pression de travail de 0.3 Pa. La valeur moyenne de la densité des couches est calculée sur la majeure partie du film, comme dans l'exemple précédent (voir figure **V.7a**), en excluant les contributions des régions de l'interface du substrat et de la surface du film.

La densité moyenne des couches de TiN diminue avec l'augmentation de l'angle  $\alpha$ , et la diminution est quasiment linéaire pour  $\alpha \geq 35^\circ$  avec une pente similaire pour toutes les températures. L'augmentation de la température du substrat entraîne une augmentation de la densité de la couche. Un léger et constant décalage (1%) de la densité moyenne de la couche est observé lorsque  $T$  augmente de 300 à 400 K, la densification est plus prononcée à 500 K, avec une augmentation d'environ 15% est observée.

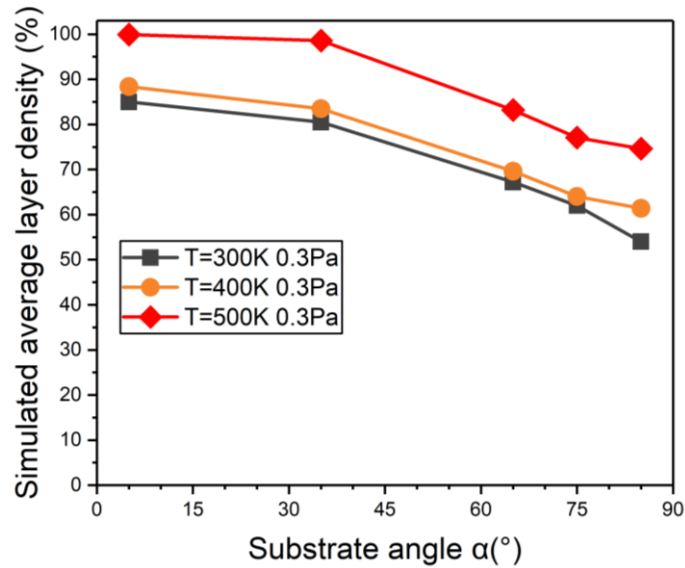


Figure V.13 Évolution du profil en profondeur de la densité moyenne des couches de TiN en fonction de l'angle d'inclinaison  $\alpha$  et à 0.3 Pa, pour trois températures de substrat différentes.

La figure V.14 illustre les variations de la rugosité de surface (rms) en fonction de la température du substrat et de l'angle d'inclinaison  $\alpha$ . Le profil obtenu entre  $T=300$  et  $500$  K, présente une évolution similaire. La rugosité augmente avec l'augmentation de l'angle d'inclinaison du substrat. Pour  $T=300$  et  $500$  K, le profil de la rugosité est quasiment similaire pour  $\alpha \leq 75^\circ$  et une légère diminution est observée à  $500$  K pour  $\alpha=85^\circ$ . Cet effet a été confirmé par des simulations supplémentaires kMC réalisées à l'aide de différentes valeurs initiales de graines du générateur pseudo-aléatoire. Ces résultats montrent que la diffusion de surface tend à lisser la surface à  $500$  K. En revanche, à  $400$  K, on constate une légère augmentation de la rugosité (+0.2 nm).

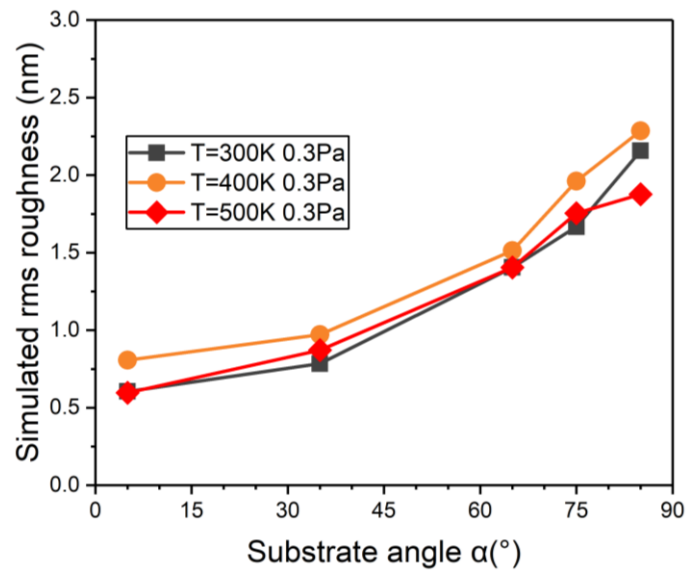


Figure V.14 Évolution de la rugosité de surface (rms) des films de TiN en fonction de la température et l'angle d'inclinaison  $\alpha$  pour une pression de travail de 0.3 Pa.

### V.1.3 Comparaison expérimentale

#### V.1.3.1 Morphologie de croissance de TiN

La figure V.15 compare les films minces de TiN simulés avec le code MODENA avec ceux obtenus par pulvérisation magnétron réactive en incidence oblique à 300 et 500 K, et pour une pression de travail de 0.3 Pa. Expérimentalement et numériquement, les films présentent une microstructure colonnaire avec des colonnes inclinées dans la direction du flux des particules incidentes. Ces colonnes présentent des frontières plus nettes ainsi que des sommets mieux définis à 500 K qu'à 300 K. Les résultats des simulations kMC sont en accord avec ces observations.

On peut également noter que les colonnes obtenues pour la couche simulée à 500 K sont plus inclinées que celles obtenues expérimentalement. Cette différence pourrait être attribuée à la barrière de diffusion utilisée (1 eV), commune aux espèces métalliques et azote. Dans sa version actuelle, le code MODENA permet de reproduire qualitativement les microstructures des couches minces de TiN.

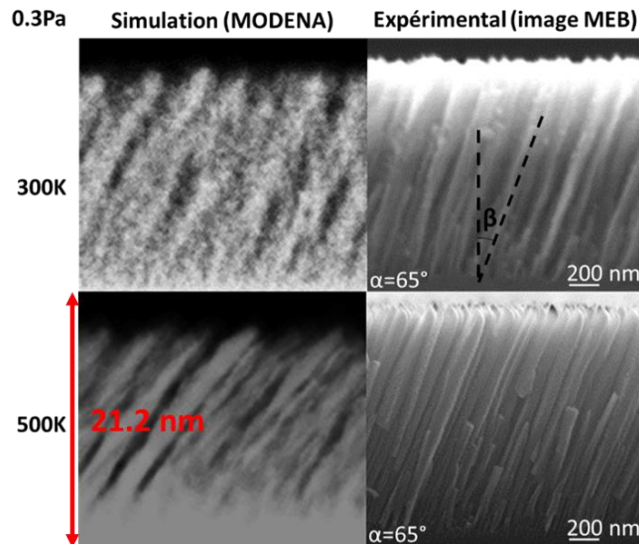


Figure V.15 Images en coupe transverse de la morphologie de croissance de TiN obtenus par OAD à  $\alpha=65^\circ$ . À gauche les films simulés avec le code MODENA et à droite les images MEB obtenues sur des films déposés par pulvérisation magnétron. L'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  est indiqué sur le film mince de TiN déposés à 300 K.

#### V.1.3.2 Évolution de l'angle d'inclinaison des colonnes $\beta$

Dans cette section, nous comparons les valeurs de  $\beta$  prédites par le simulateur MODENA aux données expérimentales et aux modèles existants mentionnés dans la littérature. Les valeurs de  $\beta$  présentées ici ont été mesurées pour les films simulés avec la distribution angulaire à 0.3 Pa. Du point de vue expérimental et numérique, l'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  augmente avec la température du substrat et avec l'augmentation de l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$  (figure V.16). À la fois pour les dépôts réalisés expérimentalement et par simulation, le même phénomène de saturation, déjà reporté à la section V.1.2.2, est observé dans l'évolution de l'angle  $\beta$  avec l'augmentation de l'angle  $\alpha$ , pour les angles d'inclinaison du substrat élevés ( $\alpha \geq 65^\circ$ ). De plus, les évolutions obtenues sont éloignées des lois empiriques de Nieuwenhuizen et Haanstra (règle de tangente) [5], de Tait *et al* [3] et de Lichter-Chen [6]. À température ambiante (300 K), l'angle d'inclinaison des colonnes est en bon accord avec l'angle d'inclinaison expérimental des colonnes et il est décalé de quelques degrés à haute température (500 K). Comme mentionné précédemment, ce décalage pourrait être attribué à la barrière d'énergie de diffusion choisie (1 eV) utilisée pour les espèces Ti et N qui ne reflète pas l'anisotropie des énergies de diffusion des espèces en surface [16]. Cela indique qu'en plus des effets géométriques et de la distribution angulaire des particules incidentes, une autre

composante est à prendre en compte pour une bonne description de l'évolution de l'angle des colonnes durant la croissance.

Un autre facteur, également non encore pris en compte dans cette version du logiciel, pourrait contribuer à expliquer le décalage observé entre les valeurs numériques et expérimentales de l'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  : l'énergie des particules incidentes. L'impact de particules énergétiques peut favoriser la diffusion vers l'avant, ce qui contribue à redresser les colonnes et lisser la surface des couches [10].

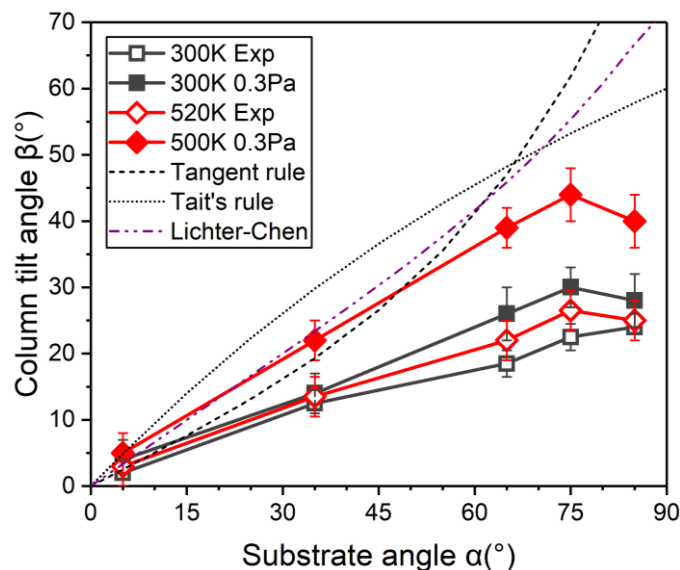


Figure V.16 Comparaison expérimentale et numérique de l'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$ . Les valeurs expérimentales sont comparées aux prédictions kMC pour la distribution angulaire à 0.3 Pa.

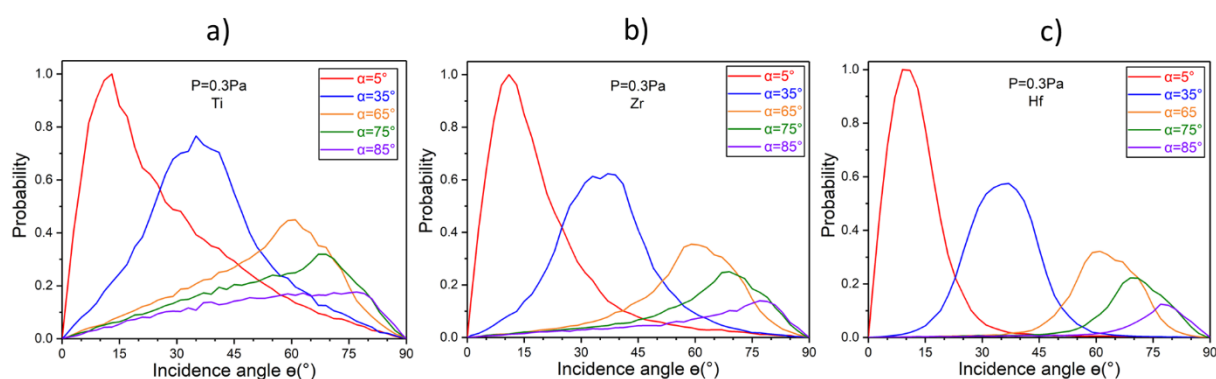
## V.2 Étude comparative par kMC de la morphologie de croissance de TiN, ZrN et HfN

### V.2.1 Distributions angulaires des espèces Ti, Zr et Hf à 0.3 Pa

Les distributions angulaires et énergétiques du flux de particules (atomes pulvérisés) quittant la cible ont été calculées à l'aide du logiciel SRIM présenté au chapitre III. Pour rappel, l'énergie moyenne  $E$  des atomes de Ti, Zr et Hf pulvérisés est de 25.5, 36.7 et 30.0 eV, respectivement. Les variations de l'énergie des particules pulvérisées s'accompagnent d'une augmentation du rendement de pulvérisation de 0.49 pour Ti à 0.60 pour Zr et 0.63 pour Hf, principalement en raison de la différence de masse entre les atomes de métal du groupe IVb de la cible et les atomes d'Ar lorsqu'on passe de la troisième à la cinquième ligne du tableau périodique.

Le transport de ces particules de la cible jusqu'au substrat a été étudié à l'aide du code SIMTRA. La figure V.17 compare la distribution angulaire de particules de Ti, Zr et Hf arrivant sur le

substrat en fonction des différents angles d'inclinaison du substrat  $\alpha$ , et à une pression de travail  $P = 0.3$  Pa. Une diminution de l'élargissement angulaire du flux de particules est observée lorsqu'on passe de Ti à Zr et Hf. Cette diminution de l'élargissement angulaire est attribuée à la différence de masse croissante entre les atomes de métal du groupe IVb, donc la distribution angulaire de Hf est plus directionnelle. Les atomes les plus massifs subissent également un plus faible nombre de collisions pendant le transport en phase gaz (voir le [tableau V.2](#)). Ces résultats montrent que la trajectoire du flux de particules Hf est moins dispersée ([figure V.17c](#)) comparativement à celles de Ti et Zr, où les particules peuvent frapper le substrat à partir d'une plus grande gamme d'angles incidences (voir les [figures V.17a](#) et [V.17b](#)).



**Figure V.17** Distributions angulaires des particules de Ti, Zr et Hf atteignant le substrat, calculées à partir du code SIMTRA à une pression de travail en Ar de 0.3 Pa : a) Ti, b) Zr, et c) Hf. Les distributions sont indiquées pour des angles d'inclinaison du substrat  $\alpha = 5^\circ, 35^\circ, 65^\circ, 75^\circ$  et  $85^\circ$ .

Ce résultat est confirmé si on regarde l'évolution de l'angle moyen des particules impactant la surface ainsi que l'évolution de la médiane des distributions angulaires en fonction de l'angle d'incidence pour ces trois espèces (voir la [figure V.18](#)). Dans le cas de Hf, cette évolution est quasi linéaire, et donc leurs angles moyens sont proches de l'angle d'inclinaison du substrat. On peut donc en déduire que les distributions angulaires sont symétriques et centrées sur la valeur de l'angle géométrique.

Quand la masse des espèces incidentes diminue l'évolution reste plutôt linéaire avec une saturation pour  $\alpha > 65^\circ$ , mais la pente diminue. On peut également remarquer que cette diminution est plus marquée pour les angles moyens d'incidence que pour les angles médians. Ces deux évolutions traduisent la diminution de la symétrie des distributions avec l'augmentation de l'angle d'incidence avec la diminution de la masse des espèces pulvérisées.

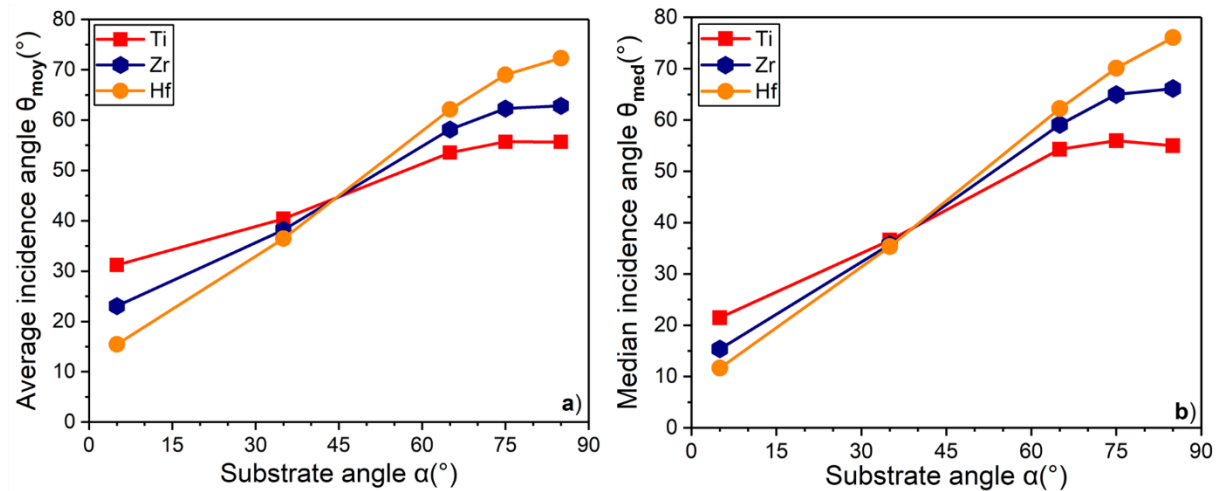


Figure V.18 a) Évolution de l'angle moyen  $\theta_{moy}$  et b) médian  $\theta_{med}$  de la distribution angulaire en fonction de l'angle géométrique  $\alpha$  pour les particules de Ti, Zr et Hf, pour une pression en Ar de 0.3 Pa.

L'énergie moyenne déposée augmente avec l'augmentation de la masse atomique des particules impactant la surface, sauf à  $\alpha = 5^\circ$  où le Zr a une énergie moyenne similaire à celle de Hf. Elle passe de 22.4 à 17.7 eV pour Hf, de 22.6 à 12.3 eV pour Zr et de 13.0 à 5.2 eV pour Ti lorsque  $\alpha$  augmente de 5 à 85° (voir le [tableau V.2](#)). Ces résultats sont en accord avec l'évolution du nombre de collisions en phase gazeuse obtenus pour ces trois systèmes.

| Angle d'inclinaison du substrat $\alpha$ | $\alpha=5^\circ$ | $\alpha=35^\circ$ | $\alpha=65^\circ$ | $\alpha=75^\circ$ | $\alpha=85^\circ$ |
|--|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| <b>Particules Ti</b>                     |                  |                   |                   |                   |                   |
| Energie moyenne E(eV)                    | 13.0             | 12.5              | 10                | 8.0               | 5.2               |
| Nombre de collisions                     | 12               | 13                | 16                | 19                | 23                |
| <b>Particules Zr</b>                     |                  |                   |                   |                   |                   |
| Energie moyenne E(eV)                    | 22.6             | 22.1              | 20.2              | 17.5              | 12.3              |
| Nombre de collisions                     | 10               | 11                | 15                | 19                | 26                |
| <b>Particules Hf</b>                     |                  |                   |                   |                   |                   |
| Energie moyenne E(eV)                    | 22.4             | 22.3              | 21.7              | 20.8              | 17.7              |
| Nombre de collisions                     | 7                | 8                 | 10                | 12                | 20                |

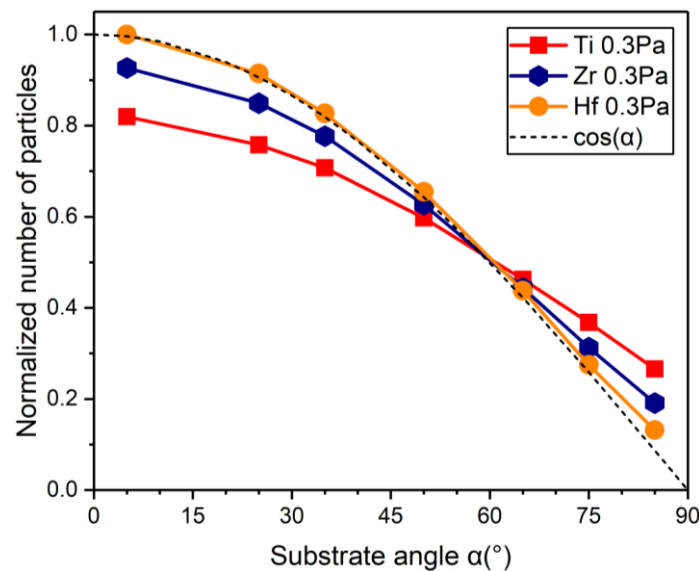
Tableau V.2 Influence de l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$  sur l'énergie moyenne des particules de Ti, Zr et Hf pulvérisées et le nombre de collisions pendant le transport en phase gazeuse à 0.3Pa.



### V.2.2 Nombre de particules arrivant sur le substrat

L'évolution du nombre de particules normalisé de Ti, Zr et Hf atteignant le substrat est présentée à la [figure V.19](#) en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$ .

On observe une diminution du nombre de particules arrivant à la surface du substrat avec l'augmentation de l'angle  $\alpha$ . Dans le cas de Hf, le profil suit parfaitement une loi cosinus, comme dans le cas dans d'un flux à faible pression, purement directionnel. Cela sous-entend que toutes les particules de Hf impactant la surface du substrat proviennent directement de la cible suivant un angle proche de l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$ . Des différences sont observées pour Zr et Ti. À de faibles angles d'inclinaison, un nombre croissant de particules est observé avec l'augmentation de la masse des espèces impactant la surface. Cette tendance diminue jusqu'à complètement s'inverser pour des angles d'inclinaison supérieurs à  $55^\circ$ . Cette évolution est à mettre en relation avec l'augmentation de la dispersion du flux où des particules qui étaient initialement en direction des parois de l'enceinte de dépôt, à la suite de leurs éjections de la cible se retrouvent ramenées sur le substrat suite à des collisions multiples en phase gazeuse. Le croisement des courbes autour de  $\alpha=55^\circ$  traduit le fait que le nombre de particules ramenées vers le substrat suite aux collisions devient supérieur à celui des particules qui proviennent directement de la cible suivant un angle proche de l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$ .



**Figure V.19** Évolution du nombre de particules de Ti, Zr et Hf atteignant le substrat selon différents angles d'inclinaison  $\alpha$ , à une pression de travail en Ar de 0.3 Pa. Les valeurs ont été normalisées par rapport au flux de Hf obtenu à  $\alpha=5^\circ$ .

### V.2.3 Morphologie de croissance des films de TiN, ZrN et HfN

La [figure V.20](#) montre les images 3D des boîtes de simulation pour les films de TiN, ZrN et HfN déposés à  $\alpha=85^\circ$  et à 573 K, pour une pression de travail de 0.3 Pa. Afin de pouvoir décoller les effets de la diffusion thermique des effets résultant de la distribution angulaire, une barrière de 1 eV a été utilisée pour le mécanisme de diffusion pour toutes les espèces métalliques et l'azote. On peut observer que le film de TiN présente une association de colonne plus importante comparativement aux films de ZrN et HfN qui sont constitués de colonnes qui s'étendent sur l'ensemble de l'épaisseur du film.

Les simulations reproduisent correctement les résultats expérimentaux (voir la [figure IV.1](#) pour  $\alpha=85^\circ$ ) : les films obtenus sont composés de colonnes bien définies qui sont inclinées vers le flux des particules incident. L'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  augmente avec la masse de l'espèce déposée passant de  $40^\circ$  pour le film de TiN, à  $47^\circ$  pour celui de ZrN et à  $54^\circ$  pour HfN respectivement, en bon accord avec l'évolution de la dispersion angulaire des particules prévue pour cet angle d'incidence ([figure V.17](#)). La plus faible dispersion angulaire pour le flux des particules Hf explique la valeur plus élevée de  $\beta$  obtenue pour le film HfN. Cela confirme encore une fois que la distribution angulaire des espèces est un paramètre clé gouvernant l'évolution de  $\beta$ . De plus, nous pouvons en déduire qu'un nombre plus élevé de particules impactant la surface n'est pas suffisant pour prédire l'évolution de l'inclinaison des colonnes.

Parmi ces trois nitrures de métaux de transition, le film de HfN présente la densité moyenne la plus faible (0.43), ce qui peut s'expliquer par une plus grande fraction de vides inter-colonnes (voir la [figure V.20c](#)), puisque la compacité à l'intérieur des colonnes reste constante (entre 0.80 et 0.88, voir le [tableau V.3](#)). La rugosité de surface augmente de TiN (2.0 nm) à HfN (3.6 nm), en bonne relation avec la morphologie la plus poreuse observée pour HfN. À partir des résultats kMC, on peut conclure que la croissance des films TMN du groupe IVb déposés par pulvérisation cathodique dans des conditions GLAD est essentiellement régie par la distribution angulaire des particules incidentes et les effets d'ombrage. Ces résultats confirment ceux obtenus lors des travaux de Siad *et al* [17] et de Bouaouina *et al* [1].

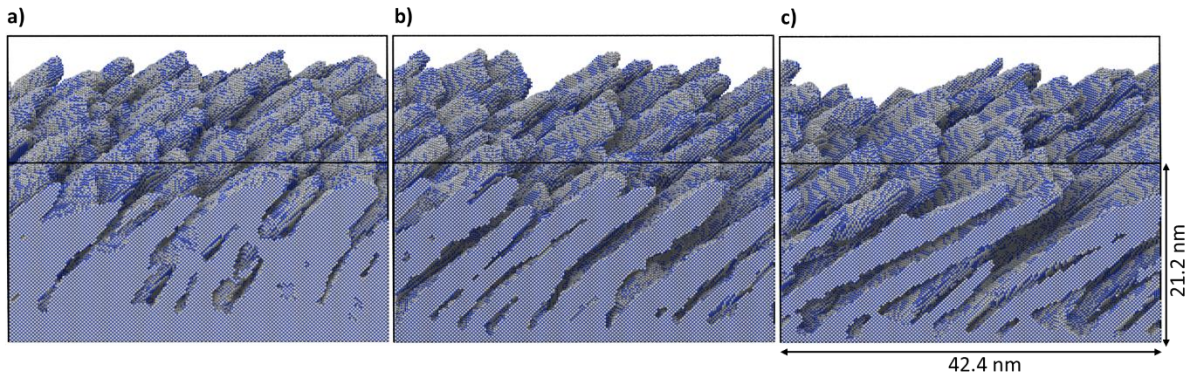


Figure V.20 Image 3D de la morphologie de croissance des films minces de TiN, ZrN et HfN simulés à une pression de travail de 0.3 Pa et à un angle d'inclinaison du substrat  $\alpha=85^\circ$ .

| Angle d'inclinaison du substrat $\alpha=85^\circ$     | TiN  | ZrN  | HfN  |
|---|------|------|------|
| Compacité   | 0.88 | 0.84 | 0.80 |
| Rugosité de surface (nm)                              | 2.0  | 2.9  | 3.6  |
| Densité moyenne                                       | 0.76 | 0.58 | 0.43 |
| Angle d'inclinaison des colonnes $\beta$ ( $^\circ$ ) | 40   | 47   | 54   |

Tableau V.3 Résultats des simulations kMC en utilisant le code MODENA pour les films de TiN, ZrN et HfN déposés à 573 K, pour un angle d'inclinaison du substrat  $\alpha=85^\circ$  et une pression de travail de 0.3 Pa.

La tendance à l'augmentation de l'angle d'inclinaison des colonnes de TiN à HfN est reproduite qualitativement par le code kMC, bien que les valeurs absolues de  $\beta$  soient plus petites expérimentalement [18] ( $24.5^\circ$ ,  $31.5^\circ$  et  $34^\circ$  respectivement pour TiN, ZrN et HfN). Cela peut être dû, comme discuté précédemment, à une simplification trop importante lors de la modélisation du flux, en particulier la contribution de l'énergie déposée, qui n'est pas encore pris en compte dans cette version du logiciel. La prise en compte de l'énergie déposé par les particules incidentes contribuerait à redresser les colonnes et lisser la surface [10].

De plus, la barrière de diffusion de 1 eV utilisée pour toutes les espèces métalliques et l'azote ne prend pas en compte les différentes mobilités atomiques de ces espèces. Elle pourrait amplifier le décalage entre les valeurs numériques de  $\beta$  et celles des expériences, en particulier à une température de 573 K pour laquelle la diffusion de surface atomique est activée. De ce fait, une étude *ab initio* a été réalisée, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), afin de déterminer le paysage énergétique rencontré par un adatome métallique (Ti, Zr

et Hf) ou azote (N) à son arrivée sur la surface TiN, ZrN et HfN (structure cubique B1). Cette étude nous permet de déterminer les énergies d'adsorption des adatoms ainsi qu'une approximation suffisante des valeurs des barrières ainsi que des directions de diffusion des espèces. Les résultats de cette étude *ab initio* sont présentés dans les paragraphes suivants.

### V.3 Étude *ab initio* appliquée aux systèmes TiN, ZrN et HfN

#### V.3.1 Méthodologie employée

Il existe de nombreux codes permettant de faire des calculs *ab initio* (DFT). À titre d'exemple, on peut citer Abinit, SIESTA, ESPRESSO, VASP, etc. Dans le cadre de cette étude, le code VASP (Vienna Simulation Ab-initio Package) [19,20] a été utilisé pour calculer les grandeurs thermodynamiques de TiN, ZrN et HfN, où les équations de Kohn-Sham ont été résolues en utilisant des bases d'ondes planes et la méthode des projecteurs d'ondes augmentées (PAW). Cette approche permet une meilleure description des systèmes présentant des surfaces.

En calcul préliminaire à cette étude, les propriétés thermodynamiques de volume (paramètre de maille  $a_0$ , le module de compressibilité  $B_0$  et l'énergie de cohésion  $E_c$ ) et de surface (énergie de surface) ont été calculées pour les 3 systèmes TiN, ZrN et HfN en utilisant trois fonctionnelles d'énergie d'échange et de corrélation (XC): la fonctionnelle Ceperly-Alder (CA) [21] basée sur l'approximation de densité locale (LDA), celle de Perdew–Wang (PW 91) [22] et la fonctionnelle de Perdew –Burke – Ernzerhof (PBE) [23] développée à partir de l'approximation de gradient généralisée (GGA). Lors d'une précédente étude réalisée dans le groupe, voir référence [24], Mastail *et al* ont montré, en se basant sur ce set de résultats, que le potentiel GGA-PBE était particulièrement bien adapté dans la description des TMN, par comparaison de ces données avec les valeurs expérimentales et celles accessibles dans la littérature. En effet, les valeurs des paramètres de maille obtenues en utilisant la LDA sont en général sous-estimées par rapport aux valeurs expérimentales, tandis qu'avec la GGA l'accord est très satisfaisant. Dans le cas du module de compressibilité, les valeurs obtenues avec la GGA, bien que sous-estimant la valeur expérimentale, sont plus proches que celle obtenue avec la LDA, qui la surestime. Cela nous a donc permis de ne retenir que les fonctionnelles GGA et les résultats présentés dans le paragraphe V.3.2 seront uniquement ceux obtenus en utilisant ces potentiels.

Pour l'ensemble des calculs, une énergie de coupure de 520 eV a été utilisée. L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été effectué selon le schéma de Monkhorst-Pack [25] avec une grille de points  $k$  qui a été augmenté jusqu'à saturation de l'énergie du système pour une valeur de maillage à  $4 \times 4 \times 4$  pour le volume, et  $4 \times 4 \times 1$  pour la surface, centrée au point  $\Gamma$ . Comme critères

de convergence, une énergie de  $10^{-5}$  eV et une énergie de  $10^{-4}$  eV ont été utilisées pour la relaxation électronique et ionique, respectivement.

### V.3.2 Calculs des grandeurs thermodynamiques

#### V.3.2.1 Grandeurs de volume

Les valeurs thermodynamiques de volume (paramètre de maille  $a_0$ , module de compressibilité  $B_0$  et énergie de cohésion  $E_c$ ) de TiN, ZrN, HfN ont été calculées en considérant une cellule constituée de 4 atomes métalliques et de 4 atomes d'azote.

##### V.3.2.1.1 Énergie de cohésion

Par définition, l'énergie de cohésion d'un solide cristallin est l'énergie nécessaire à fournir à un système pour le dissocier en ses constituants élémentaires libres (atomes ou molécules). Dans le cas d'un cristal parfait monoatomique, la somme de l'énergie de chaque atome donne la valeur de l'énergie totale du cristal. Dans notre cas, les cristaux étudiés sont constitués d'éléments métalliques et azote : Ti et N pour le nitrure de titane (TiN), Zr et N pour le nitrure de zirconium (ZrN) et Hf et N pour le nitrure d'hafnium (HfN). De ce fait, nous ne pouvons pas donner une énergie par atome indépendamment de la nature chimique de chaque élément, celle-ci sera donnée par unité de motif MeN (Me : Ti, Zr, Hf et N : azote) et correspond à

$$E_c = E_{cristal}^{bulk} / N$$

où  $E_c$  est l'énergie de cohésion par motif MeN,  $E_{cristal}^{bulk}$  l'énergie totale du cristal MeN simulé, et N le nombre de motif MeN contenu dans le cristal considéré. Cette grandeur permet donc de quantifier la stabilité des systèmes MeN étudiés. L'énergie de cohésion par unité de motif de TiN, ZrN et HfN est de -19.718 eV, -20.240 eV et -21.787 eV respectivement (tableau V.4). Ces valeurs sont en très bon accord avec celles calculées par Mota *et al* [26] (-19.444 eV, -20.260 eV et -21.788 eV pour TiN, ZrN et HfN, respectivement).

##### V.3.2.1.2 Paramètre de maille et module de compressibilité

Nous présentons dans le tableau V.4 ci-dessous les différents paramètres intrinsèques de TiN, ZrN et HfN de structure NaCl. Ces paramètres intrinsèques sont comparés avec des résultats expérimentaux et d'autres calculs *ab initio* de la littérature. On peut voir que les résultats obtenus sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux et les résultats de calculs trouvés dans la littérature, ce qui confirme le choix du type de potentiel utilisé.

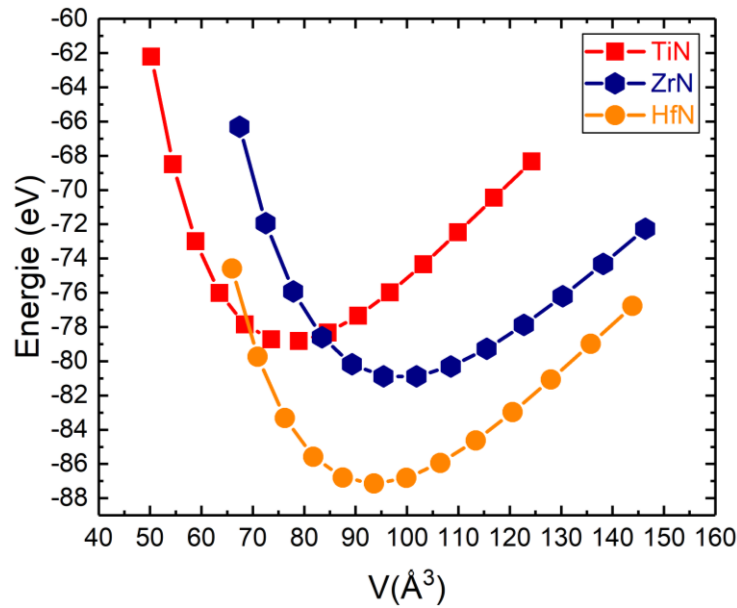


Figure V.21 Évolution de l'énergie des systèmes TiN, ZrN et HfN en fonction du volume de la maille pour le potentiel d'échange-corrélation GGA-PBE. Ces calculs ont été réalisés pour un système constitué de 8 atomes (4 métalliques et 4 atomes d'azotes).

Le premier de ses paramètres correspond au paramètre de maille, noté  $a_0$ . Il est déterminé à partir du volume à l'équilibre thermodynamique du système dont l'évolution, par rapport à l'énergie totale, est présentée sur la figure V.21 pour les systèmes binaires TiN, ZrN et HfN. Ces valeurs sont reportées dans le tableau V.4 et montrent un très bon accord avec l'expérience ainsi qu'avec les valeurs calculées par d'autres auteurs pour les deux fonctionnelles PBE et PW.

| Matériau | $a_0$ (Å)    | $B_0$ (Gpa)   | $B'_0$      | $E_c$ (eV/motif) | Référence         |
|----------|--------------|---------------|-------------|------------------|-------------------|
| TiN      | <b>4.253</b> | <b>271.72</b> | <b>4.27</b> | <b>-19.718</b>   |                   |
|          | 4.242        |               |             |                  | Expérimental [27] |
|          | 4.266        | 260.00        | 4.20        |                  | GGA-PW [28]       |
|          | 4.249        | 276.00        |             |                  | GGA-PBE [29]      |
|          | 4.255        | 293.00        |             |                  | GGA-PW [30]       |
|          | 4.255        | 293.68        | 4.54        | -19.444          | GGA-PBE [26]      |
| ZrN      | <b>4.618</b> | <b>244.11</b> | <b>4.35</b> | <b>-20.240</b>   |                   |
|          | 4.574        | 248.00        |             |                  | Expérimental [31] |
|          | 4.636        | 238.00        | 4.30        |                  | GGA-PW [28]       |
|          | 4.596        | 250.00        |             |                  | GGA-PBE [29]      |
|          | 4.609        | 267.00        |             |                  | GGA-PW [30]       |
|          | 4.608        | 265.66        | 4.65        | -20.260          | GGA-PBE [26]      |
| HfN      | <b>4.537</b> | <b>266.96</b> | <b>4.40</b> | <b>-21.787</b>   |                   |
|          | 4.533        | 260.00        |             |                  | Expérimental [31] |
|          | 4.545        | 243.00        | 4.10        |                  | GGA-PW [28]       |
|          | 4.534        | 271.00        |             |                  | GGA-PBE [29]      |
|          | 4.530        | 286.00        |             |                  | GGA-PW [30]       |
|          | 4.539        | 279.00        | 4.41        | -21.788          | GGA-PBE [26]      |

Tableau V.4 Paramètre de maille, module de compressibilité et l'énergie de cohésion des systèmes de TiN, ZrN et HfN.

Le calcul du module de compressibilité  $B_0$  s'appuie sur l'évolution de l'énergie totale  $E$  d'une maille d'un système cristallin parfait, en fonction du volume  $V$  de cette maille. Le module de compressibilité est défini par l'expression suivante :

$$B_0 = V_0 \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad \text{V. 1}$$

où  $V_0$  est le volume du système à équilibre.

Afin d'extraire la valeur du module de compressibilité pour les trois nitrures binaires du groupe IVb, nous avons utilisé l'équation d'état de Birch-Murnaghan dont l'expression est la suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{9 \cdot V_0 \cdot B_0}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 \cdot B'_0 + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \cdot \left[ 6 - 4 \cdot \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad \text{V. 2}$$

avec  $E_0$  l'énergie totale du système à l'équilibre,  $V_0$  le volume de la maille à l'équilibre, et  $B'_0$  la dérivée du module de compressibilité  $B_0$  par rapport à la pression. Les valeurs de  $B_0$  et  $B'_0$  sont également reportées dans le [tableau V.4](#). Ces valeurs sont en parfait accord avec les données expérimentales et calculs trouvés dans la littérature. Nous pouvons citer par exemple des valeurs de  $B_0 = 248$  GPa pour le ZrN et 260 GPa pour le HfN, mesurées par Chen *et al* [31], en très bon accord avec les valeurs calculées de  $B_0 = 244$  GPa et 267 GPa pour ZrN et HfN, respectivement. Nous pouvons cependant remarquer une plus grande stabilité dans les résultats obtenus avec la fonctionnelle GGA-PBE.

### V.3.2.2 Grandeurs de surface

Les surfaces considérées dans ce manuscrit pour le calcul du paysage énergétique sont les surfaces (001) et (110) de TiN, ZrN et HfN dans la structure cubique B1. Elles sont non-polaires et sont modélisées avec une cellule périodique constituée d'un empilement de 6 monocouches d'épaisseur ([figure V.23](#)) et d'une épaisseur de vide de 10 Å au-dessus de la surface. Chaque monocouche est composée de 18 unités de motif MeN, ce qui donne un total de 108 motifs pour la surface (001) et 15 unités de motif MeN, ce qui porte à 90 le nombre de motifs pour la surface (110) (voir [figure V.23a et V23c](#)).

#### V.3.2.2.1 Énergie de surface

Considérons un système MeN (Me : métal de transition, N : azote) cristallin parfait possédant une énergie  $E_{cristal}^{bulk}$ . L'énergie de surface  $\gamma_{hkl}$  est l'énergie nécessaire qu'il faut fournir pour créer une surface de ce système cristallin suivant un plan cristallographique (hkl) bien défini. Cette énergie de surface est calculée à l'aide de l'expression suivante :

$$\gamma_{hkl} = \frac{1}{2} \frac{\Delta E}{S_{hkl}} \quad \text{V. 3}$$

avec  $\Delta E$  l'énergie associée à la création de surface et  $S_{hkl}$  l'aire de la surface créée. Lors de ce processus, compte tenu de la périodicité en z, deux surfaces sont créées, d'où l'origine du facteur 2 au dénominateur de l'expression précédente. Les énergies de surface (001)  $\gamma_{001}$  et (110)  $\gamma_{110}$  de TiN, ZrN et HfN ont été calculées à partir d'une cellule périodique contenant une épaisseur de vide de 10 Å au-dessus de la surface (voir [figure V.23](#)). Pour justifier l'épaisseur de vide utilisée, l'évolution de l'énergie de surface de HfN en fonction de l'épaisseur de vide a été calculée. Un exemple de cette évolution est illustré sur la [figure V.22](#). On peut y voir que l'énergie de surface converge rapidement vers une valeur asymptotique pour les épaisseurs de vide élevées (de 8 à 12 Å). De ce fait, le choix d'une épaisseur de vide de 10 Å paraît un très



bon compromis pour calculer les énergies de surface (001) et (110) de ces trois systèmes de nitrures binaires.

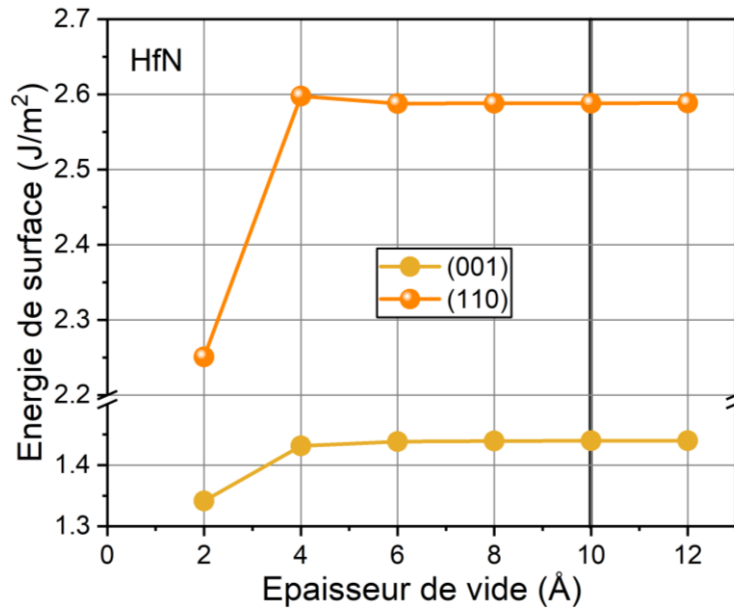


Figure V.22 Évolution de l'énergie de surface en fonction de l'épaisseur de vide pour les surfaces (001) et (110).

Les valeurs de l'énergie de surface pour les surfaces (001) et (110) des systèmes TiN, ZrN et HfN sont présentées dans le [tableau V.5](#). Ce tableau regroupe également les valeurs des énergies de surfaces de ces systèmes reportées dans la littérature. Les valeurs obtenues lors de notre étude sont en très bon accord avec les résultats de la littérature (voir le [tableau V.5](#)). À titre d'exemple, on peut citer les valeurs 1.27 et 2.67 J/m<sup>2</sup>, 1.41 et 2.60 J/m<sup>2</sup>, et 1.53 et 2.71 J/m<sup>2</sup> reportées pour les surfaces (001) et (110) de TiN, ZrN et HfN, respectivement par Mei *et al* [29], en bon accord avec nos valeurs 1.21 et 2.58 J/m<sup>2</sup>, 1.31 et 2.46 J/m<sup>2</sup>, et 1.44 et 2.59 J/m<sup>2</sup>. On peut citer également les valeurs rapportées par Bielawski et Chen [30] pour ces trois systèmes (voir le [tableau V.5](#)) et celles de Tholander *et al* [16] pour TiN. Les énergies de surfaces  $\gamma_{110}$  sont supérieures aux énergies de surface  $\gamma_{001}$  pour ces trois systèmes. L'énergie de surface  $\gamma_{110}$  est quasiment le double de l'énergie de surface  $\gamma_{001}$ , voir le [tableau V.5](#). Cela confirme, par la théorie, la formation préférentielle de facettes (100) de plus basse énergie durant la croissance des films MeN.

| Matériau   | $\gamma_{001}$ (J/m <sup>2</sup> ) | $\gamma_{110}$ (J/m <sup>2</sup> ) | $\gamma_{111}$ (J/m <sup>2</sup> ) | Référence    |
|------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------|
| <b>TiN</b> | <b>1.21</b>                        | <b>2.58</b>                        | /                                  |              |
|            | 1.27                               | 2.67                               | 3.37                               | GGA-PBE [29] |
|            | 1.30                               | 2.68                               | 1.47*                              | GGA-PBE [16] |
|            | 1.31                               | 2.70                               |                                    | GGA-PW [30]  |
| <b>ZrN</b> | <b>1.31</b>                        | <b>2.46</b>                        | /                                  |              |
|            | 1.41                               | 2.60                               | 2.76                               | GGA-PBE [29] |
|            | 1.64                               | 2.67                               |                                    | GGA-PW [30]  |
| <b>HfN</b> | <b>1.44</b>                        | <b>2.59</b>                        | /                                  |              |
|            | 1.53                               | 2.71                               | 2.60                               | GGA-PBE [29] |
|            | 1.93                               | 2.72                               |                                    | GGA-PW [30]  |

\* terminaison N

Tableau V.5 Énergies de surface de TiN, ZrN et HfN.

### V.3.3 Étude détaillée et comparative des paysages énergétiques : surfaces (001) et (110)

La figure V.23 présente une vue de profil (V.23a et V.20c) et de dessus (V.23b et V.23d) des surfaces (001) et (110) considérées dans ce travail. Comme on peut le voir, les surfaces sont constituées de plans mixtes contenant des espèces métalliques et azote, ce sont des surfaces non-polaires. Les carrés blanc et orange des figures V.23b et V.23d délimitent le domaine sur lequel les calculs des énergies d'adsorption ont été effectués, et le carré rouge de la figure V.23b est le domaine d'interpolation utilisé pour constituer les paysages énergétiques. La méthodologie utilisée dans ce travail est la même que celle utilisée par Mastail *et al* [24] pour calculer l'énergie d'adsorption et de diffusion des adatoms de Ti, Al et N sur les surfaces (001) et (110) d'AlN cubique de type NaCl.

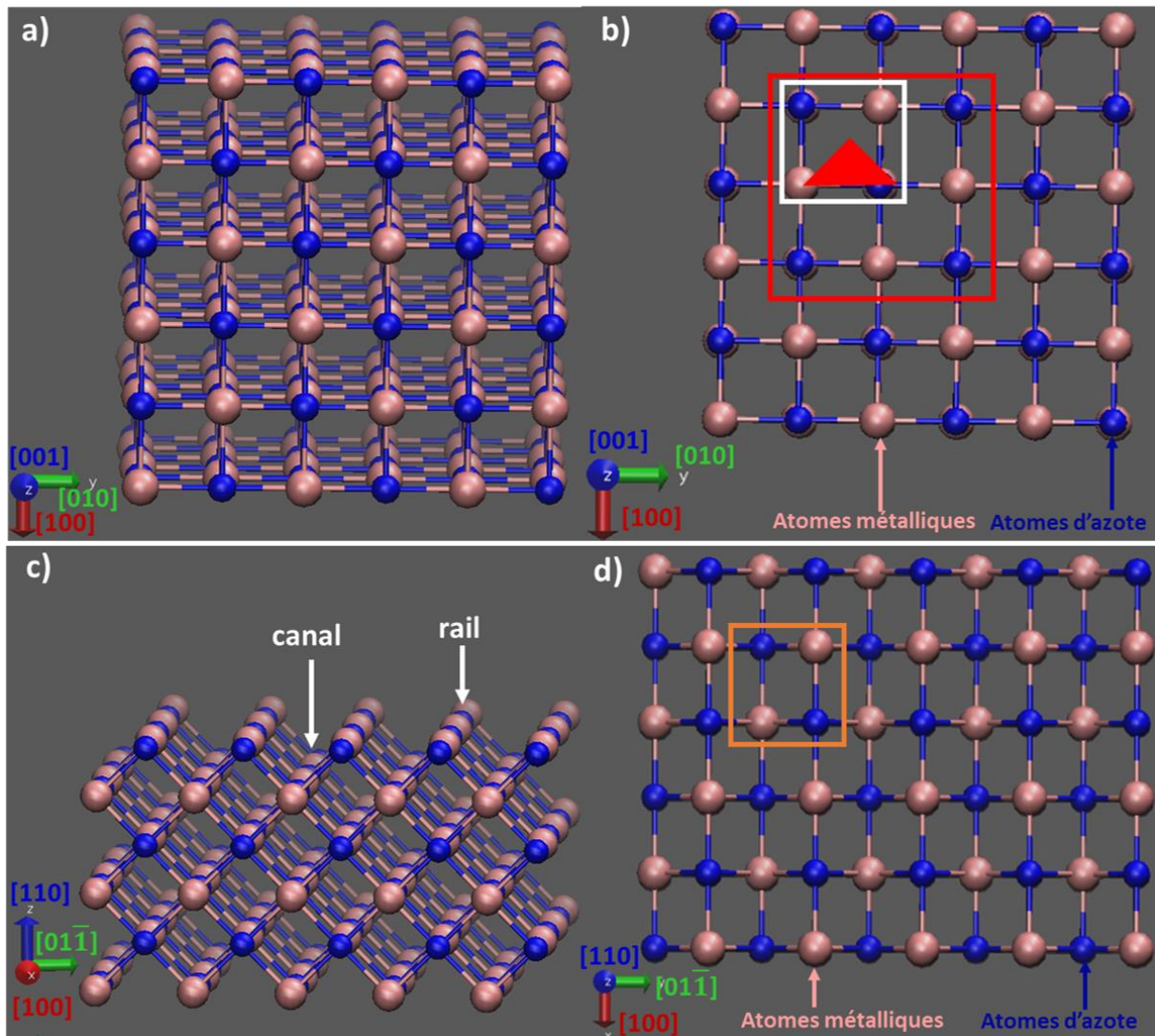
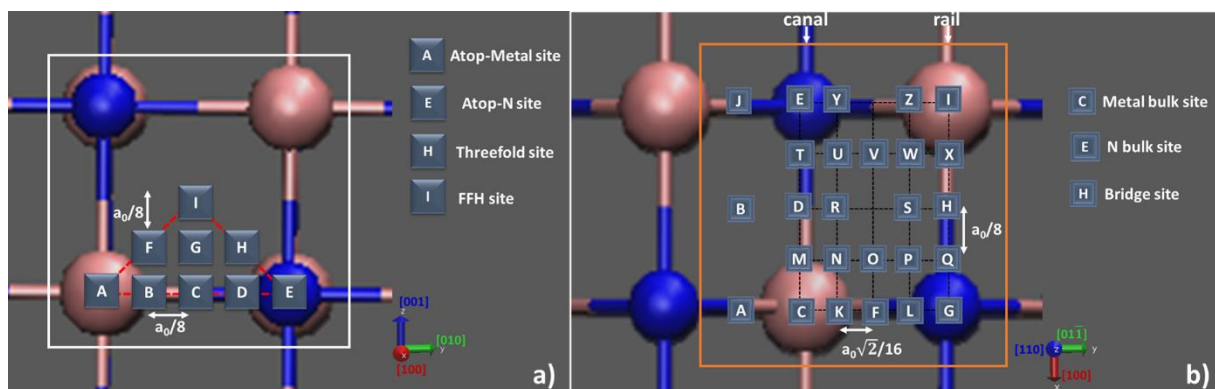


Figure V.23 Modèle de surface MeN utilisé : a) et c) sont les cellules MeN dans la structure B1 de type NaCl utilisées pour les surfaces (001) et (110) respectivement, vues le long de la direction [001], b) et d) vue dessus de la surface (001) et (110) respectivement.

L'échantillonnage du domaine de calculs des énergies d'adsorption a été réalisé en fixant l'atome considéré dans un plan parallèle à la surface et situé à 2 Å au-dessus de cette dernière. En d'autres termes, durant la minimisation de l'énergie du système les coordonnées  $x$  et  $y$  de l'atome restent fixer et seule sa coordonnée en  $z$  peut varier. Ce type de calcul a été effectué en chaque point du domaine élémentaire étudié (figure V.24) afin de déterminer le profil de l'énergie d'adsorption. L'axe de symétrie d'ordre 4 (symétrie de rotation dans le plan) de la surface (001) permet d'échantillonner la cellule unitaire de surface uniquement dans le triangle rouge présenté sur la figure V.23b. Comme mentionné précédemment, cette méthodologie a

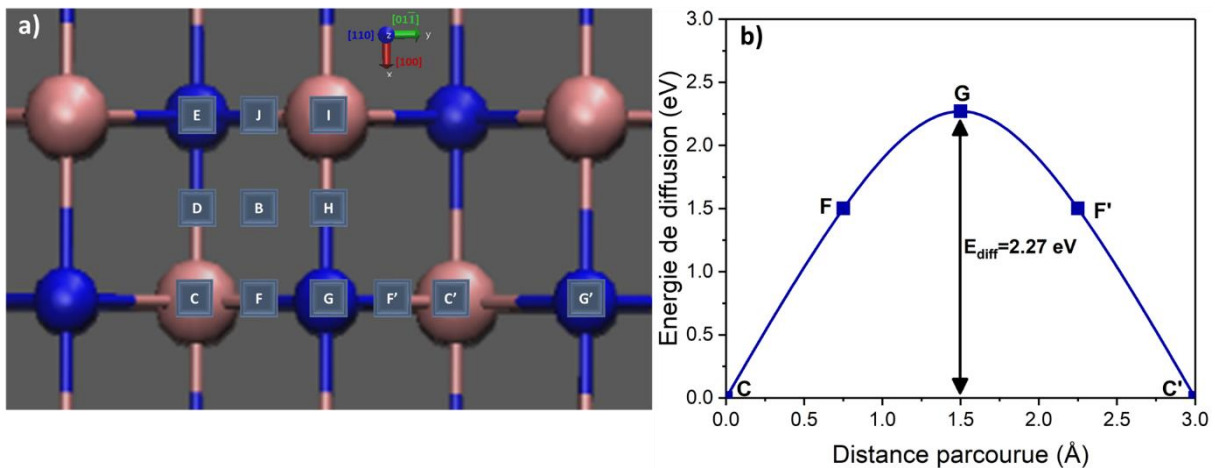
déjà été utilisée par Mastail *et al* [24] pour déterminer l'énergie d'adsorption des adatoms de Ti, N et Al sur les surfaces (001) et (110) de AlN. Elle est également similaire à celle utilisée par Tholander *et al* [16] pour déterminer l'énergie d'adsorption des adatoms de Ti, N et Al sur les surfaces (001), (110) et (111) de TiN, respectivement. Le domaine de la surface (001) étudié est constitué de neuf (9) sites (de A à I), espacé d'un pas égal à  $a_0/8$  le long des directions [010] et [100], [figure V.24a](#). De ce maillage et la symétrie de la surface, on peut définir 4 sites d'adsorption particulier pour la surface (100); le site d'adsorption à l'aplomb d'un atome métallique (Atop-Métal site) ou d'un atome d'azote (Atop-N site) de la surface, respectivement site A et E, ainsi que 2 sites le long des directions  $\langle 0\bar{1}\bar{1} \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$ . Le premier situé au niveau de l'axe de symétrie du domaine d'interpolation (fourfold hollow FFH site) correspond au site I, et les seconds (sites F et H) situés au milieu des petits côtés du triangle définissant la grille de point échantillonné (Threefold sites).

Le domaine de la surface (110) qui présente une alternance de canaux et de rails, comme le montre la [figure V.23c](#), impose l'utilisation d'une grille avec une plus grande densité de points d'échantillonnage. Ce domaine est constitué de 26 sites étiquetés de A à Z. Chaque site de cette surface est espacé de  $a_0\sqrt{2}/16$  dans la direction  $[01\bar{1}]$  et de  $a_0/8$  dans la direction [100], voir la [figure V.24b](#). Pour cette surface, 3 sites d'absorption particuliers ont été défini ; le site à l'aplomb d'un atome métallique (Métal Bulk site) ou d'un atome d'azote (N Bulk site) situé dans le canal, respectivement site C et E. Pour cette surface nous avons défini un autre site particulier reliant un atome métallique à un atome d'azote du rail, le site H (Bridge site). Ces nomenclatures sont en anglais, car elles font référence à celle rencontrée dans la littérature, notamment dans la publication de Tholander *et al* [16].



**Figure V.24** Grilles de point utilisées pour échantillonner les paysages énergétiques : en a) la surface MeN (001), en b) la surface MeN (110).

Le paysage énergétique permet de déterminer les directions de diffusion et d'avoir une approximation des barrières d'énergie pour passer de site stable en site stable. Cependant nous nous sommes assurés que les valeurs obtenues représentaient une approximation suffisante de celles obtenues par la technique NEB (Nudged Elastic Band), dédiées à ce type calcul et donc plus précises, mais plus coûteuses en temps de calcul [16]. En fait, la technique NEB consiste à calculer l'énergie de différentes configurations définies le long d'un parcours reliant deux sites stables afin de déterminer la barrière de diffusion pour qu'un adatome puisse passer d'un site stable à un autre. Un exemple de calcul NEB, réalisé par Geoffrey Migault lors de son stage de M1, est présenté à la [figure V.25](#) dans le cas d'un adatome Ti sur la surface (110) de TiN. Dans cet exemple, l'adatome métallique se trouve dans le site C « métal bulk site » et la diffusion se fait vers l'autre site « métal bulk », C', dans la direction  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$  par-dessus le rail, en passant par une barrière située au site G. L'énergie nécessaire pour l'adatome Ti passe du site C au site C' ( $E_{diff}$ ) est de 2.27 eV. Cette valeur est en très bon accord avec l'estimation de la barrière déduite du paysage énergétique de 2.3 eV (déduite de la différence d'énergie entre le point C et G) et celle rapportée par Tholander *et al* obtenue par un calcul de NEB [16] et qui est de 2.31 eV. De ce fait, le calcul des paysages énergétiques paraît suffisant pour estimer les barrières de diffusion par saut de site stable à site stable. Les données utilisées pour le calcul de paysage énergétique ainsi que la NEB obtenues par Geoffrey Migault sont reportées à [l'annexe B](#).



[Figure V.25](#) En a) le maillage énergétique utilisé par Geoffrey Migault pour la surface TiN(110); et en b) barrière de diffusion calculée par NEB entre les sites C et C' en fonction de la distance parcourue.

Étant donné que les surfaces de TiN ont été largement étudiées dans la littérature, en termes d'énergie d'adsorption, et de barrière de diffusion des espèces métallique et azote [16,32–34],

nous avons concentré nos efforts sur les systèmes ZrN et HfN pour lesquels ces données (énergie adsorption et barrière de diffusion) ne sont pas disponibles dans la littérature. Les résultats obtenus par Tholander *et al* pour TiN [16] seront utilisés dans ce travail, à titre de comparaison.

### V.3.3.1 Énergie d'adsorption

L'énergie d'adsorption  $E^{ad}$  renseigne sur la stabilité d'un adatome adsorbé sur une surface donnée. Elle est définie par la relation suivante :

$$E^{ad} = E_{sys+ada} - (E_{sys} + E_{ada}) \quad V. 4$$

où  $E_{sys+ada}$  correspond à l'énergie totale du système après l'adsorption d'un atome,  $E_{sys}$  l'énergie du système possédant la surface sur laquelle l'atome va s'adsorber et  $E_{ada}$  l'énergie d'un adatome isolé (Ti, Zr, Hf ou N) dans une super-cellule de même dimension. Pour une meilleure visualisation des données, ces dernières seront présentées sous la forme d'un paysage énergétique bidimensionnel de l'adatome concerné généré par une interpolation quadratique des énergies d'adsorption calculées à chaque point du maillage (voir [figure V.24a](#) et [V.24b](#)).

#### V.3.3.1.1 Énergie d'adsorption des espèces métalliques (Ti, Zr et Hf) sur les surfaces (001).

Les paysages énergétiques des adatoms de Ti, Zr et Hf adsorbés à la surface (001) de TiN, ZrN et HfN, respectivement, sont présentés à la [figure V.26](#).

On peut y voir une adsorption en épitaxie pour les deux espèces métalliques Zr et Hf où l'adatome se stabilise sur le site Atop-N (site E) à la surface (001) de ZrN et HfN, ([figures V.26b](#) et [V26.c](#)). Cette adsorption, thermodynamiquement favorable apporte un gain énergétique  $E_{ad}=-0.489$  eV pour Zr/ZrN(001) et un gain légèrement plus élevé,  $E_{ad}=-0.645$  eV, pour Hf/HfN(001). On peut également remarquer que le site anionique Atop-Metal (site A), situé au-dessus d'un atome métallique présente une énergie d'adsorption positive  $E_{ad}=1.862$  et  $1.785$  eV pour Zr/ZrN(001) et Hf/HfN(001), respectivement. Ces sites seront des sites répulsifs lors de l'arrivée d'un adatome métallique sur la surface (001).

Dans le cas de la surface (001) de TiN, c'est le site le FFH (FourFold Hollow site) qui a été déterminé comme étant le site d'adsorption préférentiel par Tholander *et al* [16] ([figures V.26a](#)). En termes de comparaison, l'adsorption de Ti à la surface (001) de TiN est presque 7 fois plus forte avec un gain énergétique  $E_{ad}=-3.410$  eV. Le site Atop-N (site E), situé au-dessus d'un atome d'azote N, est un site métastable ( $E_{ad}=-3.22$  eV), donc des mécanismes d'adsorption complètement différents sont observés pour Ti/TiN(001) comparativement à Zr/ZrN(001) et Hf/HfN(001).

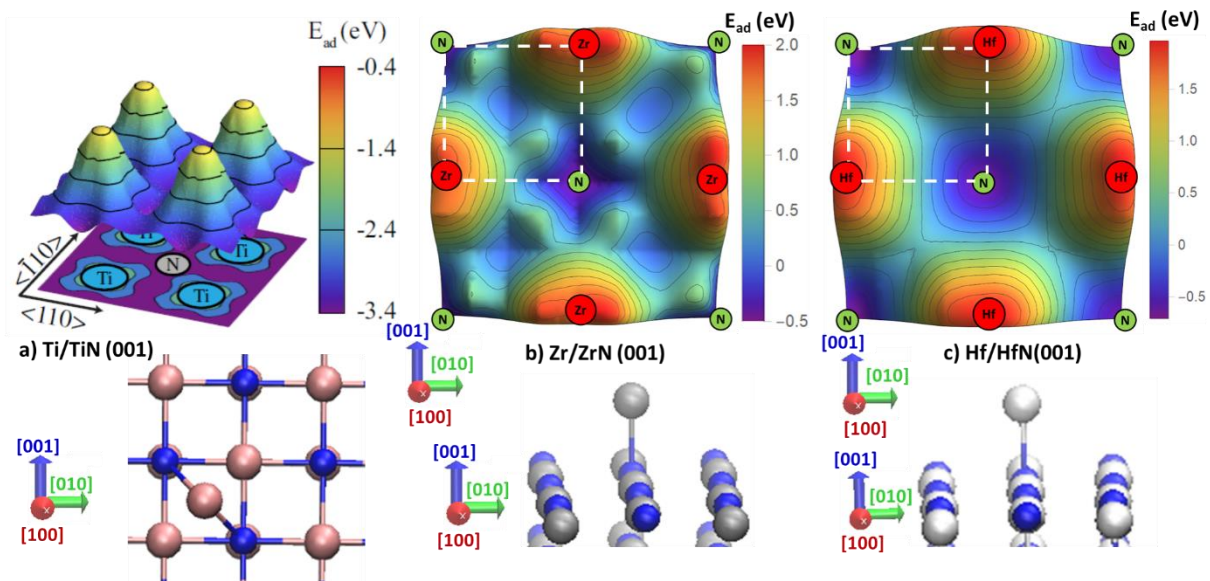


Figure V.26 Paysages énergétiques de Ti/TiN(001) (figure extraite de Tholander *et al* [16]) en a), Zr/ZrN(001) en b) et Hf/HfN(001) en c). Les configurations respectives des sites d'adsorption les plus stables sont illustrées en-dessous. Les sphères bleues, roses, grises et blanches représentent respectivement les atomes d'azote, titane, zirconium et hafnium.

Les paysages énergétiques des surfaces ZrN(001) et HfN(001) nous permettent de déterminer que les directions de diffusion des adatoms adsorbés sur ces surfaces sont identiques. Les adatoms vont diffuser de site stable en site stable le long des directions  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle \bar{1}10 \rangle$ . Cependant, elle se fera par des mécanismes différents. Dans le cas de Zr/ZrN(001), la diffusion se produit en passant par un site métastable situé au FFH site (I) (figure V.26b). Ces deux sites sont connectés par une barrière  $\Delta E$  située au Threefold site, (site H) estimée à 1 eV. Dans le cas de Hf/HfN(001), la diffusion se fait par un saut unique d'une barrière  $\Delta E$ , du même ordre de grandeur, mais situé au FFH (site I) et estimée 0.9 eV (figure V.26c). Cela atteste des mécanismes de diffusion différents pour ces deux espèces métalliques.

Ces valeurs de barrière sont nettement supérieures à celles rapportées par Tholander *et al* [16] pour le Ti/TiN(001). Ces auteurs ont montré que la diffusion fait intervenir le site métastable Atop-N (site E), mais avec deux barrières asymétriques. La première barrière de 0.17 eV connecte le site stable FFH au site métastable Atop-N et la seconde, de 0.36 eV, connecte le site Atop-N au site stable FFH. Ainsi, les adatoms de Ti présentent une diffusivité plus forte sur la surface (100), comparativement aux espèces Zr et Hf.

V.3.3.1.2 Énergie d'adsorption de l'adatom N sur la surface (001) de TiN, ZrN et HfN.

Les paysages énergétiques de l'adatom N adsorbé à la surface (001) de TiN, ZrN et HfN sont présentés à la [figure V.27](#).

La configuration atomique et l'énergie du site d'adsorption préférentiel de l'adatom N sur les surfaces de ZrN et HfN ne sont pas équivalentes. Dans le cas de N/ZrN(001), l'adatom adsorbé est simplement lié à un atome d'azote de la surface, au Threefold site (H) (voir la [figure V.27b](#)) avec un gain d'énergie  $E_{ad} = -0.83$  eV. Ce site d'adsorption présente deux particularités : il est légèrement décalé le long de la direction [110] par rapport au site épitaxial massif situé au-dessus d'un atome N (Atop-N), et l'adatom adsorbé et celui de la surface forme un dimère N<sub>2</sub> avec une distance N-N proche de la distance de N<sub>2</sub> en phase gazeuse.

Dans le cas de N/HfN(001), l'azote s'adsorbe en pontant deux atomes métalliques de surface au FFH (site I) avec un gain presque deux fois plus élevé,  $E_{ad} = -1.41$  eV (voir la [figure V.27c](#)).

Dans le cas de N/TiN(001), Tholander *et al* [16] ont reporté que l'adsorption de l'adatom N se fait sur le même site préférentiel Threefold (site H) que dans le cas de ZrN(001). Là également, l'adatom N est lié à la surface avec une seule liaison et le site est légèrement décalé du site épitaxial massif, mais cette fois-ci avec un dimère N<sub>2</sub> incliné le long de la direction [010]. La surface TiN(001) montre encore une fois une réactivité plus grande avec une énergie d'adsorption plus basse,  $E_{ad} = -4.15$  eV. Le site Atop-N (E) situé au sommet d'un atome N est moins favorable avec une énergie  $E_{ad} = -0.60$  et  $-0.67$  eV pour N/ZrN et N/HfN, respectivement. Le site anionique de la couche (Atop-Metal site), situé au sommet d'un atome métallique (A), présente une faible énergie d'adsorption,  $E_{ad} = -0.10$  eV pour N/ZrN et  $E_{ad} = 0.25$  eV (faiblement répulsif) dans le cas de N/HfN.

La symétrie de surface conduit à des minima d'énergie alignés le long des rangées atomiques N de la surface de ZrN(001), voir [figure V.27b](#), et des maxima centrés sur les atomes métalliques ([figure V.27c](#)) indiquant également des mécanismes de diffusion le long des directions  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle \bar{1}10 \rangle$ . Dans le cas de N/ZrN la diffusion se fait par l'intermédiaire d'un site métastable avec une barrière symétrique très faible de 0.2 eV.

Pour le système N/HfN, la barrière est bien plus significative,  $\Delta E = 0.7$  eV, pour un processus de saut entre les minima. Ces valeurs sont plus faibles que celle (0.83 eV) rapportée par Tholander *et al* [16] pour l'adatom N/TiN. La position de ces minima d'énergie va également favoriser un mécanisme de giration de l'adatom autour de l'atome d'azote de surface où il est adsorbé, limitant le transport de matière en surface.



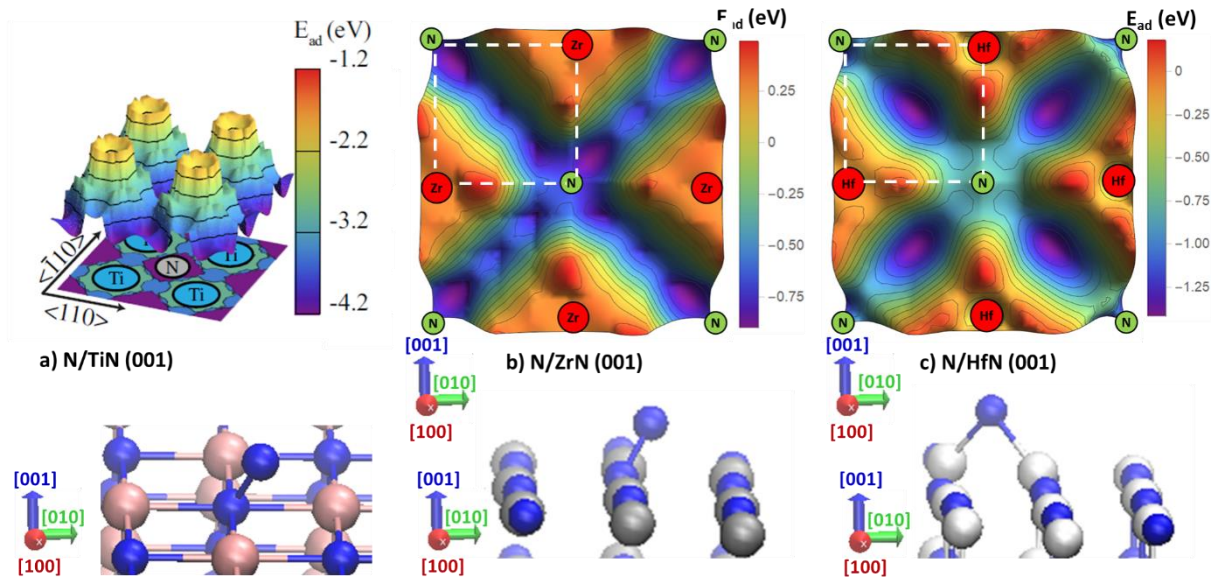


Figure V.27 Paysages énergétiques N/TiN(001) (figure extraite de Tholander *et al* [16]) en a), N/ZrN(001) en b) et N/HfN(001) en c). Les configurations respectives des sites d'adsorption les plus stables sont illustrées en-dessous. Les sphères bleues, roses, grises et blanches représentent respectivement les atomes d'azote, titane, zirconium et hafnium.

### V.3.3.1.3 Énergie d'adsorption des espèces métalliques (Ti, Zr et Hf) sur les surfaces (110).

Les paysages énergétiques des adatoms de Ti, Zr et Hf adsorbés à la surface (110) de TiN, ZrN et HfN respectivement, sont présentés à la figure V.28.

L'adsorption de Ti/TiN(110), Zr/ZrN(110) et Hf/HfN(110) présente des paysages énergétiques similaires. Pour ces trois espèces métalliques, une adsorption en épitaxie a été observée. Le Metal bulk site (site C), situé l'aplomb du cation dans le canal (voir figure V.24b), est le site préférentiel de ces trois adatoms sur la surface (110) où l'atome métallique se lie fortement à deux atomes d'azotes de la surface avec une énergie  $E_{ad} = -6.80$ ,  $-4.33$  et  $-5.28$  eV pour les adatoms Ti, Zr et Hf, respectivement. Le N bulk site (E) qui se situe également dans le canal au-dessus d'un atome N entre deux atomes métalliques (figure V.24b) est un site instable avec une énergie d'adsorption  $E_{ad} = 0.51$  eV et  $-0.39$  eV pour les adatoms Zr et Hf, respectivement. Cependant, dans le cas de Ti/TiN le N bulk site est un site métastable avec une énergie  $E_{ad} = -4.60$  eV [16].

Ces paysages énergétiques similaires définissent un mécanisme de diffusion unique sur la surface (110) par saut de canal en canal, dans la direction  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ , avec une barrière de diffusion de 2.1 eV (correspondant au franchissement du site G) pour les deux systèmes Zr/ZrN(110) et Hf/HfN(110). La similitude de ces mécanismes s'étend jusqu'à leurs barrières avec une énergie

d'activation pour la diffusion Ti/TiN(110) calculée, en utilisant une NEB par Tholander [16], à 2.31 eV et celle calculée par Migault à 2.27 eV (voir figure V.25b).

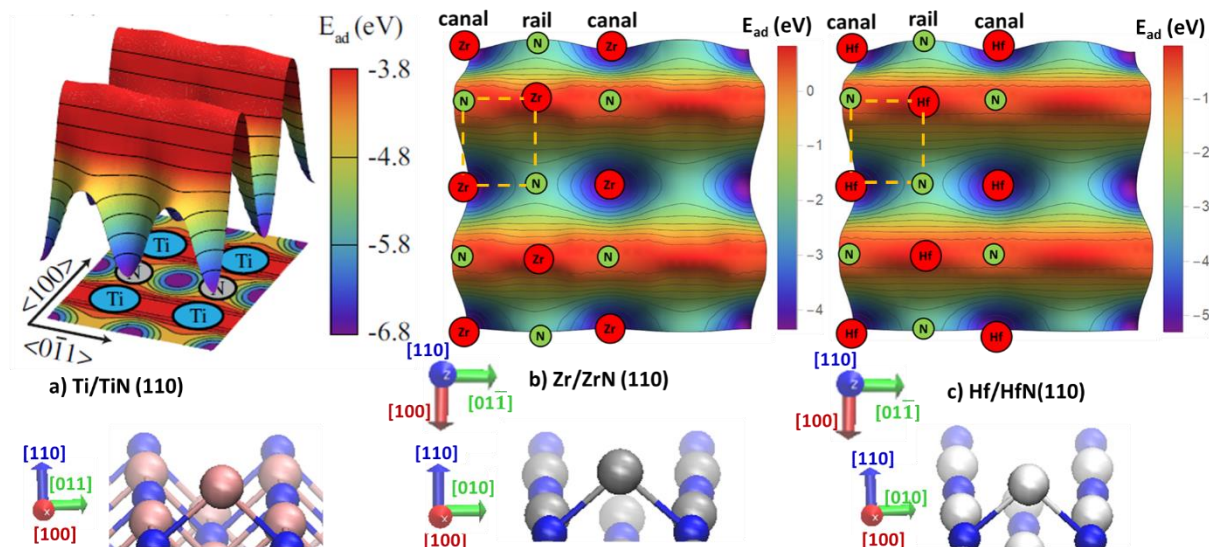


Figure V.28 Paysages énergétiques Ti/TiN(110) (figure extraite de Tholander et al [16]) en a), Zr/ZrN(110) en b) et Hf/HfN(110) en c). Les configurations respectives des sites d'adsorption les plus stables sont illustrées en dessous. Les sphères bleues, roses, grises et blanches représentent respectivement les atomes d'azote, titane, zirconium et hafnium.

#### V.3.3.1.4 Énergie d'adsorption de l'adatom N sur la surface (110) de TiN, ZrN et HfN

La figure V.29 présente les paysages énergétiques de l'adatom N adsorbé à la surface (110) de TiN et HfN, les calculs de l'énergie d'adsorption de N/ZrN(110) étant encore en cours lors de la rédaction de ce manuscrit.

L'adsorption de l'adatom d'azote à la surface (110) présente des paysages énergétiques similaires pour TiN et HfN, avec un site stable  $E_{ad} = -6,12$  eV et  $-4,17$  eV pour TiN et HfN, respectivement, situé à l'aplomb du N bulk site (site E) au niveau du canal (voir la figure V.24a). Ce site stable, où l'atome d'azote se lie à deux atomes métalliques du rail qu'il pont, est entouré par une zone peu réactive, ce qui amène à une très faible diffusivité de l'espèce adsorbée.

La même barrière d'activation pour le processus de diffusion de l'adatom N sur la surface (110) le long du canal, dans la direction  $\langle 100 \rangle$ , et de canal en canal le long de la direction  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ , a été obtenue ; elle est de 1.90 eV et 3.07 eV pour TiN et HfN, respectivement.

On peut cependant noter la présence de minima secondaires d'énergie pour N/HfN, ( $E_{ad} = -1.8$  eV) situé le long du rail sur le site Q et connectés entre eux, dans la direction [100], par une barrière dont le point selle se situe au niveau de l'atome métallique ( $\Delta E = 0.9$  eV) et dans la direction opposée au niveau de l'atome d'azote au site G ( $\Delta E = 1.26$  eV), voir figure V.24b.

Toutefois la connectivité entre ces sites conduira rapidement à un piégeage de l'azote dans le N Bulk site, ce qui confirme la plus faible diffusivité de l'azote sur la surface (110) pour ces deux systèmes comparativement à (100).

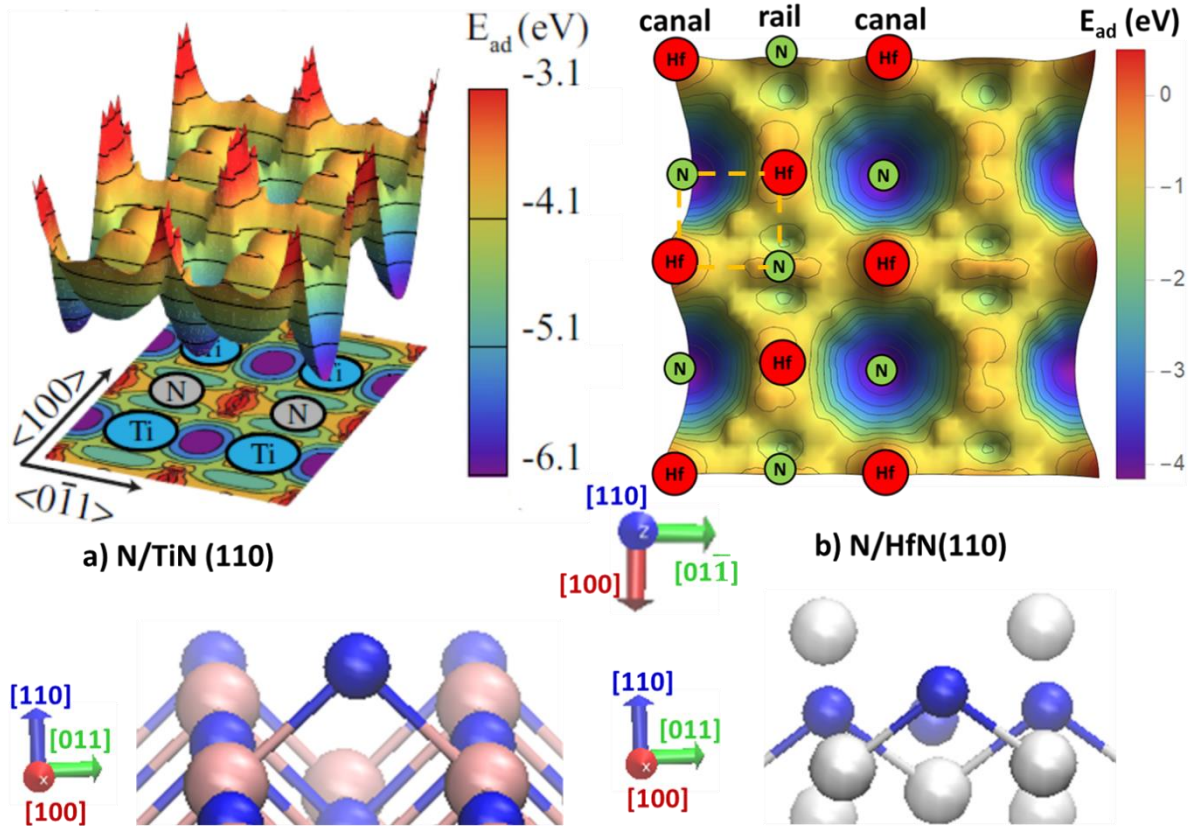


Figure V.29 Paysages énergétiques N/TiN(110) (figure extraite de Tholander et al [16]) en a) et N/HfN(110) en b). Les configurations respectives des sites d'adsorption les plus stables sont illustrées en dessous. Les sphères bleues, roses et blanches représentent respectivement les atomes d'azote, titane et hafnium.

Les tableaux V.6 et V.7 suivants regroupent les sites stables et leur énergie d'adsorption, ainsi que les mécanismes de diffusion et les barrières d'énergie associées. On peut tout d'abord noter une réactivité croissante des espèces dans l'ordre, Zr/ZrN, Hf/HfN et Ti/TiN pour les deux surfaces. On peut aussi constater pour tous les adatoms adsorbés sur la surface (100) une direction de diffusion unique le long des atomes d'azote pour cette surface. Concernant la surface (110), la diffusion se fait préférentiellement par-dessus le rail. Au regard des barrières on peut remarquer une diffusivité plus importante pour Ti comparativement aux deux autres espèces métalliques sur leur surface (100) respective, tandis que pour l'azote c'est le comportement inverse. Pour la surface (110), les valeurs de barrière relativement élevées ( $> 1.9$

eV) rendront presque impossible l'occurrence des mécanismes de diffusion, quelle que soit l'espèce adsorbée.

| surface    | adatome     | $E_{ad}$ (eV)       | Site d'adsorption   | diffusion                |                          |
|------------|-------------|---------------------|---------------------|--------------------------|--------------------------|
|            |             |                     |                     | $\Delta E$ (eV)          | direction                |
| (100)      | Zr/ZrN(100) | -0.489              | Atop N (s)          | 1                        | <110> et < $\bar{1}10$ > |
|            |             |                     | threefold sites (m) | 1                        |                          |
|            | Hf/HfN(100) | -0.645              | Atop N (s)          | 0.9                      | <110> et < $\bar{1}10$ > |
|            | Ti/TiN(100) | -3.41               | FFH (s)             | 0.17                     | <110> et < $\bar{1}10$ > |
|            |             |                     | Atop N (m)          | 0.36                     |                          |
|            | N/ZrN(100)  | -0.83               | threefold sites (m) | 0.2                      | <110> et < $\bar{1}10$ > |
|            | N/HfN(100)  | -1.41               | threefold sites (s) | 0.7                      | <110> et < $\bar{1}10$ > |
|            |             |                     | FFH (m)             | 0.7                      |                          |
| N/TiN(100) | -4.15       | threefold sites (s) | 0.83                | <110> et < $\bar{1}10$ > |                          |

**Tableau V.6** Résumé des sites de liaison stables pour l'adatom Ti, Zr et Hf sur les surfaces (001) de TiN, ZrN et HfN, respectivement et ceux de l'adatom N également sur ces surfaces respectives : énergie d'adsorption, direction de diffusion préférable et barrière énergétique associée  $\Delta E$ . La diffusion se produit à partir du site stable (s) ou métastable (m), dans la direction donnée à travers le point de selle indiqué.

| surface | adatome     | $E_{ad}$ (eV) | Site d'adsorption   | diffusion                   |                             |
|---------|-------------|---------------|---------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|         |             |               |                     | $\Delta E$ (eV)             | direction                   |
| (110)   | Zr/ZrN(110) | -4.33         | Metal bulk site (s) | 2.1                         | $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ |
|         | Hf/HfN(110) | -5.28         | Metal bulk site (s) | 2.1                         | $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ |
|         | Ti/TiN(110) | -6.8          | Metal bulk site (s) | 2.31                        | $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ |
|         | N/ZrN(110)  | /             | /                   | /                           | /                           |
|         | N/HfN(110)  | -4.17         | N bulk site (s)     | 3.07                        | $\langle 100 \rangle$       |
|         |             |               |                     | 3.07                        | $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ |
|         | N/TiN(110)  | -6.22         | N bulk site (s)     | 1.9                         | $\langle 100 \rangle$       |
| 1.9     |             |               |                     | $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ |                             |

**Tableau V.7** Résumé des sites de liaison stables pour l'adatome Ti, Zr et Hf sur les surfaces (110) de TiN, ZrN, HfN, respectivement et ceux de l'adatome N également sur ces surfaces respectives : énergie d'adsorption, direction de diffusion préférable et barrière énergétique associée  $\Delta E$ . La diffusion se produit à partir du site stable (s) ou métastable (m), dans la direction donnée à travers le point de selle indiqué.

## Conclusion du chapitre V

L'étude par simulation numérique reportée dans ce chapitre a porté sur trois aspects différents : les deux premiers ont été investigués via une approche comparative entre résultats obtenus par simulation Monte-Carlo cinétique avec le code MODENA et les résultats expérimentaux. Le premier est centré sur l'influence des paramètres de dépôt sur la croissance des films de TiN. Le second aspect était consacré à une étude comparative de la prédiction de la morphologie des films TiN, ZrN et HfN déposés à un angle d'inclinaison  $\alpha=85^\circ$ . Enfin, le dernier aspect étudié était dédié à une étude *ab initio* des paysages énergétiques des surfaces (001) et (110) des systèmes TiN, ZrN et HfN.

Le premier aspect de l'étude par kMC a révélé que les films obtenus présentent une microstructure colonnaire avec des colonnes inclinées vers la direction du flux des particules incidentes. Les films obtenus en flux collimaté et à 0.0 Pa présentent des propriétés morphologiques et microstructurales similaires et la croissance de ces films est pilotée par l'effet géométrique de l'inclinaison du substrat. En revanche, pour des pressions de 0.3 Pa et 0.5 Pa, la distribution angulaire du flux de particules incident conduit à une diminution de l'inclinaison des colonnes  $\beta$  des films de TiN avec l'augmentation de la pression de travail et un phénomène de saturation aux angles d'inclinaison du substrat  $\alpha \geq 65^\circ$  a été mise en évidence. Les simulations ont également révélé une augmentation de la taille des colonnes avec l'augmentation de la pression de travail. Dans un second temps, les calculs kMC montrent que les microstructures obtenues à température élevée sont plus denses avec des colonnes plus épaisses et mieux définies, et une rugosité de surface plus faible. L'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  augmente avec la température du substrat, en bon accord avec les résultats expérimentaux. Cependant, à température élevée (500 K) les valeurs expérimentales de  $\beta$  sont plus faibles que les valeurs obtenues par simulations. Cela peut s'expliquer par la non-prise en compte dans le code de l'énergie cinétique des particules incidentes et du choix d'une unique barrière d'énergie de diffusion, indépendamment de la nature chimique des espèces qui diffusent et de l'orientation cristallographique des surfaces. Les mécanismes étant thermiquement activés, il en résulte qu'une prise en compte plus fine de ses mécanismes serait nécessaire.

Dans le second volet de l'étude, nous avons cherché à comprendre les différences de microstructure colonnaire entre les trois systèmes de nitrures binaires étudiés (TiN, ZrN et HfN). Nous avons pu observer que la densité moyenne des couches diminue de TiN à HfN, accompagné d'une augmentation de la rugosité de surface. L'angle d'inclinaison des colonnes

## *Conclusion du chapitre V*

$\beta$  augmente de TiN à HfN, en bon accord avec les résultats expérimentaux, mais les valeurs expérimentales de  $\beta$  sont plus faibles. Ces valeurs trop élevées peuvent être encore une fois attribuées à une diffusion trop importante des espèces en surface.

Les conclusions de ces deux premiers volets ont motivé une étude *ab initio* des mécanismes d'adsorption et de diffusion des différentes espèces (métalliques et azote). Les résultats des calculs DFT appliqués aux systèmes TiN, ZrN et HfN montrent une diffusivité plus importante sur la surface (100) que sur la surface (110). Une adsorption en épitaxie est observée pour les trois espèces métalliques (Ti, Zr et Hf) sur ces deux surfaces. L'adsorption d'un adatome d'azote sur la surface (110) mène également à une adsorption en épitaxie pour TiN et HfN avec une très faible diffusivité de l'espèce adsorbée. Pour la surface (100) on observe la formation d'une molécule de diazote pour ZrN et TiN, tandis que pour HfN l'adsorption conduit à la formation d'un pont reliant deux atomes métalliques. L'ensemble des mécanismes déterminés permettront d'améliorer par la suite le code MODENA en considérant les valeurs spécifiques de barrière d'énergie pour chaque système étudié.

## Références bibliographiques du chapitre V

- [1] B. Bouaouina, C. Mastail, A. Besnard, R. Mareus, F. Nita, A. Michel, G. Abadias, Nanocolumnar TiN thin film growth by oblique angle sputter-deposition: Experiments vs. simulations, *Mater. Des.* 160 (2018) 338-349. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.09.023>.
- [2] R. Alvarez, C. Lopez-Santos, J. Parra-Barranco, V. Rico, A. Barranco, J. Cotrino, A.R. Gonzalez-Elipe, A. Palmero, Nanocolumnar growth of thin films deposited at oblique angles: Beyond the tangent rule, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* 32 (2014). <https://doi.org/10.1116/1.4882877>.
- [3] R.N. Tait, T. Smy, M.J. Brett, Modelling and characterization of columnar growth in evaporated films, *Thin Solid Films.* 226 (1993) 196-201. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(93\)90378-3](https://doi.org/10.1016/0040-6090(93)90378-3).
- [4] A. Barranco, A. Borrás, A.R. Gonzalez-Elipe, A. Palmero, Perspectives on oblique angle deposition of thin films: From fundamentals to devices, *Prog. Mater. Sci.* 76 (2016) 59-153. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.06.003>.
- [5] J.M. Niewehuizen, H.B. Haanstra, Microfractography of thin films, *Philips Tech. Rev.* 27 (1966) 87-91.
- [6] S. Lichter, J. Chen, Model for columnar microstructure of thin solid films, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 1396-1399. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.1396>.
- [7] H. Liang, X. Geng, W. Li, A. Panepinto, D. Thiry, M. Chen, R. Snyders, Experimental and modeling study of the fabrication of Mg nano-sculpted films by magnetron sputtering combined with glancing angle deposition, *Coatings.* 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/coatings9060353>.
- [8] J. Dervaux, P.A. Cormier, P. Moskovkin, O. Douheret, S. Konstantinidis, R. Lazzaroni, S. Lucas, R. Snyders, Synthesis of nanostructured Ti thin films by combining glancing angle deposition and magnetron sputtering: A joint experimental and modeling study, Elsevier B.V, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.06.006>.
- [9] P. Pedrosa, A. Ferreira, J.M. Cote, N. Martin, M.A.P. Yazdi, A. Billard, S. Lanceros-Mendez, F. Vaz, Influence of the sputtering pressure on the morphological features and electrical resistivity anisotropy of nanostructured titanium films, *Appl. Surf. Sci.* 420 (2017) 681-690. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.175>.
- [10] R. Alvarez, J.M. Garcia-Martin, A. Garcia-Valenzuela, M. Macias-Montero, F.J. Ferrer, J. Santiso, V. Rico, J. Cotrino, A.R. Gonzalez-Elipe, A. Palmero, Nanostructured Ti thin films by magnetron sputtering at oblique angles, *J. Phys. D.*



- Appl. Phys. 49 (2015) 45303. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/4/045303>.
- [11] C. Lopez-Santos, R. Alvarez, A. Garcia-Valenzuela, V. Rico, M. Loeffler, A.R. Gonzalez-Elipe, A. Palmero, Nanocolumnar association and domain formation in porous thin films grown by evaporation at oblique angles, *Nanotechnology*. 27 (2016). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/39/395702>.
- [12] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse, Biaxial alignment in sputter deposited thin films, . 515 (2006) 1229–1249. doi:., *Thin Solid Films*. 515 (2006) 1229. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.06.027>.
- [13] M.M. Hawkeye, M.J. Brett, Glancing angle deposition: Fabrication, properties, and applications of micro- and nanostructured thin films, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film*. 25 (2007) 1317. <https://doi.org/10.1116/1.2764082>.
- [14] N.G. Nakhodkin, A.I. Shaldervan, Effect of vapour incidence angles on profile and properties of condensed films, *Thin Solid Films*. 10 (1972) 109-122. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(72\)90276-3](https://doi.org/10.1016/0040-6090(72)90276-3).
- [15] T. Hashimoto, K. Okamoto, K. Hara, M. Kamiya, H. Fujiwara, Columnar Structure and Texture of Iron Films, 91 (1982) 145-154.
- [16] C. Tholander, B. Alling, F. Tasnádi, J.E. Greene, L. Hultman, Effect of Al substitution on Ti, Al, and N adatom dynamics on TiN(001), (011), and (111) surfaces, *Surf. Sci*. 630 (2014) 28-40. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2014.06.010>.
- [17] A. Siad, A. Besnard, C. Nouveau, P. Jacquet, Critical angles in DC magnetron glancing thin films, *Vacuum*. 131 (2016) 305-311. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.07.012>.
- [18] R. Mareus, C. Mastail, F. Anđay, N. Brunetière, G. Abadias, Study of columnar growth , texture development and wettability of reactively sputter-deposited TiN , ZrN and HfN thin films at glancing angle incidence, *Surf. Coat. Technol*. 399 (2020) 126130. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126130>.
- [19] D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys*. 59 (1999) 1758-1775. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>.
- [20] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys*. 54 (1996) 11169-11186. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
- [21] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Ground state of the electron gas by a stochastic method, *Phys. Rev. Lett*. 45 (1980) 566-569. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566>.
- [22] J. P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas

- correlation energy, Phys. Rev. B. 45 (1992) 13244.
- [23] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865-3868.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [24] C. Mastail, M. David, F. Nita, A. Michel, G. Abadias, Ti, Al and N adatom adsorption and diffusion on rocksalt cubic AlN (001) and (011) surfaces: Ab initio calculations, Appl. Surf. Sci. 423 (2017) 354-364. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.179>.
- [25] Hendrik J Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integration Monkhorst and Pack, Phys. Rev. B. 13 (1976) 5188-5192.  
[http://prb.aps.org/pdf/PRB/v13/i12/p5188\\_1](http://prb.aps.org/pdf/PRB/v13/i12/p5188_1).
- [26] O.U.O. Mota, R.A. Araujo, H. Wang, T. Çağın, Mechanical Properties of Metal Nitrides for Radiation Resistant Coating Applications: A DFT Study, Phys. Procedia. 66 (2015) 576-585. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2015.05.077>.
- [27] RIEDEL, Ralf (ed.). Handbook of ceramic hard materials. 2000., (s. d.) 203-204.
- [28] E.K.K. Abavare, M.K.E. Donkor, S.N.A. Dodoo, O. Akoto, F.K. Ampong, B. Kwaakye-Awuah, R.K. Nkum, Indirect phase transition of refractory nitrides compounds of: TiN, ZrN and HfN crystal structures, Comput. Mater. Sci. 137 (2017) 75-84. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.04.038>.
- [29] Z.G. Mei, S. Bhattacharya, A.M. Yacout, First-principles study of fracture toughness enhancement in transition metal nitrides, Surf. Coatings Technol. 357 (2019) 903-909. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.10.102>.
- [30] M. Bielawski, K. Chen, Computational evaluation of adhesion and mechanical properties of nanolayered erosion-resistant coatings for gas turbines, J. Eng. Gas Turbines Power. 133 (2011) 1-7. <https://doi.org/10.1115/1.4002158>.
- [31] X.J. Chen, V. V. Struzhkin, Z. Wu, M. Somayazulu, J. Qian, S. Kung, A.N. Christensen, Y. Zhao, R.E. Cohen, H.K. Mao, R.J. Hemley, Hard superconducting nitrides, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 102 (2005) 3198-3201.  
<https://doi.org/10.1073/pnas.0500174102>.
- [32] B. Alling, P. Steneteg, C. Tholander, F. Tasnádi, I. Petrov, J.E. Greene, L. Hultman, Configurational disorder effects on adatom mobilities on Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N(001) surfaces from first principles, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 85 (2012) 1-7.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.245422>.
- [33] D.G. Sangiovanni, D. Edströma, L. Hultmana, I. Petrov, J.E. Greene, V. Chirita, Ti adatom diffusion on TiN(001): Ab initio and classical molecular dynamics simulations,

*Références bibliographiques du chapitre V*

- Surf. Sci. 627 (2014) 34-41. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2014.04.007>.
- [34] D. Gall, S. Kodambaka, M.A. Wall, I. Petrov, J.E. Greene, Pathways of atomistic processes on TiN(001) and (111) surfaces during film growth: An ab initio study, J. Appl. Phys. 93 (2003) 9086-9094. <https://doi.org/10.1063/1.1567797>.

## **Conclusion générale et perspectives**

Les travaux présentés dans cette thèse ont pour objectif d'apporter une meilleure compréhension du développement des propriétés morphologiques et microstructurales des films minces TMN déposés par pulvérisation magnétron réactive en incidence oblique (OAD). Afin d'atteindre cet objectif, une étude expérimentale a été faite couplée à une étude numérique. Ce couplage permet une analyse approfondie du processus de dépôt et des mécanismes atomistiques qui régissent l'évolution microstructurale au cours de la croissance. Les propriétés morphologiques des films obtenus ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie à force atomique (AFM). Les caractéristiques microstructurales telles que : la structure cristalline et la texture des films, la résistance électrique et la mouillabilité de surface, ont été analysées par diffraction des rayons X (DRX), par la méthode 4 pointes de Vander Pauw et par la méthode de la goutte posée.

Le processus de pulvérisation cathodique qui se déroule en trois étapes - l'éjection de la matière de la cible, le transport des espèces pulvérisées et la croissance de la couche déposée- ont été simulés à l'aide des logiciels SRIM, SIMTRA et MODENA. Les mécanismes d'adsorption et de diffusion des espèces métalliques et azote sur les surfaces (001) et (110) des TMN ont été également étudiés en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Les films minces obtenus par OAD à 300°C présentent une morphologie de croissance colonnaire avec des colonnes inclinées dans la direction du flux des particules incidentes, sauf pour les films de ZrN et HfN déposés à  $\alpha=5^\circ$ , pour lesquels les couches présentent une microstructure dense. Une augmentation de l'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  a été observée avec l'augmentation de l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$ , et cette augmentation est plus importante pour les films OAD de HfN. Pour les films de TiN, les valeurs de  $\beta$  saturent autour d'une valeur de  $25^\circ$ . En incidence quasi-normale ( $\alpha=5^\circ$ ), les films TiN, ZrN, HfN et TiAlN ont développé une croissance polycristalline de texture de fibre. Pour  $\alpha \geq 35^\circ$  ces films développent une texture biaxiale avec une symétrie d'ordre trois dans le plan de croissance. L'analyse des figures de pôles DRX révèle que les cristaux en croissance sont constitués de pyramides à base triangle avec une orientation unique dans le plan pour les films de TiN, ZrN et TiAlN, correspondant à un alignement de pyramides dont le côté est tourné vers la projection du flux de particules incidentes. Les facettes sont orientées de telle sorte que l'habitat cristallin {100} soit perpendiculaire au flux entrant. Un double alignement dans le plan a été observé pour les

### *Conclusion générale et perspectives*

films HfN, donc les pyramides ont un côté ou un coin faisant face à la projection du flux de particules incidentes. Un déplacement simultané de l'axe de texture [111] des films et de l'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  a été observé dans la direction du flux avec l'augmentation de l'angle  $\alpha$ , ce qui prouve que ces deux grandeurs ont la même origine. Les analyses AFM, les mesures de résistivité et les analyses MEB montrent que le développement des colonnes inclinées s'accompagne d'une rugosité de surface, d'une résistivité électrique et d'une porosité élevée. L'oxydation post-croissance plus importante des films due à l'augmentation de la porosité inter-colonnaire à des angles  $\alpha$  élevés est la principale contribution à l'augmentation de la résistivité électrique des films TiN, ZrN et HfN en fonction de l'angle  $\alpha$ . La forte résistivité électrique observée dans les couches minces TiAlN comparativement à celles de TiN est liée à la teneur en Al en raison du caractère diélectrique de AlN.

Du point de vue de la mouillabilité, l'angle de contact  $\theta$  formé entre une gouttelette déposée et la surface du film diminue avec l'augmentation de l'angle  $\alpha$ , ce qui permet de contrôler la mouillabilité de surface des TMN. Les films GLAD ( $\alpha=85^\circ$ ) s'avèrent hydrophiles comparativement aux films de référence obtenus en incidence quasi-normale ( $\alpha=5^\circ$ ). Parmi les TMN du groupe IVb, le film TiN s'avère être le revêtement le plus mouillant obtenu par le GLAD, et serait adapté aux applications biomédicales.

La morphologie de croissance et les propriétés microstructurales des films OAD TiN sont influencées par les paramètres de dépôt. Une diminution de la taille latérale des facettes a été observée lors que la pression de travail passe de 0.3 à 0.5 Pa, cette diminution est accompagnée d'un changement topographique de surface. De plus, un plus fort taux d'oxygène a été observé dans les films déposés à pression de travail élevée (0.5 Pa), donc ces films s'oxydent plus facilement à l'air ambiant. La température du substrat a également influencé les propriétés du film. En passant de la température ambiante (RT) à 500°C, la microstructure devient plus dense avec des colonnes plus épaisses et plus inclinées. Une faible oxydation des couches de TiN a également observée, accompagnée d'une chute de la résistivité électrique du film.

L'approche multi-échelle en « cascade » réalisée à partir des trois logiciels cités précédemment permet de mieux comprendre le processus de pulvérisation cathodique et l'influence des paramètres de dépôt sur la morphologie de croissance des films minces. La simulation du processus de dépôt par pulvérisation magnétron réactive permet de reproduire ou de prédire certaines propriétés morphologiques et microstructurales du film mince simulé. Dans le cas de TiN, les films simulés présentent une microstructure colonnaire avec des colonnes inclinées

### *Conclusion générale et perspectives*

vers la direction du flux des particules entrant. Des propriétés morphologiques et microstructurales similaires ont été obtenues pour les films déposés en flux collimaté et en considérant une distribution angulaire des espèces pulvérisées à une pression fictive  $P=0.0$  Pa (i.e., en l'absence de collisions en phase gazeuse). De plus, l'évolution de l'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  suit la loi de Tait pour ces deux types de simulations, si l'on considère l'angle géométrique d'inclinaison du substrat. Les simulations kMC ont également révélé que la croissance OAD des films TMN à pression de travail finie est affectée par la distribution angulaire du flux de particules incidentes. Cela entraîne une diminution de l'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  et un phénomène de saturation aux angles d'inclinaison du substrat  $\alpha \geq 65^\circ$  directement imputable à la dispersion angulaire du flux en raison des collisions en phase gazeuse. De plus, elles montrent que les microstructures sont influencées par la température du substrat, des films plus denses avec des colonnes plus épaisses, plus tiltées et mieux définies ont été obtenus à température élevée, en bon accord avec les résultats expérimentaux. Cependant, les simulations kMC réalisées à 500 K surestiment ( $\sim 15^\circ$ ) les valeurs expérimentales de  $\beta$ .

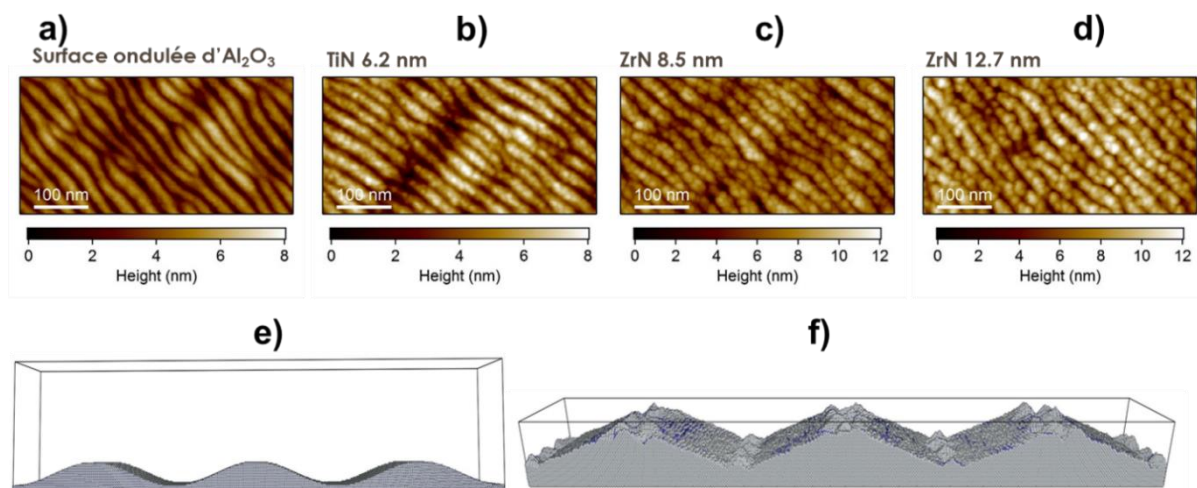
La prédiction morphologique des TMN (TiN, ZrN et HfN) à 573 K et à  $\alpha=85^\circ$  a révélé une microstructure colonnaire avec une augmentation de porosité allant de TiN à HfN et une augmentation de  $\beta$  dans le même sens. Ces résultats sont en bon accord avec la tendance observée expérimentalement, mais la valeur de  $\beta$  est toujours plus faible expérimentalement. Ce décalage pourrait être attribué à l'énergie des espèces déposées qui n'est pas encore prise en compte dans le code kMC et principalement à la barrière de diffusion de 1 eV choisie pour toutes les espèces. Cela a motivé une étude *ab initio* (DFT) appliquées aux systèmes TiN, ZrN et HfN afin d'identifier les mécanismes d'adsorption et d'estimer les énergies d'activation pour la diffusion de surface des différentes espèces (métalliques et azote) à partir du calcul des paysages énergétiques. Les résultats des calculs DFT montrent une diffusivité plus importante sur la surface (100) que sur la surface (110). De plus, une adsorption en épitaxie est observée pour les trois espèces métalliques (Ti, Zr et Hf) sur ces deux surfaces. L'adsorption d'un adatome d'azote sur la surface (110) mène également à une adsorption en épitaxie pour TiN et HfN avec une très faible diffusivité de l'espèce adsorbée. Pour la surface (100), on observe la formation d'une molécule de diazote pour ZrN et TiN, tandis que pour HfN l'adsorption conduit à la formation d'un pont reliant deux atomes métalliques.

Différentes directions sont envisagées pour poursuivre ce travail à la fois sur le volet expérimental et de modélisation numérique. À court terme, il serait intéressant d'étudier

### *Conclusion générale et perspectives*

l'anisotropie de la résistivité électrique des films TMN à partir des données collectées par la mesure quatre pointes. Nous suggérons également une étude des propriétés optiques des films OAD TiN, ZrN, HfN et TiAlN : les mesures préliminaires obtenues par ellipsométrie spectroscopique ont montré de fortes évolutions, mais l'analyse fine des données nécessite un modèle optique approprié qui tient compte de l'oxydation inter-colonnaire afin de pouvoir remonter à la fraction de porosité et au caractère anisotrope de ces systèmes. À moyen terme, des dépôts en incidence variable peuvent être envisagés, en jouant sur la rotation du porte-substrat, pour étudier le degré de la complexité des microstructures comme la croissance en zigzag, en spirale, etc... mais également de mettre à profit les connaissances acquises dans le cadre de cette étude pour synthétiser des nanoparticules TMN en vue d'applications en plasmonique. Des travaux récents de l'équipe, en collaboration avec l'Université de Thessalonique (P. Patsalas) ont montré qu'il est possible de d'obtenir des chaînes de nanoparticules avec les TMN du groupe IVb (TiN et ZrN). Le processus de fabrication consiste à créer des motifs de surface périodiques par bombardement ionique (formation de rides ayant une périodicité autour de 20 nm dans le cas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bombardée par des ions Xe de  $\sim 1$  keV) et par la suite déposer une faible quantité de TMN sur la surface ridée formée, en utilisant la technique GLAD (à  $\alpha=85^\circ$ ). Les particules déposées sur la surface vont s'autoorganiser pour former des nanoparticules sur les rides. Un exemple de nanoparticules fabriquées à l'aide de cette nouvelle voie de synthèse est illustré sur la [figure VI.1](#). Une nouvelle option a été récemment ajoutée au code MODENA permettant de générer des surfaces périodiques. Elle a été appliquée dans le cas des rides pour reproduire les résultats expérimentaux. Les résultats des premiers tests montrent qu'on arrive à simuler le dépôt des nanoparticules. Cependant, des nanoparticules sont observées dans le canal (voir la [figure VI.1f](#)), contrairement à l'expérience. Cela suggère une amélioration de cette option du code.

## Conclusion générale et perspectives



**Figure VI.1** Images AFM de la topographie de surface ondulée  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (surface créée par bombardement ionique utilisée comme substrat) en a), les nanoparticules de TiN en b) et les nanoparticules de ZrN en c) et d) déposées par pulvérisation magnétron réactive à  $\alpha=85^\circ$ , pour une pression de travail de 0.2 Pa à  $500^\circ\text{C}$  (résultat non publié). Les images e) et f) sont respectivement le substrat ondulé de TiN et les nanoparticules de TiN simulées avec le code MODENA.

Au niveau numérique, et à court terme, une prolongation intéressante de ce travail serait d'améliorer le code MODENA en utilisant les résultats des calculs *ab initio* qui ont montré une anisotropie de la diffusion de surface. De plus, il s'agirait d'intégrer d'autres mécanismes élémentaires qui ne sont pas pour l'instant pris en compte dans le logiciel : le dépôt d'énergie, la repulvérisation des espèces, ou encore la formation de molécule de diazote. À moyen terme, une étude plus fine de la DFT et par MD serait très intéressante pour étudier le comportement de la molécule de diazote observée à la surface (001) de TiN et ZrN qui pourrait influencer la croissance des couches minces.



---

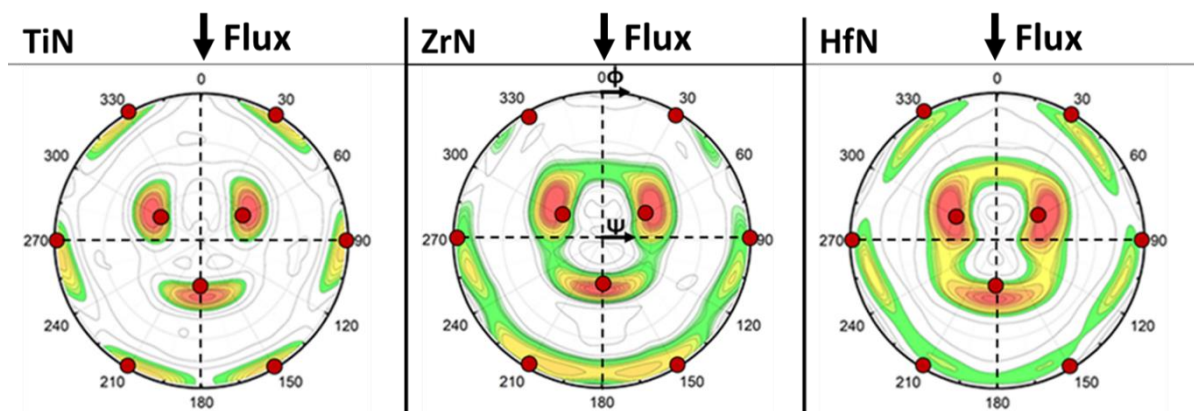
## Annexes

---

### Annexe A

#### A.1 Développement de la texture dans les films OAD de TiN, ZrN et HfN

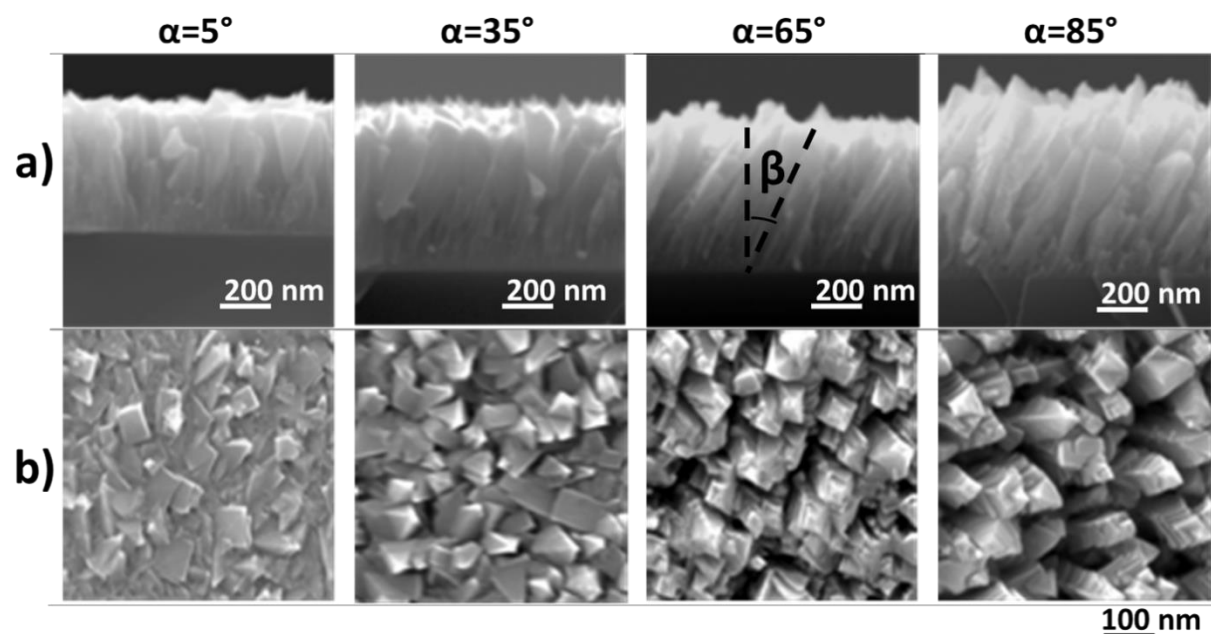
La [figure A.1](#) compare les figures de pôles DRX  $\{220\}$  pour les films TiN, ZrN et HfN déposés à 300°C, pour une pression de travail de 0.3 Pa et à  $\alpha=75^\circ$ . Les figures de pôles présentent neuf maxima chacune, trois situés au centre de la figure de pôle et six à proximité du cercle de contour le long de la direction de  $\phi$ . Les trois maxima centraux sont situés à  $\psi=35^\circ$  pour  $\phi=60, 180$  et  $300^\circ$ . Pour TiN, les six maxima latéraux sont situés à  $\psi=84^\circ$  pour  $\phi=30, 90, 150, 210, 270$  et  $330^\circ$ . Pour ZrN et HfN un décalage de la position des maxima latéraux est observé comparativement à TiN, ils sont situés à  $\psi=82^\circ$  pour  $\phi=45, 105, 165, 195, 255$  et  $315^\circ$ , donc les cristaux ZrN et HfN ont subi une rotation moyenne de  $15^\circ$  dans le plan de croissance. Ces figures de pôles présentent une *texture biaxiale* avec une symétrie d'ordre trois dans le plan de croissance, en très bon accord avec les valeurs théoriques calculées à partir du logiciel CaRIne représentées par des cercles en rouge grenat sur la [figure A1](#).



[Figure A.1](#). Figures de pôles  $\{220\}$  DRX des films OAD de TiN, ZrN et HfN déposés à  $\alpha=75^\circ$ . L'échelle de couleur correspond à l'intensité isoligne normalisée (échelle logarithmique). La direction du flux entrant est alignée le long de  $\phi=0^\circ$ . Les cercles en rouge grenat indiquent les positions théoriques des figures de pôles.

## A.2 Morphologie de croissance des films minces de TiN

La [figure A.2](#) présente la morphologie de croissance des couches minces de TiN déposées à 500°C et à différents angles d'inclinaison du substrat  $\alpha=5, 35, 65$  et  $85^\circ$ , pour une pression de travail de 0.3 Pa. Les films OAD TiN présentent une croissance colonnaire bien définie, avec des colonnes s'étendant sur toute l'épaisseur du film, sauf à  $\alpha=5$  et  $35^\circ$  l'interface formée entre le film déposé et le substrat est complètement dense. Une augmentation de la distance inter-colonnaire est observée, en augmentant l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$ , et les colonnes ont tendance à se courber avec l'augmentation de l'épaisseur du film. Cette tendance est plus marquée pour les angles  $\alpha = 65$  et  $85^\circ$ . Comme mentionné dans la section [IV.3.4](#) des colonnes épaisses sont observées à température élevée. De plus, les colonnes présentent une forme d'entonnoir pour tous les angles d'inclinaison du substrat, sauf pour la couche déposée à  $\alpha=65^\circ$ . On observe également un changement topographique de surface avec l'augmentation de l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$ . Le changement topographique de surface et l'augmentation de l'épaisseur des colonnes sont attribués aux mécanismes de diffusion thermique qui sont activés à température élevée. Les images en vue de dessus ([figure A.2b](#)) montrent visuellement que la rugosité de surface et la porosité de la couche augmentent avec l'augmentation de l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$ .



[Figure A.2](#). Images MEB en coupe transverse (a) et en vue plane (b) des films TiN déposés à 500°C et à différents angles d'inclinaison du substrat  $\alpha=5, 35, 65$  et  $85^\circ$ , pour une pression de travail de 0.3 Pa. L'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  est indiqué sur le film de TiN déposé à  $\alpha=65^\circ$ .

## Annexe B

### B.1 Énergie d'adsorption des adatoms Ti et N sur la surface (110) de TiN

Le [tableau B.1](#) ci-dessous présente les données utilisées par Geoffrey Migault pour calculer le paysage énergétique des adatoms Ti et N à la surface (110) de TiN, respectivement, ainsi que le calcul NEB présenté à la section V.3.3.

| Site      | $E_{ad}(eV)$ de Ti | $E_{ad}(eV)$ de N |
|-----------|--------------------|-------------------|
| <b>B</b>  | /                  | /                 |
| <b>C</b>  | -6.640             | -2.373            |
| <b>C'</b> | -6.640             | -2.373            |
| <b>D</b>  | -4.866             | -4.662            |
| <b>E</b>  | -2.385             | -6.148            |
| <b>F</b>  | -5.454             | -2.652            |
| <b>F'</b> | -5.454             | -2.652            |
| <b>G</b>  | -4.367             | -3.511            |
| <b>G'</b> | -4.367             | -3.511            |
| <b>H</b>  | -3.905             | -4.585            |
| <b>I</b>  | -2.165             | -3.850            |
| <b>J</b>  | /                  | /                 |

**Tableau B.1** Énergies d'adsorption  $E_{ad}$  des adatoms Ti et N sur la surface (110) de TiN.



## Résumé

Le dépôt de films minces par condensation d'un flux de vapeur en incidence oblique (OAD) permet d'obtenir des morphologies de croissance colonnaires, poreuses et offrant une surface spécifique accrue. Cette voie de synthèse est avantageuse pour des applications en optique, catalyse ou bio-capteurs. Le travail mené dans le cadre de cette thèse vise à mieux comprendre l'influence de l'angle d'incidence et des paramètres de dépôts (pression  $P$ , température  $T$ ) sur la morphologie de films minces de nitrures de métaux de transition (TMN) déposés par OAD. La méthodologie employée s'appuie sur une approche à la fois expérimentale (dépôt par pulvérisation magnétron réactive) et numérique multi-échelle (calculs DFT et codes Monte Carlo ; SRIM, SIMTRA et MODENA). Les systèmes étudiés sont les TMN binaires du groupe IVb (TiN, ZrN, HfN) et l'alliage ternaire TiAlN, matériaux prometteurs pour des applications plasmoniques. La structure cristalline, texture et morphologie de croissance sont étudiées par diffraction des rayons X, imagerie MEB et AFM, et certaines de leur propriétés (résistivité électrique et mouillabilité) évaluées. Les films élaborés présentent une croissance fortement colonnaire, et une texture cristallographique biaxiale correspondant à la formation de facettes pyramidales. L'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  augmente avec l'angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$  et est directement en lien avec l'inclinaison  $\psi$  des plans de croissance (111). Les plus grandes variations sont observées pour HfN en raison d'un flux de particules plus directionnel vers le substrat, comme l'indiquent les simulations effectuées avec le code SIMTRA. Dans le cas de TiN, la relation  $\beta(\alpha)$  montre un phénomène de saturation pour  $\alpha > 65^\circ$  lorsque  $P$  varie de 0.3 à 0.5 Pa, et un décalage de  $+10^\circ$  lorsque  $T$  augmente de  $25^\circ$  à  $500^\circ\text{C}$ . L'ensemble des films déposés à  $\alpha=85^\circ$  présentent un caractère hydrophile.

L'utilisation du code de calcul MODENA, basé sur un modèle Monte Carlo cinétique sur réseau rigide, et incluant événements de dépôt et diffusion, permet de reproduire qualitativement les tendances observées expérimentalement, et met en évidence le rôle prépondérant de la distribution angulaire du flux de particules sur l'inclinaison des colonnes. Des calculs DFT sont réalisés sur les systèmes ZrN et HfN afin de déterminer le paysage énergétique des surfaces (100) et (110) donnant accès aux sites d'adsorption et barrières de diffusion des espèces métalliques et azote, comparativement à TiN. Ces données montrent une diffusivité plus importante sur la surface (100) que sur la surface (110), et une réactivité de surface différente de l'azote suivant la nature chimique et cristallographique du système. Les données DFT permettront d'améliorer par la suite le code MODENA en considérant les valeurs spécifiques de barrière d'énergie pour chaque système étudié.

Mots clés : nitrures métalliques ; pulvérisation magnétron ; GLAD ; DFT ; morphologie ; mouillabilité ; Monte Carlo cinétique;

## Abstract

The deposition of thin films by condensation of vapor fluxes at oblique angles (oblique angle deposition (OAD)) leads to the development of columnar, tilted columns, large porosity and increased specific surface area. This route is advantageous for applications in optics, catalysis or bio-sensors. The work carried out within the framework of this PhD thesis aims to better understand the influence of the angle of incidence and the deposition parameters (pressure  $P$ , temperature  $T$ ) on the morphology of thin films of transition metal nitride (TMN) deposited by OAD. The employed methodology relies on both experimental (reactive magnetron sputter-deposition) and multi-scale computational modelling (DFT calculations and Monte Carlo codes; SRIM, SIMTRA and MODENA). The studied systems are group IVb binary TMNs (TiN, ZrN, HfN) and the ternary alloy TiAlN, promising materials for plasmonic applications. The crystal structure, texture and growth morphology are studied by X-ray diffraction, SEM and AFM imaging, and some of their properties (electrical resistivity and wettability) evaluated. The films exhibit a strongly columnar growth, and a biaxial crystallographic texture corresponding to the formation of pyramidal facets. The inclination angle of the columns  $\beta$  increases with the inclination angle of the substrate  $\alpha$  and is correlated to the inclination angle  $\psi$  of the (111) crystal planes. The greatest variations are observed for HfN due to a more directional flux of particles to the substrate, as shown by simulations performed with the SIMTRA code. In the case of TiN, the relation  $\beta(\alpha)$  shows a saturation phenomenon for  $\alpha > 65^\circ$  when  $P$  varies from 0.3 to 0.5 Pa, and a shift of  $+10^\circ$  when  $T$  increases from  $25^\circ$  to  $500^\circ\text{C}$ . All of the films deposited at  $\alpha = 85^\circ$  exhibit a hydrophilic character.

The use of the MODENA code, based on a kinetic Monte Carlo model on a rigid lattice, and including deposition and diffusion events, makes it possible to qualitatively reproduce the trends observed experimentally, and highlights the preponderant role of the angular distribution of the particle flux on the tilt of the columns. DFT calculations are performed on ZrN and HfN systems to determine the energy landscape of (100) and (110) surfaces providing access to adsorption sites and diffusion barriers of metallic and nitrogen species, comparatively to TiN. These data show greater diffusivity on the (100) surface than on (110) one, and a different surface reactivity of nitrogen depending on the chemical and crystallographic nature of the system. The knowledge gained from these DFT calculations will subsequently improve the MODENA code by considering the specific energy barrier values for each studied system.

Keywords: metal nitrides; magnetron sputtering; GLAD; morphology; wettability; DFT; kinetic Monte Carlo.