Année 2010

THESE

Présentée à l'U.F.R. Sciences et Techniques de l'Université de Franche-Comté Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Franche-Comté

Spécialité : Sciences pour l'ingénieur

par

Aurélien BESNARD

Relations structure – conductivité électrique dans des films de chrome architecturés

Soutenue le 3 décembre 2010 devant la commission d'examen

Président :

Bruno DOMENICHINI, Professeur, Université de Bourgogne

Rapporteurs :

Abdou DJOUADI, Professeur, Université de Nantes

Philippe STEYER, Maître de Conférences HDR, INSA de Lyon

Examinateurs :

Alain BILLARD, Professeur, Université Technologique de Belfort-Montbéliard

Filipe VAZ, Associate Professor, Departamento de Fisica, Universidade do Minho Directeur de thèse :

Nicolas MARTIN, Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et des Microtechniques (ENSMM)

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Institut FEMTO-ST de Besançon dans le département MN2S. Il a pu être effectué grâce au soutien financier de la ville de Besançon.

Je remercie monsieur Abdou Djouadi, Professeur à l'Université de Nantes et monsieur Philippe Steyer, Maître de Conférences HDR à l'INSA de Lyon pour avoir accepté d'assumer le rôle de rapporteur. Je remercie également monsieur Alain Billard, Professeur à l'Université Technologique de Belfort-Montbéliard, monsieur Bruno Domenichini, Professeur à l'Université de Bourgogne et monsieur Filipe Vaz, Professeur associé à l'Université de Minho pour avoir accepté d'examiner ce travail en faisant partie du jury

Bien sur, j'adresse mes plus vifs remerciements à Nicolas Martin, Professeur des Universités à l'ENSMM pour son encadrement. Ses qualités humaines et ses compétences m'ont permis de travailler dans les meilleures conditions et m'ont donné une vision motivante et positive de la recherche scientifique. J'espère que de futures collaborations se mettront en place pour continuer cet enthousiasmant travail.

Je tiens à remercier Luc Carpentier, Maître de Conférences à l'Institut Universitaire Technologique de Besançon, pour le temps passé à développer Simul3D.

Je remercie particulièrement Christine Millot pour les nombreuses images MEB réalisées ainsi que Roland Salut de MIMENTO pour les substrats texturés.

Je tiens à évoquer le Laboratoire de Microanalyse des Surfaces de l'Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et des Microtechniques, aujourd'hui intégré au sein de FEMTO-ST. Dans ce laboratoire, au sein duquel j'ai effectué mon stage de master et la première année de ma thèse, j'ai rencontré des personnes sympathiques et agréables. Je remercie donc pour tous ces bons moments Jo, Oliv', Cédric, Kiki et sa chère et tendre Cristel, Setha, Pascal, µµ, Momo, Hamid, Philippe, Jan, Robert, Cécile ainsi que tous ceux que j'ai côtoyés dans les différents laboratoires de Besançon.

Je remercie enfin ma famille pour m'avoir apporté un soutien sans faille durant ces trois ans.

Tables des matières

Introduction générale	1
1. Elaboration d'une couche mince	3
1.1. Notions préliminaires	3
1.1.1. Approches de création	3
1.1.2. Le vide	4
1.1.3. Le plasma	5
1.2. Les dépôts physiques en phase vapeur	6
1.2.1. Création de vapeur	6
a) Éjection de matière	6
b) Evaporation	8
c) Pulvérisation cathodique	9
1.2.2. Transport de la vapeur	12
1.2.3. Croissance des couches.	15
a) Energie des germes de croissance	15
b) Modèles de structures	16
c) Energie des atomes et mobilité	17
1.3. Conclusion	20
Bibliographie du chapitre 1	21
2. Etat de l'art sur la technique GLAD	23
2.1. La technique GLAD	23
2.1.1. Principe général	23
2.1.2. Montages expérimentaux	26
a) Obtention des rotations α et φ	26
b) Collimateur	27
c) La méthode φ-sweep	27
2.2. Les architectures produites	28
2.2.1. 1D : colonnes inclinées	28
2.2.2. 2D : zigzags, S, variation de l'angle	29
2.2.3. 3D : spires à motifs particuliers (circulaires ou polygonales), variation périod	lique
de section	30
2.2.4. Texturation des substrats : technique complémentaire	31
2.3. Propriétés et applications des films GLAD	31
2.3.1. Propriétés structurales	31
a) Densité	31
b) Aspect de la surface	32
c) Cristallographie	32
2.3.2. Propriétés mécaniques	32
2.3.3. Propriétés optiques	32
a) Filtrage	33
b) Biréfringence	33
2.3.4. Propriétés de conduction	33
a) Conductivité électrique	33
b) Conductivité photonique	33
c) Photocatalytique	33
2.4. Conclusion	34

Bibliographie du chapitre 2	. 35
3. Simulation de la croissance des films	. 39
3.1. Définition des paramètres structuraux	. 39
3.1.1. Représentation d'un atome	. 39
3.1.2. Organisation cristallographique	. 40
3.1.3. Dimension et géométrie du monde	. 40
3.1.4. Surface initiale	. 41
a) Sites de nucléation	. 42
b) Topographie du substrat	. 42
3.2. Définition des paramètres de balistique	. 44
3.2.1. Sources	. 44
3.2.2. Transport	. 45
a) Trajectoire dans le monde	. 45
b) Dispersion durant le transport	. 45
3.2.3. Construction de l'architecture	. 47
3.3. Agrégation des particules	. 48
3.3.1. Processus de collage	. 49
a) Au contact du substrat	. 49
b) Au contact de la couche	. 52
3.3.2. Processus de diffusion	. 33
a) Diffusion simple	. 33
b) Diffusion inerropoils	. 54
3.4.1 Deprésentation graphique	. 55
a) Géométria dos vuos	. 55
a) Geolinettie des vues	. 33
c) Représentation tridimensionnelle	. 50
3 4 2 Représentation temporelle	. 57
3 4 3 Calculs	59
a) Paramètres de rugosité	59
b) Densités surfacique et volumique	61
3.5 Conclusion	65
Bibliographie du chapitre 3	. 66
A Conditions onérotoires et méthodes de correctérisation	60
4. Conditions operatories et methodes de caracterisation	. 09
4.1. Conditions et dispositifs expérimentaux	. 69
4.1.1. Préparation des substrats	. 69
4.1.2. Pulverisation par la methode GLAD	. 69
4.1.3. Parametres experimentaux	. /]
a) Films a structure inclinee	. /1
b) Films à structure animaláa	. 12 72
() Films a structure spiralee	. / 3
4.1.4. Limographie	. 74
4.2.1 Croissones sur substrat lisso	. 70
4.2.1. Cluissance sur substrat texturá	. 70 76
4.2.1. Cluissance sur substrait lexilie	. 70 76
4.3.1 Microscopie électronique à balavage MER	. 70 76
$4.3.2$ Microscopie à force atomique Δ FM	. 70 77
	. , ,

4.3.3. Caractérisation électrique	77
4.3.4. Analyses par diffraction des rayons X	79
4.3.5. Mesures de l'épaisseur par profilometrie	80
4.4. Conclusion	80
Bibliographie du chapitre 4	81
5. Etude des architectures produites	83
5.1. Colonnes inclinées	84
5.1.1. Etude des angles de colonnes β	85
5.1.2. Aspect de la surface	90
5.1.3. Dimensions des colonnes	91
5.1.4. Dimensions des cristallites	93
5.1.5. Densité des films	95
a) Modèle de densité par simulation	95
b) Approche par la RBS	96
c) Estimation par des observations extérieures	97
d) Modèle proposé	98
e) La mesure de résistivité électrique comme révélateur de la densité ?	100
5.1.6. Résistivité électrique	101
5.2. Zigzags	102
5.2.1. Angles des sections de Zigzag	103
5.2.2. Resistivite electrique	104
5.3. Spirales	105
5.3.2. Désistivité électrique	100
5.4. Croissonce sur substrat texturá	107
5.4.1 Caractérisation du réseau	109
5.4.2. Influence sur le dépôt	109
5.5 Conclusion	109
Bibliographie du chapitre 5	117
6 Propriétés de conduction électrique	117
6. Proprietes de conduction electrique	117
6.1. Modèles théoriques actuels	117
6.1.1. Generalites	117
a) Loi de Matthiessen	11/
b) Comportement en fonction de la temperature	118
c) Probleme de l'épaisseur des mins	110
a) Modèle de Eucles Sondheimer	119
a) Modèle de Cottey	119
c) Modèle de Lucas	122
d) Modèle de Namba	123
e) Modèle de Soffer	124
6.1.3 Dispersion due aux joints de grains	125
6.1.4 Modèle de Pichard	127
6.2. Le modèle proposé	127
6.2.1. Géométrie du modèle	127
6.2.2. Hypothèses sur la dispersion des électrons	128
6.2.3. Transmission de la quantité d'électrons	129
6.2.4. Libre parcours moyen des électrons	130

6.2.5. Conductivité	
6.3. Application du modèle à des échantillons expérimentaux	
6.3.1. Valeurs numériques du chrome massif	
a) Conductivité σ_0 et résistivité ρ_0	
b) Libre parcours moyen des électrons λ_0	
6.3.2. Cas des films de chrome sur sites aléatoires	
a) Dimensions des colonnes et des films	
b) Paramètres de rugosité	
c) Densité des films	
c) Confrontation modèle - mesure	
6.5. Conclusion	
6.6. Perspectives	
Bibliographie du chapitre 6	141
Conclusion générale et perspectives	

Introduction générale

Introduction générale

Depuis quelques décennies, les matériaux en couches minces connaissent un véritable engouement tant dans le domaine académique que dans le domaine industriel. L'immense gamme de propriétés qu'il est possible d'obtenir leur assure un avenir durable dans les technologies de pointe. D'ores et déjà, les couches minces sont présentes dans notre quotidien : films anti-reflets pour lunettes, couches réflectrices pour les phares des voitures, protection de surface, élaboration de composants électroniques, cellule photovoltaïques, décoration d'objets de luxe, etc.

Les propriétés des couches minces étant directement reliées à leur structure, la modification de celle-ci a toujours constitué un sujet de premier ordre. Multicouches, nanocomposites, variation de composition, contrôle de la cristallinité, sont autant de facteurs largement étudiés. Depuis la fin des années 90, la technique GLAD (GLancing Angle Deposition) propose une modification originale de la structuration des couches minces aux échelles micro- et nanométriques. L'idée de base consiste à tirer profit de la structure colonnaire des couches minces obtenue pour certaines conditions de pression et de température lors de la phase d'élaboration. En contrôlant la direction de croissance des colonnes, il devient alors possible de leur donner une architecture particulière. Structure à une dimension comme des colonnes inclinées, structure à deux dimensions comme des zigzags, ou structure à trois dimensions comme des spires où d'autres formes plus complexes, le nombre et les variétés d'architectures générés grâce à cette technique GLAD apparaissent comme quasi infinis. En combinant ces structures avec une texturation de substrat de type réseau de plots, une structuration dans le plan devient possible. Les films ainsi élaborés possèdent des caractéristiques anisotropes, et peuvent présenter de fortes symétries. Une autre des caractéristiques intéressantes de ces films est le contrôle de la densité. Les propriétés et les applications sont nombreuses :

- propriétés mécaniques (dureté, élasticité, frottement et usure),
- propriétés optiques (biréfringence, filtrage),
- propriétés de conduction (électrique, photonique, photocatalytique).

Ainsi, la technique GLAD connaît très récemment un engouement particulier et la majorité des travaux concernent des films élaborés par évaporation et bombardement ionique. Actuellement, très peu se sont focalisés sur les films GLAD produits par pulvérisation cathodique. Ainsi, les travaux reportés dans ce mémoire ont donc comme principale motivation de mieux comprendre les relations entre la structure et la conductivité électrique dans des films de chrome architecturés par cette technique GLAD.

Le premier chapitre de ce mémoire présente les procédés et mécanismes d'élaboration d'une couche mince. Les problématiques liées à l'éjection de matière, au transport de la phase vapeur et à la croissance du film sont exposées avec comme arrière pensée les répercussions que cela peut avoir sur la technique GLAD.

Le second chapitre porte sur la technique GLAD. Principe de bases, solutions techniques, types de structures obtenues et propriétés et applications des films sont abordés.

La simulation de la croissance de films par code Monte Carlo est l'objet du troisième chapitre. Les principales caractéristiques de ce logiciel développé en interne sont présentées.

Dans le chapitre quatre, les conditions d'élaborations des films expérimentaux et simulés sont présentées ainsi que les moyens de caractérisation utilisés.

Le chapitre cinq est dédié aux propriétés des films de chrome architecturés. Des structures inclinées, zigzags, spiralées et sur substrat texturé sont étudiées. L'accent est mis sur les relations entre cette structure et les propriétés de conduction électrique.

Dans le dernier chapitre, un modèle théorique est élaboré pour prédire le comportement de la résistivité électrique des films métalliques à structures colonnaires inclinées.

Chapitre 1.

Elaboration d'une couche mince

1. Elaboration d'une couche mince

Dans ce premier chapitre, une brève revue des mécanismes de croissance d'une couche mince et des moyens technologiques nécessaires est présentée. Quelques notions générales sont données dans une première partie. La seconde partie explique la création d'une couche mince par dépôt physique en phase vapeur organisé selon les trois mécanismes mis en jeu : création de vapeur, transport de la source au substrat, croissance sur le substrat.

1.1. Notions préliminaires

1.1.1. Approches de création

Il existe deux manières d'approcher la création d'objets particuliers. Ces deux approches ont un fonctionnement opposé et dans le domaine des microtechnologies, dépendent du matériel utilisé. Cependant, par les résultats spécifiques obtenus par chaque approche, elles sont couramment combinées. Ainsi, des structures complexes sont obtenues par des procédés maîtrisés. La figure 1.01 donne un exemple de ces deux manières de travailler : « montante » et « descendante ».



Figure 1.01 : exemple de construction par approche a) descendante : Moai de l'île de Pâques [musée du Louvres], b) ascendante : réplique de Moai avec des briques Lego©.

L'approche descendante ou « top-down », utilise le principe de l'enlèvement de matière. Le volume initial est travaillé pour aboutir à une forme ayant un volume final inférieur à celui de départ. L'électro-lithographie présentée au chapitre 4 est un exemple classique de cette approche dans le domaine scientifique à des dimensions micro- et nanométriques, tout comme le serait la fabrication d'une statue en pierre à une échelle métrique (Fig. 1.01 a).

L'approche ascendante ou « bottom-up » repose au contraire sur le principe de l'ajout de matière. Par un assemblage de briques élémentaires, des objets aux dimensions supérieures sont obtenus. Les techniques de dépôt sous vide utilisent cette approche, ainsi que la construction illustrée figure 1.01 b.

Au cours de cette thèse, l'utilisation conjointe de ces deux approches constituera une des stratégies mises en œuvre pour agir sur la structuration des couches minces.

1.1.2. Le vide

Par définition, le vide est une portion de l'espace où il n'y a aucune particule. Cependant, cette définition n'est jamais réalisée, puisque même dans l'espace intersidéral, on estime qu'il y a un atome par m³. Le vide désigne donc en pratique une portion de l'espace où la pression est inférieure à la pression atmosphérique. Dans les dispositifs expérimentaux utilisés dans ces travaux, le contrôle du vide et des espèces le constituant permet de maîtriser la composition et la croissance des matériaux élaborés. Pour cela, un important système de pompage est installé. La valeur de vide obtenue dépend de la puissance de pompage et des fuites inévitables de l'extérieur vers l'intérieur. La multiplication des composants connectés à l'enceinte, augmente le risque de fuite, et les molécules d'hydrogène de l'air de part leur petite taille passent par perméation à travers tous les matériaux. Pour travailler à une pression donnée, des gaz neutres ou réactifs sont injectés. La pression dans l'enceinte est donc la mesure instantanée de l'équilibre des flux d'entrée et de sortie des particules. Cependant expérimentalement, l'approximation entre un flux de matière et une pression statique est licite.

Les correspondances entre les différentes unités les plus utilisées sont :

$$760 \text{ Torr} = 1,01325 \ 10^5 \text{ Pa} = 1,01325 \text{ bar} \tag{1.01}$$

Dans la pratique, le vide est divisé en trois classes (Tableau 1.02).

Classe	Pression	Utilisation en dépôt sous vide
Vide primaire	Pression atmosphérique - 10 ⁻³ mbar	Pression de travail
Vide secondaire	$10^{-3} - 10^{-8}$ mbar	Pression de travail -Vide résiduel
Ultravide	Inférieure à 10 ⁻⁸ mbar	Vide résiduel

Tableau 1.02 : différentes classes de vide et leur domaine d'application dans les dépôts.

Les pressions de travail utilisées lors des dépôts sous vide de ces travaux sont de l'ordre du Pascal ou du dixième de Pascal (0,1 Pa = 10^{-3} mbar) et se situent donc à la limite du vide primaire et secondaire.

1.1.3. Le plasma

Un plasma est un mélange électroniquement neutre de différentes espèces : atomes, électrons, ions, photons. Il est considéré comme étant le quatrième état de la matière et on estime que 99 % de l'univers se rencontre sous cette forme, même si sur terre les conditions d'apparition des plasmas ne sont pas rencontrées naturellement. Les plasmas sont classés en prenant en compte leur température et leur densité électronique (Fig. 1.03).



Figure 1.03 : classification des plasmas en fonction de la température et de la densité électronique.

Avec une configuration présentant une forte concentration électronique (> 10^{20} cm⁻³) et des températures faibles (< 10^5 K), la matière prend les formes courantes sur terre (gaz, liquide et solide)

Les plasmas sont séparés en deux grandes catégories :

 les plasmas froids, où l'énergie des électrons est très supérieures à celles des ions, et sont donc les seuls à êtres réactifs. En laboratoire, ce type de plasma est le plus étudié et le mieux maîtrisé. - les plasmas chauds, où les ions comme les électrons sont réactifs et ont une forte énergie. Ce sont les plasmas que l'on retrouve dans le cœur des étoiles et dans les réacteurs de fusion thermonucléaire.

Les caractéristiques du plasma vont avoir une grande influence sur les propriétés des films obtenus par dépôt sous vide. Les espèces gazeuses contenues dans le plasma peuvent réagir avec les matériaux pulvérisés (par exemple pour la formation d'oxyde [PAT05], de nitrure [PUL07, SPR96], de carbure [EVA07], ou tout autre composé [MAR01, SEE05]). L'énergie et le moment des ions du plasma vont aussi avoir une influence sur la structure cristalline, ainsi que sur les propriétés intrinsèques (dureté, densité, etc.) de la couche [GLE99].

1.2. Les dépôts physiques en phase vapeur

Les techniques de dépôts physiques en phase vapeur, regroupées sous l'acronyme PVD, en anglais Physical Vapour Deposition, permettent de travailler sous pression réduite. Cela a le double avantage de contrôler la composition de l'atmosphère et d'augmenter la directivité du flux d'atomes. La particularité de ces techniques est que la vapeur du matériau est obtenue par des procédés physiques comme la pulvérisation et l'évaporation.

Quel que soit le moyen utilisé, le principe général est toujours le même et peut être décomposé en trois étapes :

- la vaporisation des espèces à déposer,
- le transport de ces espèces dans une atmosphère résiduelle ou réactive,
- la condensation de ces espèces sur le substrat et la croissance de la couche.

1.2.1. Création de vapeur

a) Éjection de matière

Les différentes techniques de création de vapeur, de part leur fonctionnement et leur géométrie induisent une répartition angulaire du flux d'atomes éjectés. La répartition angulaire du flux d'atomes arrivant sur le substrat ayant un impact sur le type de structure obtenue pour la couche mince [BIL93], il est nécessaire de connaître la répartition angulaire à l'origine. Dans le cas d'une pulvérisation sous l'effet de l'impact d'ions, l'angle d'éjection des atomes est intimement lié à l'angle d'incidence des ions (Fig. 1.04).



Figure 1.04 : répartition angulaire du chrome bombardé par des ions H^+ de 1 keV d'incidence de 60° [YAM90].

Les ions H^+ viennent percuter la surface de la cible de chrome avec un angle de 60° par rapport à la normale au substrat. L'angle d'éjection majoritaire est de 49°, mais une forte proportion des atomes a des angles compris entre 0 et 65°. La proportion d'atomes ayant des angles supérieurs à 65° et inférieurs à 0° chute rapidement. Ainsi, pour un seul angle d'incidence, on est en présence d'une répartition angulaire des atomes éjectés.

En fonction du type de système utilisé, la répartition angulaire des ions sera plus ou moins étendue. Dans le cas de la pulvérisation par plasma elle sera très étalée, alors qu'avec un canon à ions, l'angle sera globalement constant. De plus avec l'usure progressive de la cible, la normale du substrat va varier localement en cours de dépôt. La répartition angulaire des ions va s'étaler et également celle de l'angle d'éjection des atomes. Pour finir, ni le substrat, ni la source ne sont ponctuels. Uniquement avec des considérations géométriques sur les différents angles reliant un point de la source au substrat, une répartition peut être déterminée. L'énergie des ions (par pulvérisation cathodique) va agir sur la loi de répartition des atomes éjectés (Fig. 1.05).



Figure 1.05 : répartition angulaire du zirconium bombardé par des ions Ar⁺ de différentes énergies [MAH06a].

Dans cette figure basée sur des mesures et des simulations, on peut constater une variation de la répartition angulaire des atomes éjectés en fonction de l'énergie des ions. Le contrôle de l'énergie des espèces est donc un des points importants pour maîtriser la distribution angulaire du flux de matière éjectée.

Cependant, l'angle d'incidence des particules sur le substrat dépend aussi très fortement du transport. Il faut donc prendre en compte un effet global d'éjection et de transport pour appréhender la répartition angulaire des atomes (cf. 1.2.2).

b) Evaporation

Cette technique consiste à faire passer les matériaux de l'état solide à l'état gazeux par évaporation thermique. De nombreuses techniques sont pour cela disponibles.

- Le matériau à déposer est mis directement en contact avec un autre matériau (W, Ta ou Mo) chauffé par effet joule, ou isolé par une céramique.

- Par induction. Ce système utilise un creuset placé dans une bobine parcourue par un courant électrique à très haute fréquence. Le champ magnétique ainsi produit, induit un courant électrique sur le matériau placé dans le creuset et provoque l'échauffement et l'évaporation.

- Par bombardement électronique. Un canon à électrons émet un faisceau qui est dirigé sur le matériau à déposer grâce à un champ magnétique. Le creuset étant refroidi, seul le matériau est chauffé, éliminant ainsi le risque d'apparition d'un eutectique. De plus, en balayant la surface du matériau, et en contrôlant la puissance du canon, il est possible d'obtenir des vitesses de dépôt élevées (de l'ordre du μ m·min⁻¹).

- Par arc électrique ou faisceau laser. Ce système utilise l'énergie du spot de l'arc ou du laser se déplaçant sur la surface du matériau pour provoquer l'évaporation. La présence de gouttelettes de matériau va perturber la croissance de la couche.

Un des avantages de l'évaporation, réside dans la possibilité de travailler à pression très basse jusqu'à 10⁻³ Pa (10⁻⁵ mbar) [FUJ88]. Les couches ainsi obtenues ont une grande pureté mais sont assez poreuses et possèdent une faible adhérence sur le substrat. Notons que la méthode GLAD (GLancing Angle Deposition [ROB97]) présentée dans le chapitre suivant est majoritairement développée par évaporation.

c) Pulvérisation cathodique

La pulvérisation repose sur le principe de l'éjection de matière. Cette technique consiste à obtenir de la vapeur sous l'effet du choc entre des ions et le matériau à déposer. Si les ions sont suffisamment énergétiques, des atomes sont arrachés et propulsés dans l'enceinte (Fig. 1.06). Le matériau de la cible en phase solide à l'origine passe instantanément en phase gazeuse par un procédé purement mécanique. Le nuage de matière ainsi crée se déplace dans l'enceinte jusqu'à atteindre une surface où il peut se condenser (parois, éléments de l'enceinte et substrat).



Figure 1.06 : collisions entre un ion argon et la surface à pulvériser provoquant l'éjection d'un atome.

Deux types de sources ioniques peuvent être utilisées : le plasma, produisant un nuage d'ions, et le canon à ions, émettant un faisceau d'ions.

En pulvérisation cathodique, le plasma est crée par une décharge électrique dans une pression partielle d'argon, gaz neutre chimiquement, qui ne va pas réagir avec les matériaux pulvérisés. Les ions positifs d'argon Ar^+ du plasma sont attirés par la cible qui est polarisée négativement (Fig. 1.07).



Figure 1.07 : schéma de principe du système de pulvérisation diode DC et de l'effet magnétron.

Pour améliorer la vitesse de dépôt, un dispositif, appelé « effet magnétron », est mis en place. Cela consiste à ajouter au champ électrique entre les deux électrodes, un champ magnétique intense (de l'ordre de la centaine de Gauss) crée par des aimants permanents. Les électrons viennent s'enrouler autour des lignes de champ, ce qui a pour conséquence d'augmenter considérablement la densité électronique à proximité de la surface de la cible.

La densité d'atomes d'argon ionisés et enfin la densité d'atomes de la cible pulvérisés sont par conséquent aussi augmentées. La vitesse de dépôt peut être multipliée jusqu'à cinquante fois grâce à ce procédé. Malheureusement, l'usure de la cible n'est pas homogène puisqu'elle suit les lignes de champs du magnétron. On constate donc une usure très faible au centre et sur les bords de la cible alors que le long de l'anneau intérieur, elle sera fortement usée (Fig. 1.08).



Figure 1.08 : profil d'une cible circulaire de chrome (diamètre 50 mm) par topographie mécanique. Les zones d'usure maximale sont dues à l'effet magnétron.

Ainsi, on considère que seulement 30 % de la cible sont déposés avant qu'elle ne soit inutilisable [SWA88, FAN93]. De nouvelles techniques, utilisant un aimant rotatif décentré comme magnétron, permettent d'homogénéiser l'usure et d'augmenter ainsi le rendement des cibles [ISE08].

La deuxième technique d'obtention de vapeur utilise un faisceau d'ions bombardant la surface de la cible (Fig. 1.09).



Figure 1.09 : schéma de principe du système de pulvérisation par faisceau d'ions.

Sous le choc, des atomes de la cible sont éjectés [SCH05]. L'un des avantages de ce système est de pouvoir travailler à une pression beaucoup plus faible que pour la pulvérisation cathodique et de contrôler l'énergie des ions. Pour cela, c'est une alternative intéressante à l'évaporation pour la technique GLAD [PAT08].

1.2.2. Transport de la vapeur

Le transport d'une particule gazeuse, dépend de plusieurs paramètres dont font parties la vitesse et le libre parcours moyen λ (distance moyenne parcourue par un atome entre deux collisions). Sa formulation exacte dépend du nombre de particules dans le volume considéré et du diamètre des particules (1.02). Il dépend aussi de l'énergie des atomes [ROB79].

$$\lambda = \frac{1}{\pi d^2 n} \tag{1.02}$$

Avec $\lambda =$ libre parcours moyen (m),

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

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

Une formule simplifiée est couramment utilisée en dépôt sous vide pour une température de 25°C (1.03) [MAH00].

$$\lambda = \frac{6,65 \cdot 10^{-1}}{P}$$
(1.03)

Avec $\lambda =$ libre parcours moyen (cm),

P = pression de travail (Pa).

Le libre parcours moyen λ décrit le transport des atomes dans les conditions de pression de l'enceinte, sans tenir compte des éléments cible et substrat. Cependant, il faut utiliser un critère représentatif des conditions de pression et de la géométrie caractéristique de l'enceinte. Ce critère est le nombre moyen de chocs reçus par un atome lors de son trajet cible-substrat. Cette valeur « n_c», sans dimension, est calculée comme étant la partie entière du rapport de la distance cible-substrat et du libre parcours moyen (1.04). Il dépend donc bien des paramètres géométriques relatifs à chaque système et des paramètres de dépôt.

$$n_{c} = \left[\frac{d_{c-s}}{\lambda}\right]$$
(1.04)

avec
$$d_{c-s} = \text{distance cible-substrat (cm),}$$

$$\lambda = \text{libre parcours moyen (cm).}$$

Avec un libre parcours moyen supérieur aux dimensions de l'enceinte, les particules auront une trajectoire rectiligne directe entre la cible et le substrat et donc prévisible. Le nombre de chocs est égal a zéro. Inversement, un libre parcours moyen faible par rapport aux dimensions de l'enceinte correspond à un nombre élevé de chocs et conduit à un déplacement erratique de l'atome (Fig. 1.10).



Figure 1.10 : libre parcours moyen inversement proportionnel à la pression et nombre moyen de chocs correspondant.

Ainsi, en choisissant une pression de travail adaptée à la distance cible-substrat, le nombre de chocs peut être réduit voire supprimé. Cela permet de mieux appréhender la direction des particules de matière arrivant sur le substrat et donc de prévoir et contrôler la croissance d'architectures particulières (voir Chap. 2). Dans le cas où le premier choc subi par une

particule est celui avec le substrat, la répartition angulaire ne dépend plus que de l'éjection de matière.

D'une manière générale, la répartition angulaire des atomes atteignant le substrat est toujours centrée sur la normale de la cible. Cependant, avec la dispersion due aux chocs pendant le transport, elle est étalée et conduit à une pseudo-équiprobabilité des angles (Fig. 1.11).



Figure 1.11 : répartition angulaire au centre d'un wafer de silicium [COO99].

Dans la pratique, une loi dite « cosinus » est utilisée, même si de récentes études basées sur de la simulation Monte Carlo suggèrent un comportement plutôt en forme de « cœur », dérivée de la loi cosinus (Fig. 1.12).



Figure 1.12 : lois de répartition angulaire des atomes arrivant sur le substrat pour le cuivre, l'aluminium et le titane [AEK01].

La figure 1.12 présente les lois cosinus calculées par le code de calcul SRIM [ZIE08] et les lois obtenues par la simulation correspondant aux mesures effectuées.

La loi de répartition générale suit une forme polynomiale (1.05).

$$f(\xi) = \sum_{i=0}^{5} c_i \xi^i \qquad avec \,\xi = \cos(\theta) \tag{1.05}$$

Avec $\theta = l'$ angle d'éjection des atomes par rapport à la normale (°), c_i = coefficients du polynôme définis pour chaque matériau.

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

1.2.3. Croissance des couches.

Les atomes, lorsqu'ils atteignent la surface, vont s'agglomérer pour former des germes de croissance. C'est à partir de ces germes que se forme la structure des couches.

a) Energie des germes de croissance

L'énergie du germe possède deux principales contributions : l'énergie de volume et l'énergie de surface. L'énergie de surface est positive et augmente en fonction de la taille du germe, alors que l'énergie de volume est négative et diminue avec la taille du germe. Pour continuer à croître, le germe tend à minimiser son énergie. De ce fait, il doit dépasser une taille critique à partir de laquelle la contribution volumique est plus importante que la contribution surfacique (Fig. 1.13).



Figure 1.13 : énergie du germe en fonction des énergies de volume et de surface.

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

De cette approche, on peut déterminer le mode de croissance du film.

- Croissance par îlots (modèle Volmer – Weber). Les atomes se déplacent sur le substrat jusqu'à rencontrer un autre atome ou groupes d'atomes. Ces îlots grandissent dans toutes les directions, puis quand l'étalement horizontal n'est plus possible, la direction verticale devient prépondérante. On assiste alors à la formation de colonnes.

- Croissance couche par couche (modèle Frank - van der Merwe). Les atomes ont une très grande mobilité et les interactions entre les atomes du substrat et ceux du dépôt sont supérieures à celles entre les atomes du dépôt entre eux. De ce fait, la croissance se fait par monocouche atomique.

- Croissance par îlots sur une monocouche (modèle Stranski – Krastanov). Une première monocouche se forme puis la croissance sous forme d'îlots prend la direction.

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

b) Modèles de structures

Deux modèles prédisant la structure des films sont couramment utilisés en raison des paramètres expérimentaux simples qu'ils font intervenir. Le modèle de Movchan et Demchishin [MOV69] a été proposé à l'origine pour l'évaporation alors que celui de Thornton concerne plus particulièrement la pulvérisation [THO74]. Cependant, les mécanismes de croissance étant les mêmes quelle que soit la technique de dépôt choisie, les similitudes sont fortes. Dans les deux cas, les matériaux concernés sont cristallisés puisqu'avec un matériau amorphe, aucune structure n'est visible. Les paramètres extérieurs considérés sont ici la pression de travail et la température du substrat. Dans ces modèles, en fonction du couple pression/température, différentes structures, allant de gros grains à de fines colonnes, peuvent donc être obtenues (Fig. 1.14).



Figure 1.14 : structure interne des couches en fonction de la température et de la pression d'argon d'après les modèles de a) Movchan et Demchishin [MOV01], b) Thornton [THO01].

Dans ce modèle, la zone 1 correspond à une structure colonnaire fine. La zone T est une zone de transition où la croissance est fortement soumise à une compétition de croissance entre grains. La zone 2 est formée de colonnes épaisses alors que la troisième zone est constituée de gros grains équiaxes.

D'autres équipes ont travaillé sur ces zones structurales pour les affiner [BAR98, MES84]. On notera particulièrement les travaux d'Anders qui modifie le diagramme de Thornton en remplaçant le rapport T/Tm par la température T* et la pression par l'énergie E* [AND10]. T* prend en compte le rapport précédent et la déviation de la température due à l'énergie potentielle des atomes arrivant sur la surface. E* est une énergie normalisée décrivant les mouvements des atomes et le chauffage, due à l'énergie cinétique du flux. Un axe z est ajouté représentant t*, la variation d'épaisseur de la couche sous l'influence de la densification de la couche.

L'énergie des atomes est donc un paramètre primordial pour la structure de la couche. Mais encore une fois ces modèles prédisent la structure finale mais non les mécanismes.

c) Énergie des atomes et mobilité

L'énergie des atomes et leur angle d'incidence sur la surface déterminent les processus de diffusion : taux de diffusion (1.06) et distance de diffusion (1.07) [MAH09].

$$\ln(D) \approx \left(\frac{-E_b}{kT}\right) \approx \left(\frac{-1}{E_{tot}}\right)$$
(1.06)

Avec D = taux de diffusion,

 $E_b = énergie (eV),$

 $k = constante de Boltzmann (1,38 10^{-23} J.K^{-1}),$

T = température (K),

 E_{tot} = énergie totale reçue par le film (eV).

$$L = \sqrt{D \cdot t} \approx \sqrt{\frac{D}{\theta}} \approx \sqrt{\frac{e^{\frac{-1}{E_{tot}}}}{\theta}}$$
(1.07)

Avec L = distance de diffusion (m),

 θ = angle des atomes métalliques (°).

La manière dont vont diffuser les atomes sur la surface est en lien direct avec la microstructure (Fig. 1.15).



Zone Ia

- pas de mobilité.
- ombrage.
- collage sans diffusion.
- structure colonnaire poreuse.
- pseudo-amorphe.
- pas d'orientation préférentielle.



Zone Ib

- pas de mobilité.
- ombrage.
- bombardement énergétique.
- rupture de la structure sous les impacts.
- structure colonnaire séparée par des joints de grains.
- pseudo-amorphe.
- pas d'orientation préférentielle.





Zone Ic

- diffusion de surface.
- ombrage.
- pas de diffusion entre les grains.
- structure colonnaire à facettes.
- polycristallin.
- pas d'orientation préférentielle.

Zone T

- diffusion de surface illimitée.
- croissance cristallisée.
- structure colonnaire à facettes.
- polycristallin.
- orientation préférentielle : direction de croissance la plus rapide.
- la structure change en fonction de l'épaisseur de la couche.

Zone II

- diffusion de surface illimitée.
- croissance cristallisée.
- recristallisation.
- pas d'ombrage.
- collage sans diffusion.
- structure colonnaire épaisse.
- polycristallin.
- orientation préférentielle : énergie de surface la plus faible.
- la structure est homogène dans
- l'épaisseur de la couche.





On retrouve avec plus de détails les zones déterminées par Thornton. De plus, on constate une densification de la structure avec l'augmentation de l'énergie des atomes. Ce modèle développé en combinant de la simulation et des mesures expérimentales, est une bonne illustration de la structure des couches et des mécanismes y conduisant.

1.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons d'abord abordé quelques notions générales sur les approches de création d'objets montantes et descendantes, sur le vide et sur les plasmas. Puis, dans une seconde partie, nous avons décrit les trois étapes d'obtention d'une couche mince par dépôt sous vide. La première étape est la création de vapeur du matériau à déposer. Apres avoir évoqué la problématique liée à l'éjection de matière avec notamment la répartition angulaire des atomes dans le flux, les différents procédés utilisés classiquement ont été succinctement décrits. La deuxième étape concerne le transport de la vapeur dans l'atmosphère de l'enceinte jusqu'au substrat. Lors de ce transport, la répartition angulaire due à l'éjection est modifiée par les collisions entre les atomes. La répartition angulaire des atomes sur le substrat est donc estimée. La croissance de la couche est la troisième étape. Après avoir vu les différents modes de croissance contrôlée par l'énergie des germes, quelques modèles structuraux ont été abordés. Le premier type de modèle est basé sur une description de la structure finale de la couche en fonction des paramètres de dépôt (pression, température). Ce modèle peut être amélioré en prenant en compte l'énergie des atomes. Le troisième modèle donne une explication des mécanismes de croissance liés aux conditions de dépôt pour aboutir aux différentes zones structurales.

Ainsi, conscients des phénomènes et mécanismes se produisant lors d'un dépôt, nous pouvons nous pencher sur une technique particulière permettant d'architecturer la structure des films : la technique GLAD.

Bibliographie du chapitre 1

[AEK01] K. Van Aeken, S. Mahieu, D. Depla, J. Phys. D: Appl. Phys., 41 (2008) 205307.

[AND10] A. Anders, Thin Solid Films, 518 (2010) 4087.

[BAR98] P. B. Barna, M. Adamik, Thin Solid Films, 317 (1998) 27.

[BILL93] A. Billard, C. Frantz, Surf. Coat. Technol., 59 (1993) 41.

[COO99] J. Cook, Thin Solid Films, 338 (1999) 81.

[EVA07] R. D. Evans, G. L. Doll, W. J. Meng, F. Mei, J. T. Glass, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 5403.

[FAN93] Q.-H. Fan, H.-Y. Chen, Thin Solid Films, 229 (1993) 145.

[FUJ88] H. Fujiwara, K. Hara, M. Kamiya, T. Hashimoto, K. Okamoto, *Thin Solid Films*, 163 (1988) 387.

[GLE99] A. D. Glew, R. Saha, J. S. Kim, M. A. Cappelli, Surf. Coat. Technol., 114 (1999) 224.

[ISE08] T. Iseki, H. Maeda, T. Itoh, Vacuum, 82 (2008) 1162.

[MAH00] J. E. Mahan, Wiley-Interscience, New York, ISBN 0-471-33001-9 (2000).

[MAH06a] S. Mahieu, G. Buyle, D. Depla, S. Heirweigh, P. Ghekiere, R. De Gryse, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 243 (2006) 313.

[MAH06b] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse, *Thin Solid Films*, 515 (2006) 1229.

[MAH09] S. Mahieu, D. Depla, J. Phys. D. Appl. Phys., 42 (2009) 053002.

[MAR01] N. Martin, R. Sanjinés, J. Takadoum, F. Lévy, Surf. Coat. Technol., 142 (2001) 615.

[MES84] R. Messier, A. P. Giri, R. A. Roy, J. Vac. Sci. Technol. A, 2 (1984) 500.

[MOV69] B. A. Movchan, A. V. Demchishin, Fiz. Metal. Metalloved., 28 (1969) 653.

[PAT05] M. Patel, K. Kim, M. Ivill, J.D. Budai, D.P. Norton, Thin Solid Films, 468 (2005) 1.

[PAT08] C. Patzig, T. Karabacak, B. Fuhrmann, B. Raushenbach, J. Appl. Phys., 104 (2008) 094318.

[PUL07] S. R. Pulugurtha, D.G. Bhat, M. H. Gordon, J. Shultz, *Surf. Coat. Technol.*, 202 (2007) 755.

[ROB79] R.S. Robinson, J. Vac. Sci. Technol. A, 16 (1979) 185.

[ROB97] K. Robbie, M. J. Brett, J. Vac. Sci. Technol. A, 15 (1997) 1460.

[SCH05] E. Schubert, T. Höche, F. Frost, B. Raushenbach, Appl. Phys. A, 81 (2005) 481.

[SEE05] S. Seeger, R. Mientus, J. Röhrich, E. Strub, W. Bohne, K. Ellmer, Surf. Coat. Technol., 200 (2005) 218.

[SPR96] W. D. Sproul, Surf. Coat. Technol., 86 (1996) 170.

[SWA88] S. Swann, Vacuum, 38 (1988) 791.

[THO74] J. A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol., 11 (1974) 666.

[YAM90] Y. Yamamura, T. Takiguchi, H. Tawara, *RESEARCH REPORT NIFS-DATA Series*, Nagoya, ISSN 09156364, (1990).

[ZIE08] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, M. D. Ziegler, *SRIM – The Stopping and Range of ions in Matter.*, SRIM Co., ISBN 069654207-1-X (2008).

Chapitre 2.

Etat de l'art sur la technique GLAD
2. Etat de l'art sur la technique GLAD

2.1. La technique GLAD

La découverte par Grove en 1852 [GRO52] du principe de la pulvérisation sous vide et de l'obtention par ce moyen d'une couche mince, a ouvert la voie à l'étude de ces nouveaux matériaux aux dimensions microscopiques. Mais ce n'est que près d'un siècle plus tard que ses travaux ont pris une ampleur considérable. Dès 1959, Young et Kowal [YOU59] (anisotropie optique de films à structure hélicoïdale) et Smith [SMI59] (lien entre orientation de films de permalloy et propriétés magnétiques) montrent l'intérêt que présente l'architecture des films. Depuis les premières études expérimentales sur l'évaporation [MOV69] jusqu'aux plus récentes englobant la variété des techniques de dépôt [AND10], la grande majorité des travaux concernent le lien entre les conditions opératoires et les microstructures obtenues sous incidence normale. Malgré tout, les travaux portant sur l'étude de l'influence de l'angle d'incidence du flux sur la microstructure restent présents dans la littérature scientifique [NIE66, LEA78, FUJ88, TAI93]. Il faut attendre 1997, avec les travaux de Robbie et Brett [ROB97] pour que naisse le terme de GLAD (GLancing Angle Deposition), et que l'élaboration de films sous incidence oblique et sur substrat fixe ou mobile prenne toute son ampleur. Depuis quelques années, l'intérêt des milieux académiques et industriels pour ces films aux propriétés originales n'a été que croissant.

Dans un premier temps, le principe général de la technique GLAD sera décrit ainsi que quelques solutions expérimentales. Puis, les types de structurations possibles seront exposés. Enfin, les diverses applications des films architecturés seront présentées.

2.1.1. Principe général

La technique GLAD repose sur le contrôle de la position relative entre la source de vapeur et le substrat dans la configuration où le flux de vapeur incident est directif. Lorsque les atomes atteignent le substrat, ils s'agglomèrent pour former des germes de croissance selon les processus présentés précédemment. Cependant, avec l'augmentation de la taille de ces germes, un autre processus domine : le phénomène d'ombrage à l'échelle atomique (Fig. 2.01).



Figure 2.01 : phénomène d'ombrage avec compétition de croissance des colonnes sous un flux de vapeur incident.

Le flux de vapeur incident est intercepté par les aspérités et crée des zones exemptes de particules. Dans le cas d'une croissance colonnaire, on assiste à une compétition entre les structures aux premiers stades du dépôt. Un certain nombre de colonnes ne reçoivent plus d'atomes et leur croissance s'arrête. Une des conséquences majeures de l'effet d'ombrage est la diminution de la densité des films.

Par convention, la normale au substrat est prise comme référence pour la mesure des angles. Expérimentalement, on trouve de nombreuses configurations (géométrie des réacteurs et des substrats, nombre de sources de vapeur) où la normale des surfaces n'est pas parallèle à la direction principale du flux de vapeur (Fig. 2.02).



Figure 2.02 : configurations géométriques impliquant des normales aux surfaces non parallèles aux normales aux sources.

Ces configurations inévitables et incontrôlables peuvent apparaître comme un paramètre perturbateur pour certains travaux. Avec la technique GLAD, on va chercher à provoquer et contrôler les différentes orientations du substrat par rapport au flux incident, et par conséquent à architecturer les couches minces et obtenir de nouvelles propriétés.

Le système général de la technique GLAD repose sur l'orientation dans l'espace du substrat alors que la source reste fixe. Le centre du substrat est généralement aligné avec le centre de la source ce qui permet de contrôler facilement l'orientation. Deux rotations sont possibles (Fig. 2.03).



Figure 2.03 : schéma de principe de la technique GLAD.

La rotation α dans le plan de la normale, peut prendre des valeurs comprises entre -90 et 90°. Elle correspond en première approximation, à l'angle d'incidence des atomes. Le substrat possède aussi une rotation φ autour de son axe normal. Cette rotation prend des valeurs comprises entre 0 à 360° dans les deux sens de rotation (horaire et trigonométrique). Elle correspond à l'angle azimutal qui, s'il ne modifie pas directement la position du substrat par rapport à la source, permet de contrôler l'aspect tridimensionnel des architectures.

L'effet d'ombrage, la diffusion de surface, ainsi que la répartition angulaire des atomes dans le flux conduit les colonnes à croître selon un angle β par rapport à la normale du substrat différent de l'angle α d'incidence. Nieuwenhuizhen et Haanstra [NIE66] établiront une règle empirique reliant ces deux angles, connue sous le nom de « règle des tangentes » (2.01).

$$\tan(\beta) = \frac{\tan(\alpha)}{2} \tag{2.01}$$

Cependant, cette première règle n'est validée par l'expérience que pour des angles d'incidence α inférieurs à 50-60° [BES10]. Par la suite, à partir de considérations géométriques bidimensionnelles, Tait et al. [TAI93] proposent une loi plus pertinente (2.02).

$$\beta = \alpha - \sin^{-1}(\frac{1 - \cos(\alpha)}{2})$$
(2.02)

De nombreux paramètres expérimentaux conduisent à des désaccords avec ces relations. La pression de travail, la contamination de surface, la diffusion des adatomes, la vitesse de dépôt, la température, la nature des matériaux ou encore la polarisation du substrat en cours de dépôt sont autant de facteurs agissant sur la structure de la couche. Cette liste non exhaustive est une illustration de la complexité du problème de la prédiction des angles d'inclinaison des colonnes. La connaissance des paramètres les plus influents, ainsi que la réalisation d'une série d'échantillons tests, permettent dans la pratique d'avoir une bonne appréciation des angles obtenus et donc des relations entre α et β pour les conditions opératoires données.

2.1.2. Montages expérimentaux

a) Obtention des rotations α et ϕ

Différentes méthodes existent pour obtenir et contrôler les rotations α et φ .

Pour la rotation φ , un mécanisme manuel ou motorisé fixé sur le substrat permet d'atteindre toute la gamme [0, 360°].

Pour l'angle α , plusieurs solutions sont possibles :

- une orientation manuelle ou motorisée du substrat sur la gamme angulaire $[0, 90^{\circ}]$ voire [-90, 90°] (Fig. 2.04 a),

- un déplacement en z du substrat. L'angle entre la normale du substrat et la normale de la source est ainsi modifié. Cette méthode nécessite plusieurs sources pour couvrir toute la gamme angulaire, et encore seules certaines plages angulaires seront accessibles (Fig. 2.04 b).



Figure 2.04 : montages pour contrôler l'angle d'incidence α : a) avec rotation du substrat, b) avec translation verticale du substrat.

L'angle α peut aussi être obtenu avec des porte-substrats ayant des angles fixes. Cela permet d'obtenir avec les mêmes conditions opératoires, des échantillons avec différents angles d'incidence.

b) Collimateur

Pour améliorer le contrôle de la distribution angulaire du flux de particules incidentes, un collimateur peut être placé aux abords du substrat [DIC01]. Son rôle sera de filtrer le flux de particules incidentes, en interceptant celles dont l'angle d'incidence α est trop élevé ou trop faible (Fig. 2.05)



Figure 2.05 : Collimateur filtrant le flux de vapeur incident.

Le collimateur se présente souvent sous la forme d'une grille type nid d'abeilles. L'ouverture et la longueur du collimateur, associé à la distance cible-substrat déterminent la variation d'angle permise autour de la consigne.

c) La méthode φ-sweep

Cette technique consiste à imposer une rotation en φ continue mais séquencée. La répartition de vitesse sur un cycle va être variable (Fig. 2.06).



Figure 2.06 : φ -sweep : a) variation de la vitesse dans deux portions d'arc de longueur variable, b) aller-retour dans un secteur à vitesse constante.

- Sur 360°, deux vitesses de rotation sont imposées dans le même sens. Les valeurs des arcs et des vitesses sont contrôlées à volonté puis le cycle recommence.

- Sur une portion de rotation, de rapides allers-retours sont effectués.

Dans le premier cas de φ -sweep, la rotation autour de la normale est continue et séparée en deux parties avec des vitesses différentes. Avec une rotation constante et rapide, la composante tangentielle d'apport de particules s'annule et il ne reste que la composante normale. Dans ce cas, on obtient des colonnes verticales ayant une section plus homogène sur l'épaisseur et dans le plan. Avec l'introduction de deux zones à vitesses différentes, on crée une anisotropie et de ce fait, des colonnes inclinées. L'angle β d'inclinaison des colonnes sera contrôlé par les vitesses et les arcs [KEN04, YE02, ZHA03]. Comme l'apport d'atomes est circulaire, la section est aussi beaucoup plus homogène que dans le cas statique. Dans le deuxième cas, une oscillation de φ autour d'un point d'équilibre est réalisée. En fonction de la vitesse et de l'amplitude, l'angle des colonnes sera modifié [GIS06].

2.2. Les architectures produites

La mobilité du substrat par rapport à la source ainsi que les nombreux procédés disponibles permettent de réaliser une quantité d'architectures presque infinie. Par commodité, elles sont classées selon trois types :

- 1D : structure monodimensionnelle,
- 2D : structure bidimensionnelle,
- 3D : structure tridimensionnelle.

2.2.1. 1D : colonnes inclinées

Ces structures sont les plus simples et les plus commodes à obtenir. Tous les films ayant une structure colonnaire avec un angle non nul par rapport à la normale rentrent dans cette catégorie (Fig. 2.07).



Figure 2.07 : structures 1D : colonnes inclinées.

La première manière d'obtenir ce genre de structure est statique et consiste à maintenir un angle constant entre un substrat et une source fixe. L'effet d'ombrage se produit dans une seule direction ce qui provoque un accroissement de la taille des colonnes dans la direction perpendiculaire au flux de particules. La deuxième méthode est dynamique. Elle utilise la technique du φ -sweep présentée précédemment.

Quelle que soit la méthode utilisée, ce type de structures obliques, a été appliqué à de nombreux matériaux.

- Des éléments purs : fer [FUJ88, OKA85], germanium [PAN75], chrome [VIC99], silicium [BEY05], nickel [KUW88].

- Des oxydes : WO₃ [DEN10], TiO₂ [WAN06a], ZrO₂ [WAN07b].

Les structures 1D étant les éléments de base des structures 2D et 3D, la maîtrise des procédés d'élaboration apparaît donc comme primordiale.

2.2.2. 2D : zigzags, S, variation de l'angle

Le type 2D regroupe toutes les structures possédant des variations multiples de l'angle d'inclinaison α mais avec un angle azimutal φ constant ou proportionnel à 180°. Une structure isolée appartient donc toujours à un même plan (Fig. 2.08).



Figure 2.08 : structures colonnaires 2D. a) variation progressive de α , b) structures zigzags : variation instantanée de + α à - α , c) structures ondulées : variation sinusoïdale de α .

La construction de ce type d'architectures 2D repose sur la variation de l'angle d'incidence α pendant le dépôt. Ainsi, des architectures périodiques (zigzags [LIN05], ondulées [MES97], etc.), ou non périodiques (capées, association de structures 1D-2D) peuvent être obtenues.

2.2.3. 3D : spires à motifs particuliers (circulaires ou polygonales), variation périodique de section

Les structures 3D sont des structures complexes faisant intervenir une variation de l'angle d'incidence α et de l'angle azimutal φ en cours de dépôt. Le nombre de structures réalisables n'est pas limité. Pour plus de simplicité, on peut les classer par famille :

- spiralée : spires carrées [SUM09] ou autre motif, spires continues [ROB97],
- variation de section : demi-lune [KES06], filtre rugate [TAB07],
- association de structures [ZHA03].

La figure 2.09 est une illustration du panel de type de structures 3D qui peuvent être obtenues par la technique GLAD.



Figure 2.09 : Structures 3D : a) association de spirales et de colonnes verticales en silicium [ZHA03], b) demi-lunes de chrome [KES06], c) spirales carrées de silicium [SUM09], d) variation périodique de section en TiO₂ [TAB07], e) spires continues en MgF₂ [ROB97], f) spires continues capées en MgF₂ [ROB97].

2.2.4. Texturation des substrats : technique complémentaire

La texturation des substrats ne fait pas partie directement de la technique GLAD. Cependant c'est une technique qui prend toute son importance avec des films architecturés. En effet, les structures obtenues sur un substrat lisse (de rugosité nanométrique) sont arrangées purement aléatoirement sur la surface, ou avec une texturation de surface par un réseau de plots, de micro-billes, de trous, etc. [ZHO07], les structures se différencient fortement et sont contraintes à croître selon une organisation particulière (Fig. 2.10).



Figure 2.10 : a) organisation des structures sur un réseau carré de plots (droite) [SCH05], b) croissance sur un réseau de trous organisés selon un réseau hexagonal [ZHO07].

On obtient donc un arrangement spatial périodique qui participe aux propriétés originales des architectures.

2.3. Propriétés et applications des films GLAD

2.3.1. Propriétés structurales

a) Densité

La majorité des films déposés par évaporation ou pulvérisation classique possède des densités élevées (entre 80 et 95% du matériau massif) et ce quelle que soit leur nature. Cependant, avec la technique GLAD, il est possible de diminuer cette densité. A partir d'angles d'incidence α supérieurs à 70°, la densité chute fortement. Pour $\alpha = 87^{\circ}$, Robbie *et al.* rapportent des valeurs de densité de l'ordre de 10% du massif pour des couches de CaF₂ élaborées par évaporation [ROB98].

Des couches minces ayant un si fort taux de porosité permettent d'augmenter la surface de matière en contact avec l'atmosphère extérieure et trouvent donc des applications dans le domaine des capteurs de gaz et d'humidité [JEN10]. Cette porosité importante est aussi utilisée pour la réalisation de cellules solaires photovoltaïques [WON10, YAN09]. La porosité des structures spiralées de dioxyde de titane est ainsi remplie d'un électrolyte améliorant le rendement de la cellule.

b) Aspect de la surface

Le technique GLAD modifie l'aspect des surfaces des films. En modifiant l'architecture de la couche, il est possible de contrôler la morphologie de surface [WAN06]. Variation de la valeur de la rugosité, comme par exemple une hausse d'une dizaine de nanomètres en fonction de l'angle d'incidence des particules [LIN03], anisotropie de la rugosité [TAI92], périodisation de la morphologie [LUI06], sont autant d'exemples du contrôle de l'aspect de surface.

c) Cristallographie

Du fait de la variation de l'angle d'incidence des atomes, leur mobilité sur la surface en est grandement affectée. Or, on a vu dans le chapitre précédent l'importance de cette mobilité sur la structure des films, notamment l'orientation préférentielle. Allouach *et al.* rapportent une variation de la structure cristalline de films épitaxiques de cuivre pour des angles d'incidence supérieurs à 40° [ALO05]. Karabacak *et al.* arrivent à choisir l'orientation de croissance des phases α et β du tungstène en fonction de l'angle d'incidence [KAR03]. L'orientation cristalline des films a une forte influence sur les propriétés physiques et chimiques. Il est donc intéressant de maîtriser cet aspect.

2.3.2. Propriétés mécaniques

Certaines structures obtenues par GLAD comme les zigzags et les spires, présentent de fortes similitudes avec des ressorts. C'est tout naturellement que les propriétés mécaniques de ce type de films ont été étudiées. L'élasticité de films colonnaires inclinés est ainsi améliorée d'un ordre de grandeur par rapport à des films classiques [SET01]. Lintymer *et al.* font varier le module d'Young et la dureté de films de chrome à structure en zigzag [LIN06] en jouant sur le nombre de périodes et la longueur des segments.

2.3.3. Propriétés optiques

Les structures GLAD, de part leur anisotropie ont rapidement intéressé le secteur de l'optique [YOU59].

a) Filtrage

Avec la technique GLAD, il est possible avec un même matériau, de faire varier la densité de la couche le long de l'épaisseur. Ainsi, un empilement de couches denses (indice optique élevé) et de couches poreuses (indice optique faible) permet de filtrer la lumière en réflexion [ROB98, STE07]. La largeur de la bande passante et sa position est sélectionnée.

Une autre propriété optique intéressante repose sur la chiralité des structures spiralées. Une bande passante en réflexion est obtenue pour de la lumière polarisée avec des couches de dioxyde de titane à spires carrées en fonction du sens de rotation des structures [PAR07].

b) Biréfringence

Les structures inclinées et zigzags présentent des propriétés de biréfringence [WAN07b]. Une différence d'indice de réfraction est constatée entre deux spectres en transmission mesurés dans des directions orthogonales. Une différence maximale est observée pour des angles d'incidence α de 60° [HOD06, BEY04, WOO06]. A cause des symétries, les structures spiralées ne présentent pas par contre de propriétés de biréfringence.

2.3.4. Propriétés de conduction

a) Conductivité électrique

La conductivité électronique dépend de la structure du film. La structure anisotrope des couche des couches minces a une influence sur les propriétés électriques [KUW74, VIC06, LIN03].

b) Conductivité photonique

Les spires carrées organisées sur un réseau carré de plots produisent une structure périodique tridimensionnelle. Ces films sont alors utilisés comme cristaux photoniques à bandes interdites [SUM09].

c) Photocatalytique

Les films GLAD offrent aussi d'encourageants résultats pour des applications photocatalytiques [TAS08].

2.4. Conclusion

Ce chapitre présentait la technique de dépôt appelé GLAD (GLancing Angle Deposition). Cette technique repose sur le contrôle de l'orientation du substrat par rapport à la source de vapeur. Plus particulièrement par rapport au flux d'atomes arrivant sur le substrat, d'où la nécessité de connaître les caractéristiques de ce flux. L'effet d'ombrage atomique ainsi que le lien entre l'angle d'incidence α et l'angle des colonnes β ont été décrits. Différentes manières de contrôler l'angle d'incidence des atomes α et l'angle azimutal φ ont été présentées. L'utilisation d'un collimateur et de la technique du « φ -sweep » permettent de se libérer des phénomènes naturels de croissance liés aux conditions de dépôt. La dernière partie présentait un bref descriptif des types de films qui peuvent être obtenus par cette technique. Films à structure 1D, 2D, 3D, texturation des substrats. L'anisotropie et la périodicité possible des structures aboutissent à de nouvelles propriétés et donc à une gamme étendue d'applications de ces films.

Cependant, pour une meilleure maîtrise et compréhension de l'élaboration des films GLAD, travailler de concert avec un logiciel de simulation de croissance semble inévitable.

Bibliographie du chapitre 2

[ALO05] H. Allouach, G. J. Mankey, Thin Solid Films, 305 (2005) 1.

[AND10] A. Anders, Thin Solid Films, 518 (2010) 4087.

[BES10] A. Besnard, N. Martin, C. Millot, R. Salut, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 12 (2010) 012015.

[BEY04] G. Beydaghyan, K. Kamiska, T. Brown, K. Robbie, Appl. Opt., 43 (2004) 5343.

[BEY05] G. Beydaghyan, C. Buzea, Y. Cui, C. Elliott, K. Robbie, *Appl. Phys. Lett.*, 85 (2005) 153103.

[DEN10] D. Deniz, D. J. Frankel, R. J. Lad, Thin Solid Films, 518 (2010) 4095.

[DIC01] B. Dick, M. J. Brett, T. Smy, M. Belov, M. R. Freeman, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 19 (2001) 1813.

[FUJ88] H. Fujiwara, K. Hara, M. Kamiya, T. Hashimoto, K. Okamoto, *Thin Solid Films*, 163 (1988) 397.

[GIS06] D. A. Gish, M. A. Summers, M. J. Brett, *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, 4 (2006) 23.

[GRO52] W. R. Grove, Philosophical Transactions of the Royal Society, 142 (1852) 87.

[HOD06] I. Hodgkinson, Q. H. Wu, M. Arnold, L. De Silva, G. Beydaghyan, K. Kamiska, K. Robbie, *Appl. Opt.*, 45 (2006) 1563.

[JEN10] Y.-J. Jen, M.-J. Lin, J.-H. Chao, Sensors and Actuators B: Chemical, 149 (2010) 67.
[KAR03] T. Karabacak, A. Mallikarjunan, J. P. Singh, D. Ye, G. C. Wang, T. M. Lu, Appl. Phys. Lett., 83 (2003) 3096.

[KEN04] S. R. Kennedy, M. J. Brett, J. Vac. Sci. Technol. B, 22 (2004) 1184.

[KES06] S.V. Kesapragada, D. Gall, Thin Solid Films, 494 (2006) 234.

[KUW74] K. Kuwahara, H. Hirota, Jpn. J. Appl. Phys., 13 (1974) 1093.

[KUW88] K. Kuwahara, S. Shinzato, Thin Solid Films, 164 (1988) 164.

[LEA78] H. J. Leamy, A. G. Dirks, J. Appl. Phys., 49 (1978) 3430.

[LIN03] J. Lintymer, J. Gavoille, N. Martin, J. Takadoum, *Surf. Coat. Technol.*, 181 (2003) 316.

[LIN05] J. Lintymer, N. Martin, J.-M Chappé, P. Delobelle, J. Takadoum, *Surf. Coat. Technol.*, 503 (2005) 177.

[LIN06] J. Lintymer, N. Martin, J.-M Chappé, J. Takadoum, P. Delobelle, *Thin Solid Films*, 164 (2006) 164.

[LIU06] H. Liu, G. Cheng, Y. Zhao, R. Zheng, C. Liang, F. Zhao, T. Zhang, *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2006) 938.

[MES97] R. Messier, T. Gehrke, C. Frankel, V. C. Venugopal, W. Otano, A. Lakhtakia, J. Vac. Sci. Technol. A, 15 (1997) 2148.

[MOV01] B. A. Movchan, A. V. Demichishin, Fiz. Metal. Metalloved., 28 (1969) 653.

[NIE66] J. M. Nieuwenhuizen., H. B. Haanstra, Philips Technical Review, 27 (1966) 87.

[OKA85] K. Okamoto, T. Hashimoto, K. Hara, M. Kamiya, H. Fujiwara, *Thin Solid Films*, 129 (1985) 299.

[PAN75] D. K. Pandya, A. C. Rastogi, K. L. Chopra, J. Appl. Phys., 46 (1975) 2966.

[PAR07] Y. J. Park, D. H. Chang, C. K. Hwangbo, *Proc. Lasers and Electro-Optics - Pacific Rim*, (2007).

[ROB97] K. Robbie, M. J. Brett, J. Vac. Sci. Technol. A, 15 (1997) 1460.

[ROB98] K. Robbie, Glancing angle deposition, Thèse de doctorat, Université de l'Alberta, Canada (1998).

[SCH05] E. Schubert, T. Höche, F. Frost, B. Raushenbach, Appl. Phys. A, 81 (2005) 481.

[SET01] M. W. Seto, B. Dick, M. J. Brett, J. Micromech. Microeng., 11 (2001) 582.

[SMI59] D. O. Smith, J. Appl. Phys., 30 (1959) 264.

[STE07] J. J. Steele, M. J. Brett, J. Mater. Sci. Mater. Electron., 18 (2007) 367.

[SUM09] M. A. Summers, K. Tabunshchyk, A. Kovalenko, M. J. Brett, *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, 7 (2009) 76.

[TAB07] K. V. Tabunshchyk, M. M. Hawkeye, A. Kovalenko, M. J. Brett, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 40 (2007) 4936.

[TAI92] R. N. Tait, T. Smy, M. J. Brett, J. Vac. Sci. Technol. A, 4 (1992) 1518.

[TAI93] R. N. Tait, T. Smy, M. J. Brett, Thin Solid Films, 226 (1993) 196.

[TAS08] M. T. Taschuk, J. J. Steele, A. C. van Popta, M. J. Brett, *Sensors and Actuators B*, 134 (2008) 666.

[VIC06] D. Vick, M. J. Brett, J. Vac. Sci. Technol. A, 24 (2006) 1331.

[VIC99] D. Vick, L.J. Friedrich, S.K. Dew, M. J. Brett, K. Robbie M. Seto, T. Smy, *Thin Solid Films*, 339 (1999) 88.

[WAN06] S. Wang, X. Fu, G. Xia, J. Wang, Appl. Surf. Sci., 252 (2006) 8734.

[WAN07a] S. Wang, G. Xia, H. He, K. Yi, J. Shao, Z. Fan, J. Alloy Comp., 431 (2007) 287.
[WAN07b] S. Wang, G. Xia, X. Fu, H. He, J. Shao, Z. Fan, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 3352.

[WON10] M.-S. Wong, M.-F. Lee, C.-L. Chen, C.-H. Huang, Thin Solid Films, (2010).

[WOO06] S. H. Woo, C. K. Hwangbo, J. Korean Phys. Soc., 48 (2006) 1199.

[YAN09] H.-Y. Yang, M.-F. Lee, C.-H. Huang, Y.-S. Lo, Y.-J. Chen, M.-S. Wong, *Thin Solid Films*, 518 (2009) 1590.

[YE02] D.-X. Ye, Y.-P. Zhao, G.-R. Yang, Y.-G. Zhao, G.-C. Wang, T.-M. Lu,

Nanotechnology, 13 (2002) 615.

[YOU59] N. O. Young, J. Kowal, Nature, 183 (1959) 104.

[ZHA03] Y.-P. Zhao, D.-X. Ye, G.-C. Wang, T.-M. Lu, *Nanotubes and Nanowires*, 5219 (2003) 59.

[ZHO07] C. M. Zhou, D. Gall, Thin Solid Films, 513 (2007) 433.

Chapitre 3.

Simulation de la croissance des films

3. Simulation de la croissance des films

L'obtention d'une couche mince repose sur plusieurs mécanismes complexes (obtention de la vapeur, transport des particules, adhésion, diffusion de surface, cohésion, structure cristalline, etc.) et ses propriétés structurales sont parfois difficiles à obtenir avec précision. Pouvoir simuler les différents mécanismes et les utiliser pour la croissance d'une couche mince présente de nombreux intérêts. Premièrement, les mécanismes mis en jeu lors de la croissance sont mieux compris. Deuxièmement, la structure des couches minces et les propriétés qui en découlent sont prédites. La confrontation permanente entre la simulation et l'expérience permet d'affiner aussi bien les paramètres utilisés dans les modèles numériques que les réglages expérimentaux.

Cependant, la puissance de calcul des ordinateurs est le principal frein au développement de la simulation. C'est ainsi que les premiers simulateurs simplifiaient les mécanismes et utilisaient des représentations 2D. Aujourd'hui, si la 3D est largement développée, les travaux se focalisent souvent sur un ou plusieurs mécanismes se produisant pendant un dépôt : transport [AEK08, MAH06], énergies des atomes [WAN01, WAN00, ZHA04, OUT83], processus de croissance [KAR03, LEV98, GAU89, TAI93, DON96, DIR77, BIN74, BAE09, LIC86, VIC99]. D'autres études sont plutôt dédiées à la microstructure des couches minces [YU02, MEA92, PAT08, DIC01, SMY00, JIA08, PAI91], ainsi qu'à leurs propriétés physiques [WAN01, TAB07, OPH09, YAN05, ROB95, HU09, OUD08].

Le logiciel développé depuis le début de ces travaux de thèse se nomme « Simul3D ». Basé sur un code Monte Carlo, il permet de simuler en trois dimensions la croissance de couches minces. La programmation est suffisamment souple pour être compatible en entrée (fichiers topographiques, simulations précédentes, résultats obtenus par d'autres logiciels de simulation) comme en sortie (création de fichiers de données utilisables par les logiciels de traitements classiques).

3.1. Définition des paramètres structuraux

3.1.1. Représentation d'un atome

Dans le logiciel Simul3D, un atome, assimilé sphérique, occupe la place prise par le cube dans lequel il s'inscrit. Ce cube possède un côté de longueur non fractionnable de 1 pixel. Tous les matériaux auront donc des atomes de même dimension. Le volume occupé par un atome dans la simulation, aussi bien dans les calculs que dans la représentation graphique, est celui du cube. La possibilité de représenter un atome par une sphère existe de manière purement visuelle mais n'amène pas d'information intéressante. Dans la majorité des cas, le nombre d'atomes est trop important pour se focaliser sur des détails.

Chaque pixel volumique est codé sur un octet (8 bits) contenant :

- le numéro de la source d'origine (de 1 à 7),
- un code couleur en hexadécimal (de 1 à 15) déterminé en fonction des pixels voisins.

Pour un atome, cela revient à connaître respectivement :

- le type de matériau,
- le grain dont il fait partie dans la structure.

3.1.2. Organisation cristallographique

Le pixel étant l'unité informatique irréductible, les atomes sont forcés de s'aligner sur la grille et ne peuvent donc s'organiser que selon un réseau de Bravais de type cubique simple. Pour la même raison, les dislocations ne sont pas possibles. Les seuls défauts que peut avoir la structure seront des lacunes (Fig. 3.01).



Figure 3.01 : représentation des atomes organisés selon un réseau de Bravais cubique simple avec des lacunes.

3.1.3. Dimension et géométrie du monde

La couche mince est simulée dans un volume désigné par le terme « monde ». C'est un parallélépipède rectangle centré sur 0, défini par trois dimensions (x, y, z). Il peut tourner autour de l'axe z selon un angle φ (Fig. 3.02).



Figure 3.02 : représentation du monde.

Par défaut, φ prend une valeur nulle. Le repère du monde est donc équivalent au repère absolu (xyz) qui constitue la référence pour le positionnement des atomes. Les dimensions du monde déterminent le nombre maximal de particules dans la couche, n = $x_{max}*y_{max}*z_{max}$.

Cependant, les dimensions du monde ne sont pas forcement les dimensions de la couche simulée. Le plan (xy) en z = 0 représente la surface du substrat. L'épaisseur du film peut être inférieure à z_{max} , alors que dans les directions latérales, la surface $x_{max}*y_{max}$ est une fraction de la surface du film. Le monde peut se répéter dans les direction x et y avec comme incrément leur valeur maximale, en conservant la continuité de la structure. Ainsi, les plans (yz) en x = 0 et $x = x_{max}$ sont semblables (respectivement, les plans (xz) en y = 0 et $y = y_{max}$). Les coordonnées de chaque particule ainsi que l'ordre d'arrivée sont enregistrés. Cela garantit le suivi en continu de la croissance du film et une grande souplesse dans le traitement des données.

3.1.4. Surface initiale

L'aspect de la surface initiale du substrat est un paramètre important qui a une forte influence sur les caractéristiques finales de la couche [TAU09, PAT79]. Le logiciel Simul3D permet de prendre en compte les éventuels sites de nucléation présents avant le dépôt, ainsi que l'allure macroscopique et la topographie du substrat.

a) Sites de nucléation

Deux cas de figures sont envisageables pour la surface initiale :

- une surface idéale, lisse et sans défauts ni impuretés,
- une surface « réelle », avec des particules réparties sur le plan (xy) en z = 0.

Dans le premier cas, on considère donc une surface vierge de rugosité nulle (Fig. 3.03 a). Dans le deuxième cas, des particules, dont le nombre est défini initialement, sont réparties sur la surface. L'arrangement de ces particules peut être aléatoire (Fig. 3.03 b), ce qui représenterait une surface réelle avec des impuretés, ou organisée selon un réseau (Fig. 3.03 c), ce qui pourrait représenter la croissance sur un substrat cristallin dont la couche d'oxyde aurait été éliminée. Une monocouche initiale peut être utilisée pour simuler des cas d'épitaxie, de croissance type Stransky - Krastanov ou Franck - Van der Merwe (Fig. 3.03 d).



Figure 3.03 : différents types de surfaces initiales z = 0, a) sans sites, b) avec sites répartis aléatoirement, c) avec sites répartis selon un réseau, d) avec une monocouche de particules.

Les arrangements aléatoires ou organisés peuvent être répétés et combinés jusqu'au remplissage complet de la couche en z = 0. Une particule arrivant en z = 1 ou à une position déjà occupée est automatiquement supprimée.

Dans les travaux effectués par la suite, le mode « sans site » est choisi pour rester le plus possible dans une croissance aléatoire proche de la réalité. La présence de sites de nucléation conditionne fortement l'organisation des structures sur la surface. Dans un premier temps, nos travaux se sont concentrés sur la croissance de films architecturés avec un minimum de sens physique. L'étude de défauts est envisageable dans l'avenir.

b) Topographie du substrat

Simul3D offre la possibilité de simuler un dépôt sur des substrats plus complexes que des surfaces idéalement planes. Deux moyens d'obtentions de ces substrats sont disponibles.

C)

- Ils sont crées artificiellement. Les lignes de niveau de la topographie sont représentées dans le plan (xy) et limitées à 16, ce qui est suffisant pour avoir une bonne précision. Les lignes de niveau peuvent prendre des altitudes comprises entre 0 et z_{max} .

- Ils sont crées à partir de l'image topographique d'un échantillon réel, obtenue par métrologie (microscope à force atomique, microscope interférométrique, etc.)

Cela permet d'ouvrir le champ d'étude à la croissance sur des topographies de substrats réels (Fig. 3.04 a), de microsystèmes, de texturations (Fig. 3.04 b), et tout autre géométrie rencontrée expérimentalement (pentes, marches, lacunes, objets isolés, courbures, etc.) (Fig. 3.04 c).



Figure 3.04 : a) vue 3D d'un substrat crée à partir de l'image topographique d'une couche réalisée sous incidence oblique ($\alpha = 15^\circ$), b) vue 3D d'un substrat texturé artificiellement : réseau hexagonal de plots cylindriques, c) profil en coupe (x, z) d'un substrat courbe (représentation des atomes sous forme de sphères).

3.2. Définition des paramètres de balistique

3.2.1. Sources

Simul3D offre la possibilité d'intégrer dans la simulation jusqu'à sept sources de vapeur. Ce nombre est largement supérieur à ce qui est rencontré en laboratoire. Des systèmes de pulvérisation à plusieurs cathodes de différents matériaux sont fréquemment utilisés notamment pour des multicouches ou pour du dopage [JEH97].

Dans la simulation, les cibles sont fixes et caractérisées par deux angles θ et α dans le repère de référence (x, y, z).

- θ est l'angle autour de l'axe normal z entre l'axe x de référence et l'axe x_i dans le plan du substrat (Fig. 3.05 a). θ peut prendre des valeurs comprises entre 0 et 360°.

- α est l'angle autour de l'axe y_i entre l'axe z de référence et l'axe z_i dans le plan (x_iz) (Fig. 3.05 b). α peut prendre des valeurs comprises entre 0 et 89,90°. La valeur $\alpha = 90°$ est impossible à atteindre car cela crée des artefacts dans les calculs du logiciel.



Figure 3.05 : positionnement de trois sources dans le repère de référence (x, y, z) par les angles (θ_i , α_i). a) définition de θ_i dans le plan (xy), b) définition de α_i dans les plans (x_iz).

Les sources sont virtuelles. Elles peuvent donc être positionnées au même endroit. De plus, l'ensemble des particules est réparti entre les différentes sources. La proportion d'atomes affectée à chaque source est déterminée par l'utilisateur. Ainsi, en plaçant deux sources au même endroit et en leur affectant des pourcentages de particules différents, des sources composées peuvent être simulées (e.g. du TiO_2 avec 33% de titane et 67% d'oxygène). On obtient de la même manière, avec deux sources à des positions différentes, la simulation du dopage d'une couche par un autre élément (e.g. 90% TiO_2 et 10% d'argent), ou celle de la croissance de films bi-composants dont les matériaux n'ont pas la même vitesse de dépôt. La répartition dans la structure de la couche des différents matériaux peut être visualisée.

Les trajectoires des atomes éjectés par une source sont linéaires et parallèles à la droite passant pas 0, déterminée par les angles α et θ .

3.2.2. Transport

a) Trajectoire dans le monde

La position initiale d'une particule éjectée est déterminée aléatoirement dans le plan (xy) en z_{max} . Elle parcourt ensuite l'espace en suivant la trajectoire linéaire définie par les angles α et θ dans le repère (xyz) de référence (Fig. 3.06).



Figure 3.06 : a) trajectoire d'une particule de la surface z_{max} au substrat vue dans un plan latéral, b) trajectoire d'une particule de la surface z_{max} au substrat vue de dessus.

Cette trajectoire est connue par le calcul avec une précision inférieure au pixel. Cependant, la particule occupe complètement les pixels traversés par le vecteur déplacement (Fig. 3.06 a). Si une particule atteint une surface latérale avant d'avoir rencontré la surface du substrat ou de la couche en cours de croissance, du fait de la répétitivité du monde, elle sort du volume et rentre de nouveau par le plan opposé (Fig. 3.06 a et b).

b) Dispersion durant le transport

La dispersion possible due à l'éjection de matière de la cible et celle due aux chocs entre particules durant le transport, est réalisée avant la simulation de l'éjection de la particule. Une

fois l'angle d'incidence de la particule déterminé, elle suit la trajectoire linéaire présentée cidessus. Deux configurations sont possibles.

- Le cas idéal de balistique où toutes les particules ont le même angle d'incidence α , correspondant à l'angle d'inclinaison de la source.

- Le cas plus réel où l'angle d'incidence des particules peut varier. Une loi de répartition (« créneau » ou « gaussienne ») centrée sur l'angle d'inclinaison α_i de la source est utilisée pour choisir statistiquement l'angle d'incidence α de la particule (Fig. 3.07).



Figure 3.07 : choix de l'angle d'incidence α dans un cas avec dispersion.

Dans le cas de la gaussienne, la probabilité du choix d'un angle suit une loi normale centrée sur l'angle α_i et caractérisée par un écart type choisi par l'utilisateur. Dans le cas du créneau, la probabilité du choix d'un angle suit une loi uniforme continue centrée sur l'angle α_i et caractérisée par un écart fixe choisi par l'utilisateur.

Quelle que soit la loi choisie, cette dispersion est possible de manière bidimensionnelle (variation de α uniquement dans le plan (x_iz) dans un intervalle centré sur l'angle α d'inclination de la source) comme de manière tridimensionnelle (variation de α dans le plan (x_iz) dans un intervalle centré sur l'angle α d'inclinaison de la source et variation de θ autour de l'axe z dans un intervalle centré sur l'angle θ d'orientation du substrat) (Fig. 3.07).

3.2.3. Construction de l'architecture

Dans la partie balistique, la construction de l'architecture est définie. Une structure est décomposée en une série de segments élémentaires qui peut être répétée. A chaque segment, sont définis :

- le nombre de particules à déposer,

- les angles ϕ d'orientation du substrat en début et en fin de segment par rapport à la base initiale xy,

- et le sens de la rotation du substrat :

- rotation selon le sens trigonométrique,
- rotation selon le sens horaire,
- pas de rotation.

La rotation de l'échantillon de l'angle de début à l'angle d'arrivée du segment est effectuée à vitesse constante, définie en particules par unité d'angle (3.01).

vitesse de rotation =
$$\frac{nombre de particules}{\Delta \varphi}$$
 (3.01)

Dans ce cas, il y aura une continuité dans la croissance des colonnes entre le segment précédant et le segment suivant. S'il n'y a pas de rotation mais que deux segments consécutifs n'ont pas le même angle φ , le substrat passe instantanément de la valeur donnée pour le segment fini à la valeur donnée pour le segment qui commence.

Ces deux configurations se retrouvent dans l'expérience (Fig. 3.08).



Figure 3.08 : influence du type de rotation sur la croissance des colonnes [KEN04]. a) rotation abrupte ou instantanée, b) rotation graduelle ou continue.

La rotation continue permet de conserver une continuité de la croissance de la structure à chaque changement de direction du flux de particules (i.e. chaque rotation du substrat), alors que la rotation instantanée amène à faire croître le nouveau segment sur la tranche du précédent et introduit de cette manière de la croissance secondaire non désirée et éventuellement une perte de qualité de la colonne. Le nombre total de particules déposées sera donc égal à la somme du nombre de particules de chaque segment multiplié par le nombre de cycles (ou de répétitions) effectués.

3.3. Agrégation des particules

Une particule éjectée par la source sera inévitablement en contact avec une ou plusieurs particules à la fin de son déplacement dans le monde défini. Cependant, il reste à déterminer si la particule reste en contact avec la surface atteinte et quelle sera sa mobilité. Pour être prise en compte dans la simulation et participer à la croissance de la couche, deux processus vont intervenir. Le premier consiste à déterminer la position de la particule à la fin de son déplacement en phase vapeur : c'est le collage (Fig. 3.09 ① et ②). Le deuxième simule les phénomènes de diffusion à la surface de l'échantillon (Fig. 3.09 ③).



Figure 3.09 : processus ayant lieu lorsqu'une particule rentre en contact avec la surface. ① et ② : processus de collage, ③ : processus de diffusion.

Dans l'exemple illustré ci-dessus, la particule blanche rentre en contact en ① avec un germe de croissance du film. Cependant, l'énergie du voisin n'est pas suffisante pour la capter et la maintenir à cette place. La particule blanche continue sa trajectoire sans aucune variation, ni de l'énergie ni de la direction. En ② elle est en contact avec 9 voisins, et de plus ne peut pas continuer son déplacement puisqu'il y a de la matière. La particule reste donc « collée » et les

processus de diffusion entrent en action. Les positions adjacentes sont testées pour essayer de trouver un « meilleur » endroit. Par exemple en ③, on trouve un site avec 14 voisins, qui selon les critères de diffusion sera peut être choisi comme site final.

3.3.1. Processus de collage

Le collage permet de déterminer si une particule arrivant sur la surface sera fixée définitivement par les atomes du substrat ou de la couche. Si elle ne l'est pas, soit la particule continue sa trajectoire, soit elle rebondit sur la surface et ne prend plus part à la croissance du film. Le substrat et le film en cours de croissance ne vont pas interagir de la même manière avec la particule incidente. Ces deux cas sont donc étudiés séparément.

a) Au contact du substrat

Quand une particule atteint le substrat (en z = 0), elle va chercher à minimiser son énergie, ce qui revient à chercher d'autres particules à proximité. Pour cela, le logiciel de simulation propose plusieurs solutions (Fig. 3.10).



Figure 3.10 : collage en z = 0. a) recherche d'un voisin par mouvement brownien, b) recherche d'un voisin de manière aléatoire, c) recherche rapide, d) recherche d'un voisin dans une zone circulaire d'un rayon donné.

Recherche d'un voisin par mouvement brownien (Fig. 3.10 a) : le déplacement de la particule sur la surface est aléatoire et ne s'arrête que quand un voisin est trouvé. Le déplacement

s'effectue par incrément de 1 dans une des directions possibles (+x, -x, +y, -y). Cette méthode est très longue et n'est valide que s'il y a déjà des sites de nucléation sur la surface. Dans le cas d'un substrat parfait, toutes les particules de la simulation vont finir par se rattacher au germe formé autour de la première particule arrivée.

<u>Recherche d'un voisin de manière aléatoire (Fig. 3.10 b)</u>: cette méthode est plus rapide que la précédente et consiste à chercher un voisin en envoyant des particules virtuelles sur la surface du substrat. Dès qu'une de ces particules tombe à côté d'un voisin, la particule originelle va prendre cette place.

<u>Recherche rapide (Fig. 3.10 c)</u> : si le site d'arrivée d'une particule sur la surface n'a pas de voisins, la particule est éliminée et on recommence le lancé.

<u>Recherche du plus proche voisin dans une zone circulaire d'un rayon donné (Fig. 3.10 d)</u>: le déplacement se fait en spirale autour de la position initiale. Une fois un voisin trouvé, la distance entre les deux positions est mesurée. Puis, le déplacement se poursuit jusqu'à atteindre cette distance dans les directions x et y pour être sûr d'avoir trouvé le plus proche voisin. Si aucune particule n'est trouvée quand toute la zone est parcourue, la particule lancée reste à sa position initiale.

On remarquera que les deux premières méthodes ne contrôlent pas l'amplitude du déplacement. En plus du temps de calcul et de la signification physique de ces différents cas de figure, le choix d'un type de collage va être déterminant pour l'allure générale de la simulation. La figure 3.11 présente un exemple illustrant l'impact des quatre configurations précédentes sur la croissance. Les mêmes conditions de simulation on été utilisées (même nombre de particules, mêmes paramètres de balistique et de diffusion, substrat parfait). Les différences que l'on constate dans la simulation sont donc uniquement dues au choix du type de recherche de voisins.



Figure 3.11 : influence des conditions de collage sur le substrat. a) recherche d'un voisin par mouvement brownien, b) recherche d'un voisin de manière aléatoire, c) recherche rapide, d) recherche d'un voisin dans une zone circulaire d'un rayon donné.

Dans le cas du mouvement brownien (Fig. 3.11 a), on observe une croissance fractale avec une faible épaisseur (quelques particules), tendant à recouvrir toute la surface du substrat à partir de la première particule arrivée. La couleur jaune indique que toutes les particules sont reliées à la première arrivée.

Dans le cas de la recherche rapide (Fig. 3.11 b), on a toujours une seule couleur correspondant au premier site de nucléation. Les autres particules s'agglomèrent autour dans une forme de losange de faible épaisseur (quelques particules). De même que dans le cas précédant, la tendance est à l'étalement jusqu'à recouvrir la surface entière.

Dans le troisième cas (Fig. 3.11 c), on annule les particules tombant sur la surface sans avoir de voisin. Cependant, une particule tombant sur la couche suivra normalement les processus présentés plus loin. Par rapport au cas précédent, l'accroissement du germe dans la direction verticale est donc favorisé. Le résultat est la croissance d'une pyramide à base losange centrée sur le premier site.

Dans le cas de la recherche dans une zone circulaire (Fig. 3.11 d), on observe la formation d'une multitude de germes repartis de manière homogène sur la surface. Cette solution est choisie pour nos simulations de croissance. En effet, elle correspond plus à la croissance de type Volmer - Weber rencontrée en pulvérisation cathodique dans nos conditions.

b) Au contact de la couche

De la même manière, lorsqu'une particule atteint la couche, sa position finale va dépendre de ses plus proches voisins. Pour que la particule incidente reste à une position donnée, il faut que son énergie soit inférieure à la somme des énergies de ses plus proches voisins. La figure 3.12 présente l'organisation des voisins autour de la particule incidente (en blanc, au centre de la maille), basée sur le système bidimensionnel de Qi *et al.* [QI07].



Figure 3.12 : répartition des plus proches voisins pour le calcul du collage sur la couche.

Au maximum, elle est entourée par 26 particules ; 6 au centre des faces (indice « f » comme face), 12 au centre des arêtes (indice « e » comme edge) et 8 aux sommets (indice « c » comme corner). Ce dernier cas n'est cependant jamais rencontré puisque la particule doit pouvoir accéder à la position centrale.

L'énergie des plus proches voisins est la somme du nombre de type de voisins multipliée par leur énergie respective (3.02). En considérant que toutes les particules en place ont la même énergie intrinsèque, leur énergie par rapport à la particule incidente a été choisie en fonction de la racine carrée de la distance, avec comme référence unitaire la distance particule incidente - centre des faces (3.03).

$$E = n_f \cdot E_f + n_e \cdot E_e + n_c \cdot E_c \tag{3.02}$$

$$E = \mathbf{n}_f \cdot \mathbf{E}_f + \mathbf{n}_e \cdot \frac{\mathbf{E}_f}{\sqrt{2}} + \mathbf{n}_e \cdot \frac{\mathbf{E}_f}{\sqrt{3}}$$
(3.03)

Avec E = énergie du site (eV),

- E_f = énergie d'une particule au centre d'une face (eV),
- E_e = énergie d'une particule au centre d'une arête (eV),
- E_c = énergie d'une particule dans un coin (eV),
- n_f = nombre de particules au centre d'une face,
- n_e = nombre de particules au centre d'une arête,
- n_c = nombre de particules dans un coin.

Si l'énergie de la particule incidente est supérieure à l'énergie totale des voisins, elle a suffisamment d'énergie pour s'arracher au site. La particule continue donc sa trajectoire. Si elle est plus faible, la particule est stoppée au site considéré.

Si le site déterminé par le calcul est déjà occupé, la particule cherche un emplacement immédiatement à côté. Si aucun ne correspond, elle est éliminée.

3.3.2. Processus de diffusion

La diffusion correspond au mouvement de la particule sur la surface, pour minimiser l'énergie globale du site. Deux types de diffusion sont utilisés dans notre logiciel : un calcul de diffusion « simple » et un calcul de diffusion métropolis (simple et/ou cinétique).

a) Diffusion simple

Dans ce mode, chaque source peut avoir ses propres paramètres de diffusion et ainsi simuler au mieux différents matériaux. Le critère retenu pour le choix du site final est un nombre de voisins. Cette valeur est évaluée parmi les positions adjacentes, libres et accessibles, à celle de la particule. Parmi, les sites ayant un nombre de voisins supérieur au critère, le choix se porte sur celui en ayant le plus. Cette étape peut se répéter un nombre de fois déterminé par l'utilisateur (Fig. 3.13).



Figure 3.13 : diffusion simple.

Cette procédure relativement simple fonctionne correctement et a été utilisée pour simuler la croissance de nos échantillons.

b) Diffusion métropolis

Dans ce type de diffusion, la probabilité pour une particule d'aller dans un site voisin libre et accessible, est évaluée proportionnellement aux énergies initiales (E_i) et finales (E_f) des sites. Elle est proportionnelle à une loi du type Maxwell (3.04) [ZHA04].

$$P \propto e^{\frac{E_i - E_f}{k_b \cdot T}} \tag{3.04}$$

Avec $k_b = \text{constante de Boltzmann (1,38.10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}),$ T = température (K).

La température ainsi que l'énergie relative aux trois positions des voisins (face, arête, sommet) est contrôlée par l'utilisateur (Fig. 3.14 a). E_i est l'énergie initiale des voisins de la particule, E_f est l'énergie finale des voisins d'un site libre et accessible à la particule incidente. Ces énergies sont calculées par l'équation 3.02 à partir des données rentrées précédemment.

La possibilité de contrôler les directions de diffusion est obtenue en déterminant la position et le nombre de voisins à utiliser pour le calcul ainsi que les déplacements autorisés (Fig. 3.14 b).



Figure 3.14 : diffusion métropolis. a) énergie des particules et température, b) particules voisines et déplacement à prendre compte dans le calcul.

Dans le cas du calcul de la diffusion par la méthode métropolis simple, une fois les probabilités de chaque site calculées, le choix va se porter sur le site possédant la plus grande probabilité.

Dans le cas de la métropolis cinétique, un lancé est réalisé entre les différents sites pondérés par leur probabilité, et détermine ainsi le site final. Un site improbable peu donc être choisi.

3.4. Traitement de la simulation

3.4.1. Représentation graphique

a) Géométrie des vues

La grande variété des vues permet de choisir la représentation la plus pertinente pour suivre et contrôler l'évolution de la simulation ou pour en observer les résultats. Dans la gamme des visualisations bidimensionnelles, les trois plans (xy, xz, yz) peuvent être représentés à différents niveaux de leur axe normal respectif. La section donne l'occupation du plan à une altitude particulière (Fig. 3.15 a). La coupe donne la projection sur le plan de tout ce qui se trouve entre l'altitude d'origine et l'altitude choisie (Fig. 3.15 b, Fig. 3.15 c).

Les représentations tridimensionnelles permises sont de deux types, une vue 3D parallèle et une vue 3D perspective (Fig. 3.15 d).





Figure 3.15 : représentation graphique. a) section xz pour y compris entre 1 et y_{max} , b) coupe xz pour y compris entre 1 et y_{max} , c) coupe xy pour z_{max} , d) vue 3D perspective.

L'intérêt des sections (Fig. 3.15 a), repose sur la possibilité de visualiser la forme des structures dans un plan. La présence éventuelle de lacunes dans les colonnes peut être ainsi détectée. Les coupes (Fig. 3.15 b et c) permettent d'avoir une vue d'ensemble de la couche simulée à partir d'un plan à l'intérieur ou à l'extérieur du film. La vue de dessus donne la forme et l'organisation des colonnes. Sur la figure 3.15 c, la zone centrale est constituée de colonnes homogènes rangées sur un réseau carré. Les bords sont en croissance libre et présentent des colonnes organisées aléatoirement et de taille variable.

La vue en perspective offre la possibilité de tourner l'échantillon autour de z de 30° et d'incliner le plan xy de l'échantillon par rapport au plan vertical pour des valeurs de 0 à 90° . C'est une vue intéressante pour estimer l'état de surface et pour visualiser certaines structures tridimensionnelles comme des spires, qui sont difficiles à appréhender par les coupes ou les sections.

b) Couleurs

Les couleurs des plans extérieurs ainsi que le cadre délimitant le volume de l'échantillon sont par défaut en blanc pour xz et yz et gris pour le substrat xy et le cadre.

Vingt-trois couleurs sont disponibles pour représenter les quinze colonnes différentes admissibles. La vingt-quatrième possibilité est de ne pas représenter une ou plusieurs colonnes. Ainsi, différents phénomènes peuvent être isolés et mieux visualisés (Fig. 3.15 et 3.16). L'utilisation des couleurs permet de différencier les colonnes.


Figure 3.16 : utilisation des couleurs : a) représentation d'une seule couleur de colonne pour isoler la structure hélicoïdale, b) matériau bicomposant : attribution d'une couleur par source pour toutes les colonnes.

La représentation des volumes est obtenue par un dégradé d'une couleur répartie sur la profondeur d'un plan. Dans la figure 3.16, un dégradé noir dans la direction y positif est utilisé pour apprécier le volume des structures. Dans les figures 3.11 et 3.15 d, le dégradé noir dans la direction z positif permet de visualiser la topographie de la surface.

c) Représentation tridimensionnelle

En enregistrant l'ensemble des plans (xz) dans la direction y, puis en les injectant dans un logiciel libre (ImageJ [IMA] développé par le National Institutes of Health des Etats-Unis d'Amérique), utilisé classiquement pour la représentation 3D de corps scannés par IRM, on obtient une représentation 3D et des possibilités de visualisations plus performantes que celles proposées par Simul3D (Fig. 3.17).



Figure 3.17 : image 3D d'une couche mince composée selon une alternance de structures spiralées poreuses et d'une couche dense.

Les images 3D ainsi obtenues permettent de visualiser de manière dynamique la structure. Des options de type transparence sont aussi disponibles.

3.4.2. Représentation temporelle

Précédemment, les visualisations étaient spatiales et obtenues à la fin de la simulation. Cependant, l'ordre des particules étant sauvegardé, il est possible de retrouver l'évolution de la couche et de ses propriétés (densité, état de surface, etc.) de manière temporelle par un échantillonnage du nombre total de particules dans la simulation. Plus l'échantillonnage sera important, plus la précision de l'évolution structurale sera grande (Fig. 3.18).



Figure 3.18 : quatre profils successifs obtenus par l'échantillonnage temporel.

La figure 3.18 donne un exemple de l'évolution des profils de la couche au fur et à mesure de la simulation. Cette possibilité est particulièrement intéressante pour connaître le comportement aux premiers stades de croissance.

Une autre application est la création de vidéo. Les images de la couche mince extraites dans l'ordre par l'échantillonnage sont compilées et permettent ainsi de visualiser « en temps réel » la croissance de la couche.

3.4.3. Calculs

a) Paramètres de rugosité

Tous les résultats de rugosité sont en fait calculés sur la surface complète et non uniquement sur un profil, ce qui permet d'avoir une donnée plus pertinente.

Trois altitudes sont utilisées pour caractériser la surface de la couche (Fig. 3.19) :



Figure 3.19 : altitudes caractéristiques Z_{max} , Z_{min} , Z_{moy} et paramètres physiques de rugosité R_p , R_v , R_t .

- Z_{min} : altitude du point le plus bas de la surface de la couche (u.a.).

- Z_{mov} : altitude moyenne de la surface de la couche (u.a.).

- Z_{max} : altitude du point le plus haut de la surface de la couche (u.a.).

De ces trois altitudes, les paramètres physiques de rugosité sont tirés (Fig. 3.19) :

- R_p : hauteur maximale de pic. Cette hauteur est celle du point le plus haut par rapport à l'altitude moyenne (3.05).

$$\mathbf{R}_{\mathbf{p}} = |\mathbf{Z}_{\mathrm{max}} - \mathbf{Z}_{\mathrm{moy}}| \tag{3.05}$$

- R_v : profondeur maximale de vallée. Cette profondeur est celle du point le plus bas par rapport à l'altitude moyenne (3.06).

$$\mathbf{R}_{\mathbf{v}} = |\mathbf{Z}_{\min} - \mathbf{Z}_{\max}| \tag{3.06}$$

- R_t : rugosité totale. C'est l'écart maximal d'altitude entre le point le plus haut et le point le plus bas (3.07).

$$R_{t} = Z_{max} - Z_{min} = R_{p} + R_{v}$$
(3.07)

Ces paramètres géométriques donnent une indication intéressante de la surface mais ponctuelle. Pour pallier à ce problème, les paramètres surfaciques sont utilisés.

- S_a : rugosité moyenne arithmétique (3.08).

$$S_{a} = \frac{1}{L_{x} \cdot L_{y}} \int_{0}^{L_{y}} \int_{0}^{L_{x}} |z(x, y) - z_{moy}| \cdot dx \cdot dy$$
(3.08)

Avec L_x , L_y = dimensions de l'échantillon selon les directions x et y.

- S_q : rugosité moyenne géométrique (3.09).

$$S_{q} = \sqrt{\frac{1}{L_{x} \cdot L_{y}} \int_{0}^{L_{y}} \int_{0}^{L_{x}} \left(z(x, y) - z_{moy} \right)^{2} \cdot dx \cdot dy}$$
(3.09)

Avec L_x , L_y = dimensions de l'échantillon selon les directions x et y.

Enfin, l'utilisation de paramètres statistiques, qui contiennent ceux présentés précédemment, permet d'avoir une information sur l'allure de la fonction de répartition des hauteurs par rapport à une distribution Gaussienne (Fig. 3.20).



Figure 3.20 : courbe caractéristique des paramètres statistiques : a) asymétrie statistique Rsk et b) coefficient d'aplanissement Rku.

- R_{sk} (Sk) : asymétrie statistique par rapport à une distribution Gaussienne (skewness)
(3.10). Cela donne l'obliquité de la distribution.

$$Rsk = \frac{m_{(3)}}{\sigma^3} = \frac{\frac{1}{L_x \cdot L_y} \int_{0}^{L_y} \int_{0}^{L_y} (z(x, y) - z_{moy})^3 \cdot dx \cdot dy}{S_q^3}$$
(3.10)

Avec $m_{(3)} = moment quadratique (m^3),$

 $\sigma=S_q$ (m), $L_x,\,L_y=\text{dimensions} \text{ de l'échantillon selon les directions } x \text{ et } y$ (m).

Un R_{sk} négatif correspond à une surface avec des trous, un R_{sk} positif avec des pics.

- R_{ku} (Ek) : coefficient d'aplatissement d'une distribution Gaussienne (kurtosis) (3.11). Cela donne la finesse de la distribution.

$$Rku = \frac{m_{(4)}}{\sigma^4} = \frac{\frac{1}{L_x \cdot L_y} \int_{0}^{L_y} \int_{0}^{L_y} (z(x, y) - z_{moy})^4 \cdot dx \cdot dy}{S_q^4}$$
(3.11)

Avec $m_{(4)} = moment quadratique (m^4),$

 $\sigma = S_q(m),$

 L_x , L_y = dimensions de l'échantillon selon les directions x et y (m).

b) Densités surfacique et volumique

Simul3D permet de calculer des densités d'occupation (surfacique ou volumique). Les calculs de densité par la simulation ont d'autant plus d'importance, que la réalisation de mesures est compliquée à mettre en œuvre et les résultats souvent difficilement exploitables.

- la densité surfacique : elle correspond au rapport de la surface occupée par les particules et de la surface du substrat (3.12).

$$DS = \frac{surface \, occup \acute{e}e}{surface \, totale} \tag{3.12}$$

Elle est calculée pour toutes les altitudes z comprises entre 0 et z_{max} .

- la densité volumique : elle peut être calculée à partir de la couche simulée finale, et aussi au fur et à mesure de la simulation. Ce second point permet de connaître l'évolution de la densité pendant la croissance. Différentes densités sont réalisées en fonction de l'altitude : L'équation 3.13 présente le rapport entre le volume occupé entre l'altitude z = 0 et z donnée et le volume total du « monde ».

$$MV / total = \frac{volume \, occupé \, entre \, 0 \, et \, z}{volume \, total}$$
(3.13)

Le volume total du « monde » n'est pas forcement égal au volume réel de la couche. Une atténuation de la densité est constatée puisqu'un volume de « vides » est pris en compte dans le calcul (espace occupé en z_{max} du film et z_{max} du monde).

L'équation 3.14 présente le rapport entre le volume occupé entre l'altitude z = 0 et z donnée et le volume total réel de la couche mince.

$$MV / réel = \frac{volume occupé entre 0 et z}{volume réel}$$
(3.14)

Dans ce cas, le calcul donne exactement la densité telle qu'elle pourrait être mesurée.

L'équation 3.15 présente le rapport entre le volume occupé et le volume total entre l'altitude z = 0 et une altitude z donnée, jusqu'à l'altitude maximale du monde, indépendamment de la hauteur de la couche.

$$MV / z = \frac{volume \, occupé \, entre \, 0 \, et \, z}{volume \, total \, entre \, 0 \, et \, z} \tag{3.15}$$

Ce dernier calcul permet d'observer l'évolution de la densité en fonction de l'altitude z.

La figure 3.21 a illustre une simulation de croissance inclinée sur substrat texturé. Les dimensions du monde sont 655x655x176 pixels. La couche a une épaisseur de 144 particules. Les plots cylindriques (diamètre 32 particules et hauteur 32 particules) sont organisés selon un réseau hexagonal avec un écart de 32 particules entre deux plots. La source unique inclinée à 80° par rapport à la normal du substrat produit une couche poreuse formée de colonnes inclinées à 65°.



Figure 3.21 : profils de densités selon l'axe z : a) image de la tranche d'une couche mince à colonnes inclinées ($\alpha = 80^{\circ}$ sur substrat texturé hexagonal), b) calculs des densités surfacique et volumique en fonction de l'altitude z.

Grâce au jeu des couleurs, la figure 3.21 a permet de distinguer les colonnes qui croissent aléatoirement sur la surface du substrat (taches multicolores) de celles qui sont en contact avec le réseau de plots (bleu). A partir d'une certaine épaisseur, on constate que seules subsistent les colonnes sur les plots. La compétition de croissance et l'effet filtrant du réseau est ici clairement mis en évidence.

Les paramètres de densité présentés précédemment sont calculés pour cet échantillon.

Densité surfacique DS en fonction de l'altitude z (Fig. 3.21 b, ligne pointillée noire).

Pour z = 0, la densité est de 37,5 % et correspond au taux d'occupation du substrat par le réseau. Pour z inférieur à 20, une augmentation à 42 % suivie d'une diminution à 39 % de la densité surfacique est observée. Cela correspond aux premiers stades de croissance et à l'arrêt

de la croissance d'un certain nombre de colonnes (cf. colonnes colorées de la figure 3.21 a). A partir de z = 20, l'agglomération de matière sur les plots provoque une forte augmentation de la densité jusqu'à 53 %. A partir de z = 32 (sommet des plots), une diminution de la densité est constatée jusqu'à atteindre la valeur de 42 %. Cette valeur correspondant au taux d'occupation des colonnes. Durant le dépôt, le diamètre des colonnes a tendance à augmenter, ce qui se manifeste par un accroissement de la densité de 42 à 55 % entre z = 33 et 100. A partir de z = 100, l'arrêt de la croissance des colonnes provoque la chute de la densité jusqu'à 0 % à l'altitude maximale de la couche, ici z = 144.

Densité volumique par rapport au volume total de la simulation en fonction de l'altitude z (Fig. 3.21 b, ligne continue rouge) : DV / total.

On observe une augmentation continue et quasi linéaire de la densité de 0 à 32 % pour z allant de 0 à 120. Les variations observées précédemment pour z compris entre 0 et 32 sont masquées par le rapport de taille entre le volume à ces faibles altitudes et le volume total. A partir de z = 120, la densité se stabilise pour prendre une valeur constante de 34 % à partir de z = 144. Cependant, il faut remarquer que le résultat du calcul est atténué par le volume vide pris en compte entre l'altitude réelle de la couche z = 144 et l'altitude totale « du monde » z = 176.

Densité volumique par rapport au volume réel de la couche en fonction de l'altitude z (Fig. 3.21 b, ligne continue bleu) : DV / réel.

Le comportement est semblable au cas précédent à la seule différence que le volume vide présent pour les altitudes supérieures à l'épaisseur de la couche z = 144 n'est pas pris en compte. La densité constante obtenue à partir de z = 144 est égale à 41 %. Elle correspond réellement à la densité moyenne de la couche.

Densité volumique par rapport au volume total à l'altitude z en fonction de l'altitude z (Fig. 3.21 b, ligne continue verte) : DV / z.

Pour z allant de 0 à 10, la densité augmente de 37,5 à 40 %. Cela correspond donc à la croissance sur le substrat. L'effet de la compétition de croissance et de l'arrêt conséquent de certaines colonnes est observé par la stabilisation de cette valeur. A partir de z = 20, une augmentation à 43 % est provoquée par la croissance sur les plots. Cette augmentation est instantanée dès que le seuil de z = 32 (sommet des plots) est dépassé. De z = 32 à 50, les dimensions des colonnes sont stables. La densité varie peu et est égale à 43 %. A partir de z = 20

50 et jusqu'à z = 135, la densité augmente régulièrement avec l'augmentation du diamètre des colonnes. L'arrêt de la croissance des colonnes provoque une diminution de cette densité. A z = 144 (épaisseur de la couche), la courbe de DV / z croise la courbe de DV / réel, puis continue sa décroissance jusqu'à rejoindre la courbe DV / total à z = 176, (hauteur maximale du monde).

On notera que si la hauteur maximale du monde est égale à l'épaisseur de la couche, DV / total et DV / réel seront confondues et DV / z terminera sur la valeur réelle de la couche complète.

Simul3D permet donc non seulement d'obtenir des valeurs de densités de couches minces mais aussi d'avoir la variation de cette densité dans l'épaisseur de la couche.

3.5. Conclusion

Simul3D est un logiciel de simulation de croissance tridimensionnelle, intégrant toutes les étapes de la création d'une couche mince : allure du substrat, configuration des sources de dépôt, éjection et transport des particules, agrégation sur la surface, phénomènes de diffusion, processus de croissance ainsi que l'étude de certaines propriétés structurales et topographiques des couches. De plus, la possibilité de reproduire la technique GLAD permet d'étudier la croissance de ces films particuliers.

Malgré une simplification assumée de certains processus, Simul3D permet de reproduire de manière satisfaisante les différentes structures réalisées au cours de cette thèse (cf. Chapitre 5). La possibilité d'intégrer des topographies réelles de substrat est un point très positif. Cela permet d'ouvrir le champ d'applications du logiciel non seulement à la croissance des couches minces, mais aussi à l'étude de l'influence du substrat et à des applications pour des microsystèmes. L'autre point important est le post-traitement. L'utilisation de formats de fichiers topographiques classiques fournie des données quantifiables et comparables à des données similaires réelles. La mesure de densités (surfacique et volumique) que ce soit sur la couche finale ou en cours de croissance permet de mieux connaître ce paramètre qui intervient dans de nombreux phénomènes physiques.

L'utilisation du logiciel SIMTRA [AEK08] de l'Université de Gand serait profitable à Simul3D. SIMTRA simule l'éjection de matière et le transport dans l'enceinte. Ainsi une série de données contenant l'angle et l'énergie des particules peut être utilisée en entrée de Simul3D. Enfin, le logiciel Nascam [LUC10] de l'Université de Namur est plus focalisé sur les mécanismes de diffusion de surface.

Bibliographie du chapitre 3

- [AEK08] K. Van Aeken, S. Mahieu, D. Depla, J. Phys. D: Appl. Phys., 41 (2008) 205307.
- [BAE09] S. Baek, V. Prabhu, J. Manufact. Proc., (2009).
- [BIN74] J. B. Bindell, T. C. Tisone, Thin Solid Films, 23 (1974) 31.
- [DIC01] B. Dick, M. J. Brett, T. Smy, M. Belov, M. R. Freeman, J. Vac. Sci. Technol. B, 19 (2001) 1813.
- [DIR77] A. G. Dirks, H. J. Leamy, Thin Solid Films, 47 (1977) 219.
- [DON96] L. Dong, R. W. Smith, D. J. Srolovitz, J. Appl. Phys., 80 (1996) 5682.

[GAU89] J.-S. Gau, B. Liao, Thin Solid Films, 176 (1989) 309.

- [HU09] G. Hu, G. Orkoulas, P. D. Christofides, Chem. Eng. Sci., 64 (2009) 3903.
- [IMA] http://rsbweb.nih.gov/ij/index.html
- [JEH97] H. A. Jehn, B. Rother, *Protective Coatings and thin films*, Kluwer Academic Publishers, Pays-bas (1997)
- [JIA08] S.-J. Jiang, M.-Y. Yu, Y.-W. Wei, J.-J. Tang, Chin. Phys. Lett., 25 (2008) 12.
- [KAR03] T. Karabacak, J. P. Singh, Y.-P. Zhao, G.-C. Wang, T.-M. Lu, *Phys. Rev. B*, 68 (2003) 1.
- [KEN04] S. R. Kennedy, M. J. Brett, J. Vac. Sci. Technol. B, 22 (2004) 1184.
- [LEV98] S. W. Levine, J. R. Engstrom, P. Clancy, Surf. Sci., 401 (1998) 112.
- [LIC86] S. Lichter, J. Chen, Phys. Rev. Lett., 56 (1986) 1396.
- [LUC10] S. Lucas, P. Moskovkin, Thin Solid Films, 518 (2010) 5355.
- [MAH06] S. Mahieu, G. Buyle, D. Depla, S. Heirweigh, P. Ghekiere, R. De Gryse, *Nuclear Instruments and Methods in Physics research B*, 243 (2006) 313.
- [MEA92] P. Meakin, J. Krug, Phys. Rev. A, 46 (1992) 3390.
- [OPH09] C. Ophus, E. Luber, D. Mitlin, Acta Materalia, 57 (2009) 1327.
- [OUD08] F. Oudrhiri-Hassani, L. Presmanes, A. Barnabé, P. Tailhades, *Appl. Surf. Sci.*, 254 (2008) 5796.
- [OUT83] R. A. Outlaw, J.H. Heinbockel, Thin Solid Films, 108 (1983) 79.
- [PAI91] S. M. Paik, S. Kim, I. K. Schuller, R. Ramirez, *Phys. Rev. B*, 43 (1991) 1843.
- [PAT08] C. Patzig, T. Karabacak, B. Fuhrmann, B. Raushenbach, J. Appl. Phys., 104 (2008) 1.
- [PAT79] J. W. Patten, Thin Solid Films, 63 (1979) 121.
- [QI07] H. J. Qi, J. D. Shao, D. P. Zhang, K. Yi, Z. X. Fan, Appl. Surf. Sci., 253 (2007) 3004.

[ROB95] K. Robbie, L. J. Friedrich, S. K. Dew, T. Smy, M. J. Brett, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 13 (1995) 1032.

[SMY00] T. Smy, D. Vick, M. J. Brett, S. K. Dew, A. T. Wu, J. C. Sit, K. D. Harris, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 18 (2000) 2507.

- [TAB07] K. V. Tabunshchyk, M. M. Hawkeye, A. Kovalenko, M. J. Brett, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 40 (2007) 4936.
- [TAI93] R. N. Tait, T. Smy, M. J. Brett, Thin Solid Films, 226 (1993) 196.
- [TAU09] M. Tauseef Tanvir, Y. Aoki, H. Habazaki, Thin Solid Films, 517 (2009) 6711.
- [VIC99] D. Vick, L.J. Friedrich, S.K. Dew, M. J. Brett, K. Robbie M. Seto, T. Smy, *Thin Solid Films*, 339 (1999) 88.
- [WAN00] Z. Wang, Y. Li, J. B. Adams, Surf. Sci., 450 (2000) 51.
- [WAN01] L. Wang, P. Clancy, Surf. Sci., 473 (2001) 25.
- [YAN05] Y. G. Yang, D. D. Hass, H. N. G. Wadley, Thin Solid Films, 471 (2005) 1.
- [YU02] J. Yu, J. G. Amar, Phys. Rev. B, 66 (2002) 1.
- [ZHA04] P. Zhang, X. Zheng, S. Wu, D. He, Comput. Mat. Sci., 30 (2004) 331.

Chapitre 4.

Conditions opératoires et méthodes de caractérisation

4. Conditions opératoires et méthodes de caractérisation

4.1. Conditions et dispositifs expérimentaux

4.1.1. Préparation des substrats

La préparation de substrat est un paramètre important pour la qualité finale des films. Un substrat « sale », aura des impuretés et des poussières sur sa surface. Ces défauts vont créer des inhomogénéités dans la structure du film, qui induiront des problèmes d'adhésion et détruiront les échantillons [RIC94]. Dans le cas d'un dépôt GLAD, on comprend aisément qu'une poussière de l'ordre de la centaine de nanomètres voire du micron aura un effet d'ombrage très important par rapport à l'ombrage naturel des colonnes ou à celui d'une texturation.

Les substrats sont soumis aux ultrasons dans un bain d'acétone, puis dans un bain d'éthanol. Un flux d'air est ensuite utilisé pour évacuer l'acétone et les particules qui pourraient y être en suspension. Ils sont ensuite immédiatement installés dans le porte-substrat et introduits dans l'enceinte de dépôt, où un vide résiduel de 10^{-6} Pa est maintenu en permanence.

Deux types de substrats sont utilisés.

- Des lames de verres de dimension 26x16 mm² et d'épaisseur 1 mm. Ces substrats seront utilisés pour les analyses au microscope à force atomique, pour les mesures d'épaisseur et pour les mesures de résistivité électrique.
- Des lames de silicium (100) de dimension 26x10 mm² et d'épaisseur 0,5 mm. Ces substrats seront utilisés pour les analyses au microscope électronique à balayage, les analyses par diffraction des rayons X et par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford.

4.1.2. Pulvérisation par la méthode GLAD

Tous les dépôts de chrome sont réalisés par pulvérisation cathodique magnétron en courant continu à partir d'une cible de chrome pure à 99,95% atomique, sous un plasma d'argon. Les substrats sont reliés à la masse. Aucun dispositif de chauffage n'est utilisé pendant l'élaboration. La figure 4.01 rappelle le schéma de l'enceinte de pulvérisation.



Figure 4.01 : schéma de principe de l'enceinte de pulvérisation.

La pression résiduelle dans l'enceinte est contrôlée par la capacité des groupes de pompage (S = $10 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$). La présence d'un sas d'admission permet de maintenir en permanence l'enceinte de dépôt sous vide secondaire (10^{-6} Pa).

Pendant le dépôt, la pression de travail est constante et contrôlée par l'injection continue d'argon. Les pressions de travail utilisées sont 0,11, 0,40 et 0,53 Pa.

Deux enceintes de dépôt ont été utilisées.

- le premier bâti, possède un système de rotation α manuel, et un système de rotation φ motorisé et programmable (Fig. 4.02). Le diamètre de la cible est 7,62 cm (3 pouces) et le courant appliqué est de 0,2 A (densité de courant de 44 A.m²). La distance cible-substrat est de 9,5 cm.



Figure 4.02 : schéma de principe du bâti 1.

- Le deuxième bâti est complètement manuel, aussi bien pour α que pour φ (Fig. 4.03). La cible a un diamètre de 5 cm (2 pouces) et le courant appliqué est de 0,1 A (densité de courant de 49 A.m²). La distance cible-substrat est de 6 cm. Ce montage présente par contre l'avantage de pouvoir entretenir un plasma à des pressions inférieures à celles admissibles dans le bâti 1 (de l'ordre de 10^{-1} Pa).



Figure 4.03 : schéma de principe du bâti 2.

Les densités de courant des deux montages sont sensiblement équivalentes. Il n'y aura donc pas de différences sur les propriétés des films à cause de ce paramètre. Par contre, le bâti 2 avec une pression de pulvérisation admissible et une distance cible-substrat inférieures à celles du bâti 1, va permettre de diminuer sensiblement la dispersion des atomes lors du transport et de se rapprocher des conditions optimales pour le contrôle des architectures. Le premier bâti grâce au contrôle programmable de la rotation φ est plus adapté à la réalisation de structures complexes. Dans les deux montages, les rotations α et φ sont contrôlées depuis l'extérieur de l'enceinte. Elles peuvent donc être modifiées en cours de dépôt. Lors des dépôts, aucun collimateur n'est utilisé.

4.1.3. Paramètres expérimentaux

a) Films à structure inclinée

Les films ont été obtenus en changeant systématiquement l'angle d'inclinaison α du substrat (Fig. 4.04). Les valeurs prises par α vont de 0 à 85° par pas de 5°.



Figure 4.04 : montage expérimental des films inclinés.

Trois séries de films inclinés ont été réalisées à trois pressions de travail différentes sur deux montages. Le tableau 4.05 rappelle les conditions de dépôt, la géométrie et le nombre de chocs moyens subis par un atome sur le trajet cible-substrat.

	Pression de	Distance	Nombre
	travail (Pa)	cible-substrat (cm)	de chocs
Série 1	0,53	9,5	7
Série 2	0,40	9,5	5
Série 3	0,11	6	≤ 1

Tableau 4.05 : rappel des conditions de transport.

Les séries 1 et 2, avec respectivement 7 et 5 chocs entre la cible et le substrat, vont avoir une répartition angulaire très étalée. Par contre pour la série 3, on se situe à la limite de la configuration balistique pure (quasiment aucun choc lors du trajet cible-substrat).

L'épaisseur des films est fixée à 1000 nm. Cependant, l'inclinaison des substrats induit un fort gradient d'épaisseur en fonction de la distance à la cible. C'est donc une valeur moyenne qui sera utilisée. De plus, le porte-substrat peut aussi, dans les cas de grands angles d'incidence, créer un effet d'ombrage important sur les bords de l'échantillon.

b) Films à structure zigzag

Les films avec des structures en zigzag ont été obtenus avec un angle d'inclinaison α constant et en changeant périodiquement l'orientation φ du substrat de 180°. Ce qui est équivalent à changer la valeur de l'angle d'incidence des particules de + α à - α (Fig. 4.06).



Figure 4.06 : montage opératoire des films zigzags.

Le nombre de périodes est systématiquement changé tandis que l'épaisseur totale du film est maintenue constante à 1000 nm. C'est donc la longueur du segment linéaire de base qui est changée, soit la dimension d'une demi-période. Le tableau 4.07 rappelle les caractéristiques des deux séries réalisées.

	Pression de	Nombre de	Angle d'incidence
	travail (Pa)	périodes n	α (°)
Série 1	0,53	[1/2, 1, 2, 4]	60
Série 2	0,40	[1/2, 1, 2, 3, 4, 5]	75

Tableau 4.07 : rappel des caractéristiques des films zigzags.

c) Films à structure spiralée

Les films à structure spiralée ont été réalisés avec un angle d'incidence α constant, et une variation périodique d'une fraction de tour de l'angle de rotation φ (Fig. 4.08).



Figure 4.08 : montage opératoire des films spiralés.

Les structures sont différenciées par le motif qu'elles forment en projection sur le plan xy. Cinq types de motifs ont été réalisés : triangle, carré, pentagone, hexagone, décagone. L'angle d'incidence α est fixé à 75° et la pression de travail à 0,40 Pa pour avoir des angles de colonnes suffisamment significatifs et des durées de dépôt acceptables (de l'ordre de quelques heures).

Pour une épaisseur constante de 1000 nm et deux périodes de structure spiralée, la longueur des segments varie. Il est intéressant de noter que si l'aire des motifs augmente avec le nombre de segments, le périmètre par contre reste constant.

4.1.4. Lithographie

Le réseau de plots texturant le substrat a été obtenu par électrolithographie. Un faisceau d'électrons balaye le substrat recouvert préalablement d'une résine électrosensible. Il est généré par un microscope électronique LEO Stereoscan 440 à platine eucentrique (centrale de technologie MIMENTO de l'Institut FEMTO-ST). Le réseau est réalisé par la répétition sur la surface du substrat d'un masque carré de 100 μ m de côté contenant le motif à réaliser. Cependant, si le faisceau d'électrons est précis au nanomètre, le positionnement du masque a une précision de l'ordre de 40 nm. Cette erreur introduit des décalages dans l'alignement des plots (Fig. 4.09).



Figure 4.09 : Perturbation au raccordement de 4 masques pour la réalisation de plots de chrome de 200 nm de diamètre et 400 nm de période.

Selon l'axe y, les masques 1 et 2 ainsi que les masques 3 et 4 sont correctement alignés. Par contre un décalage d'une demie-période est constaté entre les masques 1-2 et 3-4.

L'écartement trop important selon x en 0 entre les masques 1 et 2, aggrave le décalage des colonnes des masques 1 et 3. En y = 0, les masques sont trop proches, ce qui a provoqué la fusion des plots des bords et donc la création de plots déformés.

Ces perturbations ont des répercussions sur la périodicité spatiale des structures. Les films optiques utilisant cette périodicité y seront donc très sensibles [TAB07, SUM09].

La figure 4.10 présente les différentes étapes suivies pour la création d'une zone texturée sur la surface du substrat.



Figure 4.10 : création du réseau par électro-lithographie. a) insolation de la résine électrosensible, b) élimination de la résine insolée, c) dépôt de chrome, d) élimination de la résine.

Le but est de réaliser un réseau de plots cylindriques. Pour cela, le faisceau d'électrons se déplace sur chacune des positions où doit se trouver un plot. L'intensité et la durée de résidence sont réglées pour insoler la résine jusqu'au substrat et en même temps, obtenir le diamètre désiré (Fig. 4.10 a). Une fois la résine insolée, l'échantillon est plongé dans un bain révélateur qui élimine les zones bombardées par les électrons (fig. 4.10 b). Puis un dépôt de chrome est réalisé par évaporation (Fig. 4.10 c). L'épaisseur du dépôt correspond à celle des plots. Enfin, la résine restante et sa couche de chrome sont éliminées et il ne subsiste sur le

substrat que le réseau de plots (Fig. 4.10 d). L'échantillon peut maintenant être utilisé comme substrat pour nos travaux.

4.2. Paramètres de la simulation

4.2.1. Croissance sur substrat lisse

Les simulations ont été effectuées sur substrat sans sites de nucléation initiaux. En z = 0, la recherche du plus proche voisin se fait dans un cercle de rayon 5 pixels. Cette valeur a été choisie pour obtenir des dimensions et un nombre de colonnes acceptables par rapport aux dimensions du monde (655x655x325 pixels, ce qui correspond à environ 140 millions de particules pris en compte). L'énergie minimale de la condition de collage sur la couche est de 4 eV. Les énergies des voisins utilisés dans le calcul de collage sont dans l'ordre des distances croissantes 0,7, 0,5 et 0,4 eV.

Au niveau balistique, les angles de rotation α et φ varient en fonction de l'architecture désirée. On utilise une seule source, et une répartition angulaire selon les deux rotations de type Gaussienne avec un écart type de 5°. Cette dispersion assez faible permet de rester en mode balistique mais en introduisant une légère liberté aux particules. Cela réduit les risques d'artefact géométrique de calculs.

La diffusion est en mode simple : la particule cherche un site avec 15 voisins ou plus et répète une fois l'opération. Il y a donc très peu de diffusion.

En comparant les dimensions des colonnes expérimentales et simulées, on estime qu'un pixel représente pour nos simulations un cube de 10 nm de côté et donc, un groupement d'atomes plutôt qu'un atome seul. C'est à partir de cette valeur que la topographie est mesurée.

4.2.1. Croissance sur substrat texturé

Les paramètres présentés précédemment sont aussi utilisés pour la croissance sur substrat texturé. Les plots sont cylindriques et organisés selon un réseau carré. La dimension du réseau est l'objet de notre étude et va donc varier.

4.3. Moyens de caractérisation

4.3.1. Microscopie électronique à balayage MEB

Le microscope électronique à balayage utilisé est un JEOL JSM-6400F à effet de champ [JEO]. La tension d'accélération des électrons appliquée est de 5 kV. Les échantillons sur silicium sont fracturés et positionnés sur le porte-substrat. L'observation de la tranche permet de mesurer les angles et le diamètre des colonnes. L'observation de la surface permet de visualiser la forme et l'organisation des colonnes en fonction de la direction incidente du flux de particules. Un grossissement de x50 000 est utilisé systématiquement pour tous les échantillons. Des clichés additionnels à d'autres grossissements sont réalisés selon les besoins.

4.3.2. Microscopie à force atomique AFM

Le microscope à force atomique utilisé est un nanoscope IIIa multimode [VEE]. Le mode contact est mis en oeuvre. Les zones scannées ont un côté de l'ordre du micromètre.

Les images de topographie sont ensuite traitées avec Gwyddion [GWY] pour obtenir les paramètres de rugosité.

4.3.3. Caractérisation électrique

Les mesures de résistivité électrique en fonction de la température sont réalisées par la méthode des 4 pointes de Van der Pauw [PAU58]. Les conditions particulières garantissant la validité des données recueillies étaient remplies :

- les points de contact sont situés sur les bords de l'échantillon,
- les contacts sont suffisamment petits,
- l'échantillon est uniforme en épaisseur,
- l'échantillon est continu.

La figure 4.11 présente le schéma du montage.



Figure 4.11 : système de mesure de résistivité Van der Pauw.

Des vis micrométriques permettent d'assurer le contact entre l'échantillon et les pointes recouvertes d'or. Une fois le contact établi, la pression est ajustée pour obtenir des résistances du même ordre de grandeur entre chaque pointe. Les distances entre les pointes ont été gardées constantes pour tous les échantillons. La position des films sous les pointes, relativement à l'orientation des structures est la même pour toutes les mesures. Ces précautions sont prises pour éliminer les artefacts possibles dus au système de mesure.

Une série de 4 valeurs d'intensité du courant est appliquée entre deux contacts pendant que la tension résultante est mesurée aux bornes des deux autres. Cela permet de tracer la caractéristique du système et de valider le comportement ohmique des contacts. Les résistances R_A et R_B de l'échantillon sont ainsi obtenues.

Avec

$$R_{A} = \frac{R_{21,34} + R_{12,43} + R_{43,12} + R_{34,21}}{4} (\Omega)$$

$$R_{B} = \frac{R_{32,41} + R_{23,14} + R_{14,23} + R_{41,32}}{4} (\Omega)$$

Connaissant l'épaisseur de l'échantillon, la résistivité est alors obtenue par :

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \left(\frac{R_A + R_B}{2} \right) F \tag{4.02}$$

Avec d = épaisseur du film (m),

F = facteur de correction de Van der Pauw.

Le facteur de correction F est calculé en résolvant l'équation suivante :

$$R = \frac{1 + \frac{F}{\ln 2} a \cosh\left(\frac{e^{\frac{\ln 2}{F}}}{2}\right)}{1 - \frac{F}{\ln 2} a \cosh\left(\frac{e^{\frac{\ln 2}{F}}}{2}\right)}$$
(4.03)

R est le rapport des deux résistances mesurées (R_A/R_B ou R_B/R_A). Il est toujours supérieur à 1. Un profil de variation de température est appliqué au porte-substrat. Une mesure de résistivité est effectuée tout les 2 K (Fig. 4.12).



Figure 4.12 : mesure de résistivité électrique d'un échantillon de chrome à structure inclinée ($\alpha = 75^\circ$, $\beta = 35^\circ$) en fonction de la température.

La température de l'échantillon passe de 294 à 543 K et retour à 294 K, puis ce cycle est répété. Lors de la première montée en température, le film s'oxyde sans doute en partie et prend une structure stable en température. En effet, lors des variations suivantes en température, les mesures sont répétables et proportionnelles à la température, comme on peut s'y attendre pour un métal. Cette partie transitoire des mesures n'est pas utilisée pour étudier les films.

4.3.4. Analyses par diffraction des rayons X

Les analyses par diffraction des rayons X (DRX) sont réalisées en configuration θ -2 θ avec une anticathode de cobalt Co-K α ($\lambda = 1,78819$ Å). A partir des diffractogrames obtenus, la méthode de Laue-Scherrer [EBE89], permet de déterminer la taille des cristallites (4.04).

$$a = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \tag{4.04}$$

Avec a = taille des cristallites (Å),

- $\lambda =$ longueur d'onde du faisceau de rayon X ($\lambda_{K\alpha Co} = 1,78819$ Å),
- β = largeur du pic à mi-hauteur (°),
- θ = angle de Bragg du pic (°).

4.3.5. Mesures de l'épaisseur par profilometrie

Un profilomètre tactile Tencor Alpha Step IQ [KLA] est utilisé pour réaliser la mesure de l'épaisseur des films. La fixation de l'échantillon dans le porte-échantillon entraîne un masquage des bords du substrat. La pointe se déplace sur la surface du film perpendiculairement à la marche. Le déplacement est suffisamment important sur le film et sur le substrat pour pouvoir garantir le parallélisme entre les deux surfaces au bord de l'échantillon. Un minimum de quatre mesures est réalisé autour de l'échantillon pour avoir une valeur moyenne de l'épaisseur. Une incertitude de 30 nm sur l'épaisseur est obtenue.

4.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu la manière de préparer les substrats. Puis les techniques utilisées pour obtenir les trois types de films GLAD élaborés : films à structures inclinées, zigzags et spiralées. On peut regretter l'absence de collimateur qui aurait été utile pour filtrer la répartition angulaire étalée due aux pressions de travail trop « élevée ». L'installation d'un tel système dans les bâtis de dépôt ainsi qu'une modification du magnétron pour maintenir un plasma stable à des pressions inférieures sont fortement conseillées. De plus, une modification du porte-substrat pour éliminer son effet d'ombrage est suggérée. Les paramètres utilisés dans la simulation de croissance sont présentés. Le procédé d'obtention des réseaux a été ensuite présenté. Enfin, les moyens de caractérisations utilisés sont listés.

Bibliographie du chapitre 4

[EBE89] J. P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Dunod, Paris, 1989.
[GWY] http://gwyddion.net
[JEO] http://www.jeol.com
[KLA] http://www.kla-tencor.com
[PAU58] L. J. Van der Pauw, *Philips Technical Review*, 20 (1958) 220.
[RIC94] A. Richardt, A.-M. Durand, *le vide, les couches minces, les couches dures*, Editions
In Fine, Paris, 1994.
[SUM09] M. A. Summers, K. Tabunshchyk, A. Kovalenko, M. J. Brett, *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, 7 (2009) 76.
[TAB07] K. V. Tabunshchyk, M. M. Hawkeye, A. Kovalenko, M. J. Brett, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 40 (2007) 4936.
[VEE] http://www.veeco.com

Chapitre 5.

Etude des architectures produites

5. Etude des architectures produites

Quatre types de films sont réalisés dans le but d'étudier l'influence de l'architecture sur les propriétés structurales et physiques. Les trois premiers types d'architectures réalisées et étudiées rentrent dans une même catégorie : la croissance d'architectures colonnaires contrôlées organisées aléatoirement sur le substrat. Ces architectures sont :

- des structures 1D : colonnes inclinées,
- des structures 2D : zigzags,
- des structures 3D : spires à différents motifs.

Ces films sont réalisés sur substrats sans sites initiaux de germination. Le quatrième type de modification des architectures repose sur l'organisation spatiale des structures à la surface du substrat.

Le chrome est un métal. Il conserve une structure cristalline quand on l'élabore en couche mince. Sa température de fusion est $T_m = 2180$ K. Le système de dépôt n'étant pas contrôlé en température, le substrat est à la température ambiante. Cependant, les ions du plasma transmettent une partie de leur énergie quand ils percutent le substrat. On peut donc s'attendre à une augmentation de la température de l'échantillon au cours du dépôt de l'ordre de quelques dizaines de degrés. Pour des films de titane, un dépôt de 45 min sous un plasma d'argon, provoque une élévation de la température de l'ordre de la cinquantaine de degrés Celsius [BES07]. Von der Donker rapporte une élévation de la température du substrat de 100°C au bout de 1800 s pour un plasma RF d'hydrogène et de silane (0,7%) [DON06]. Pour déterminer la structure des films par le diagramme de Thornton, on prendra comme rapport T/Tm une plage de valeurs comprises entre 0,13 et 0,16.

Le diagramme de Thornton permet d'estimer la microstructure des films réalisés durant ces travaux en fonction de la température du substrat et de la pression de travail (Fig. 5.01).



Figure 5.01 : diagramme de Thornton [THO74] : a) structure des films déposés à 0,53 Pa : structure colonnaire fine, b) structure des films déposés à 0,40 Pa : frontière entre des structures colonnaires fines et des structures de la zone T, c) structure des films déposés à 0,11
Pa : structure colonnaire soumise à la compétition de croissance.

On constate que les trois séries ne sont pas situées dans les mêmes zones. La série à 0,11 Pa (0,8 mTorr) est dans la zone T. D'après Mahieu *et al.* [MAH06], on est en présence d'une mobilité importante des atomes avec la possibilité de diffuser entre les grains. Un phénomène de compétition de croissance doit être observé. La structure est colonnaire mais change avec l'épaisseur, notamment dans les premiers stades de croissance. La série à 0,53 Pa se situe dans la zone I (Thornton) ou Ic (Mahieu). Dans ce cas, il y a un phénomène d'ombrage naturel et pas de diffusion entre les grains. La structure est colonnaire et plus poreuse que la précédente. Par contre la série à 0,40 Pa est d'après le diagramme à la frontière des deux zones. Ceci implique que le type de croissance des structures peut évoluer pendant le dépôt, de manière difficilement prévisible. On peut donc déjà s'attendre à avoir des structures différentes en fonction des pressions de travail utilisées.

5.1. Colonnes inclinées

Ces structures, qui sont les plus simples à réaliser, permettent d'étudier non seulement l'action de l'organisation interne sur les propriétés, mais aussi les mécanismes mis en jeu lors de la

croissance. En connaissant l'action des paramètres extérieurs sur la croissance des structures, la croissance de n'importe quelle architecture sera plus aisée et ainsi que la prédiction des propriétés finales des couches. L'étude expérimentale et la simulation doivent de ce fait être étroitement liées et mises en parallèle de manière systématique.

5.1.1. Etude des angles de colonnes β

La valeur de l'angle des colonnes est déduite de mesures réalisées sur les images obtenues par le microscope électronique à balayage (MEB). Une moyenne de 4-5 valeurs est ainsi réalisée. L'angle de colonne β s'affranchit ainsi des artefacts dus à la cassure de l'échantillon et à l'inclinaison de la surface. La figure 5.02 présente un échantillon d'images obtenues expérimentalement et par la simulation.



Figure 5.02 : images MEB et simulées. a) $\alpha = 0^{\circ}$, $\beta = 0^{\circ}$, P = 0.53 Pa, b) $\alpha = 0^{\circ}$, $\beta = 0^{\circ}$, c) $\alpha = 40^{\circ}$, $\beta = 32.7^{\circ}$, P = 0.11 Pa, d) $\alpha = 40^{\circ}$, $\beta = 25.9^{\circ}$, e) $\alpha = 60^{\circ}$, $\beta = 45.5^{\circ}$, P = 0.11 Pa, f) $\alpha = 60^{\circ}$, $\beta = 45.5^{\circ}$.

La structure colonnaire des films expérimentaux est bien vérifiée, de même que celle des films de simulation. Sur les images de la simulation, on observe clairement le phénomène de compétition entre les colonnes qui se produit lors des premiers stades de croissance. Sur la

figure 5.05 f, on voit que les colonnes sont verticales dans les premiers nanomètres puis commencent à s'incliner quand le phénomène d'ombrage commande la croissance.

A partir de ces images, l'angle des colonnes est mesuré. La figure 5.03 représente les angles de colonnes β des trois séries réalisées aux pressions de travail 0,11, 0,40 et 0,53 Pa et des angles de colonnes issus de la simulation en fonction de l'angle d'incidence théorique α des atomes.



Figure 5.03 : angles des colonnes en fonction de l'angle d'incidence. Les carrés rouges pleins représentent la série déposée à 0,53 Pa. Les cercles bleus représentent la série déposée à 0,40 Pa. Les étoiles noires pleines représentent la série déposée à 0,53 Pa. Les triangles représentent la simulation. La ligne continue est la règle de Tait et celle en pointillé la règle des tangentes.

Les deux modèles les plus classiques, règle de Tait [TAI93] et règle des tangentes [NIE66], sont représentés par les lignes continues (Tait) et pointillées (Tangentes). Leur expression est rappelée ci dessous.

$$\tan(\beta) = \frac{\tan(\alpha)}{2}$$

$$\beta = \alpha - \sin^{-1}(\frac{1 - \cos(\alpha)}{2})$$
(5.01)

On rappelle que la règle des tangentes a été obtenue de manière empirique et la loi de Tait, à partir de considérations géométriques basées sur les résultats de simulation de croissance 2D.

Ces deux modèles sont couramment utilisés pour prédire le lien entre l'angle d'incidence des particules α et l'angle des colonnes β .

Les résultats obtenus par la simulation peuvent être séparés en deux domaines. Dans la tranche $\alpha = 0$ à 40°, les angles des colonnes suivent la règle des tangentes. A partir de 50°, la loi de Tait est suivie. Entre les deux domaines, pour des angles α allant de 40 à 50°, l'angle des colonnes β varie progressivement de 25 à 40°. Bien que la simulation soit basée sur un modèle encore assez simple, les résultats en mode balistique sont satisfaisants, puisqu'on retrouve dans le cas idéal les modèles classiques et leurs domaines de validité couramment admis.

Pour les films expérimentaux, on a vu dans le premier chapitre que la répartition angulaire du flux incident était reliée à la pression de travail. Plus la pression est importante, plus il y aura de dispersion lors du trajet des atomes. Le tableau 5.04 rappelle les conditions de transport des trois séries.

	Pression de	Distance	Nombre
	travail (Pa)	cible-substrat (cm)	de chocs
Série 1	0,53	9,5	7
Série 2	0,40	9,5	5
Série 3	0,11	6	<u>≤</u> 1

Tableau 5.04 : rappel des conditions de transport des films à structures inclinées.

Pour la série à 0,53 Pa, on prévoit en moyenne 7 collisions avant qu'un atome atteigne le substrat. Il y a donc une forte dispersion. Deux conséquences de ces conditions de transport sont ici visibles. Premièrement, l'angle des colonnes β ne dépasse pas 20° même pour les plus hautes valeurs de l'angle d'incidence. A partir de $\alpha = 30^\circ$, l'angle des colonnes quitte la zone définie par les deux modèles. Deuxièmement, la dispersion de l'angle d'incidence induit une dispersion importante dans l'angle des colonnes. Dans ces conditions, on ne peut pas élaborer de films inclinés avec un angle de colonnes précis et prévisible.

La série à 0,40 Pa, avec 5 collisions en moyenne, présente aussi une saturation de β . Jusqu'à α = 50°, les angles de colonnes β restent entre les deux modèles. Il est ainsi possible d'obtenir des films avec des angles de colonnes prévisibles jusqu'à des valeurs de 35°. Pour α supérieurs à 50°, β prend des valeurs inférieures à 40° avec des variations de l'ordre d'une petite dizaine de degrés.

Enfin, pour la série à 0,11 Pa, il y a un nombre moyen de collisions inférieur à 1. La répartition angulaire du flux ne dépend que de l'éjection de matière. Dans ce cas, on retrouve le comportement prévu par la loi de Tait. L'augmentation de β avec l'angle d'incidence est continue et précise. On peut dans ces conditions obtenir l'angle de colonnes voulu de manière satisfaisante.

Cette variation de l'angle en fonction de la pression de travail avait déjà été mise en évidence dans quelques études [ABE97, FUJ88] (Fig. 5.05).



Figure 5.05 : angle des colonnes en fonction de la pression [FUJ88].

Les mesures de Fujiwara *et al.* [FUJ88] sont réalisées sur des couches de fer déposées par évaporation avec une température de substrat de 200 °C et un angle d'incidence de 64°. Pour des pressions supérieures à 0,5 Pa, où le nombre de collisions est important, l'angle des colonnes est de l'ordre de la dizaine de degrés. Quand la pression diminue à 0,1 Pa, l'angle des colonnes augmente et atteint un palier à $\beta = 37^{\circ}$. Pour des pressions inférieures à 10^{-2} Pa, l'angle des colonnes augmente de nouveau jusqu'à dépasser les valeurs prédites par la loi de Tait (48°) et la règle des tangentes (47°).

En favorisant la diffusion de surface des particules, la température conduit à redresser les colonnes et donc diminuer β . Ceci explique le palier observé pour les pressions comprises entre 10^{-1} et 10^{-2} Pa, inférieur à la valeur donnée par les modèles. Les auteurs ne spécifient
pas la distance entre la source et le substrat. Le nombre de collisions n'est donc pas connu. Cependant, la formule simplifiée du libre parcours moyen λ (cf. Chapitre 1) donne pour une pression de 5.10⁻³ Pa une valeur de 133 cm. On peut supposer que cette valeur est largement supérieure à la distance cible-substrat. Ces conditions expérimentales garantissent un nombre de chocs nul. L'augmentation de β entre 10⁻² et 10⁻³ Pa s'explique par un filtrage géométrique progressif de la répartition angulaire. En effet, les libres parcours moyens respectifs sont 66 et 660 cm. Ces valeurs sont supérieures aux dimensions courantes d'enceintes de laboratoire. Dans le cas où λ est de l'ordre de grandeur de la distance cible-substrat et inférieur aux dimensions de l'enceinte, les atomes arrivant sur le substrat peuvent prendre toutes les valeurs comprises entre -90 et 90° avec une seule collision (Fig. 5.06 a). Dans le cas où λ est supérieur aux dimensions de l'enceinte et donc à fortiori à la distance cible-substrat, la première collision subie par les atomes sera une des surfaces du système (enceinte ou substrat). La répartition angulaire ne dépend plus que du rapport de forme entre la cible et le substrat (Fig. 5.06 b).



Figure 5.06 : filtrage géométrique du flux de matière par l'enceinte. a) cas où le libre parcours moyen est de l'ordre de la distance cible-substrat. α prend des valeurs comprises entre -90 et 90°, b) cas où le libre parcours moyen est supérieur à la distance cible-substrat. α prend des valeurs dépendant du rapport de forme cible-substrat.

Dans la figure 5.05, les trois pressions utilisées dans nos travaux sont replacées. Elles se situent à l'endroit du saut de l'angle β d'une valeur faible (13°) à une valeur plus importante (35°).

Le paramètre pression est donc très important dans la technique GLAD. La pression de travail doit être choisie pour avoir un libre parcours moyen supérieur ou égal à la distance ciblesubstrat. Si ce n'est pas possible il est nécessaire de placer un collimateur entre la cible et le substrat pour contrôler la répartition angulaire du flux incident. Sans ces précautions, les structures GLAD ne seront pas maîtrisées.

5.1.2. Aspect de la surface

L'analyse de l'évolution de la surface a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie à force atomique en mode contact (AFM) (Fig. 5.07).



Figure 5.07 : surface des films. Première ligne : MEB. Deuxième ligne : AFM. Troisième ligne : Simulation.

Pour $\alpha = 0^{\circ}$, les colonnes sont organisées aléatoirement sur la surface. Les films expérimentaux à 0,11 Pa ont des colonnes en forme d'amandes effilées. La simulation présente des colonnes aux formes arrondies. Les films sont denses. Pour $\alpha = 45^{\circ}$, les structures deviennent plus grosses et commencent à s'aligner selon un axe perpendiculaire au flux d'atomes. Pour $\alpha = 80^{\circ}$, les colonnes se sont rassemblées et organisées

perpendiculairement au flux. On remarque que le film est poreux. L'inclinaison des colonnes a une forte incidence sur l'allure de la surface. A partir des images AFM, les paramètres de rugosité sont calculés. La figure 5.08 présente la rugosité quadratique S_q des films expérimentaux et simulés en fonction de l'angle d'incidence des particules.



Figure 5.08 : rugosité quadratique des films inclinés expérimentaux (étoiles rouges) et simulés (carrés noirs).

Les films expérimentaux présentés ici sont tirés de la série déposée à 0,11 Pa. On constate une augmentation de la rugosité avec l'augmentation de l'angle d'incidence. Ceci concorde avec les observations réalisées précédemment. Pour les films expérimentaux, S_q varie de 5 à 15 nm, soit un facteur de trois. Pour la simulation, S_q varie de 3 à 16 nm, soit un facteur de 5. Cet écart s'explique par le fait que la simulation est en mode balistique. La simulation donne une idée générale de l'allure de l'évolution de la rugosité en fonction de l'angle d'incidence. C'est ainsi qu'on peut constater une augmentation marquée à partir de $\alpha = 70^{\circ}$.

5.1.3. Dimensions des colonnes

L'objectif des films GLAD est d'élaborer des matériaux possédant une structure anisotrope. La géométrie est un premier point, mais on espère aussi obtenir des structures colonnaires dont on maîtrise les dimensions tout au long du dépôt. Dans le cas de colonnes inclinées simples, on cherche dans la mesure du possible à obtenir une homogénéité des structures entre elles et dans l'épaisseur.

Cependant, en fonction de la densité des films et de la compétition de croissance, le diamètre des colonnes peut évoluer en fonction de l'épaisseur (Fig. 5.09).



Figure 5.09 : Observation par MEB des colonnes a) surface $\alpha = 0^{\circ}$, P = 0,53 Pa, b) surface $\alpha = 85^{\circ}$, P = 0,11 Pa, c) tranche $\alpha = 85^{\circ}$, P = 0,11 Pa.

A faible angle d'incidence, les colonnes ont une forme allongée avec des dimensions de 100 nm de long et une cinquantaine de large. Pour $\alpha = 85^{\circ}$ et une pression de travail de 0,11 Pa, les colonnes sont polygonales et ont des dimensions très variables. Les plus petites sont de l'ordre 100 nm, alors que les plus grosses atteignent des sections de 200x400 nm². La taille des colonnes en surface est donc fortement influencée par l'inclinaison du substrat. De plus, sur la figure 5.09 b, on peut voir des germinations secondaires le long des colonnes.

La figure 5.09 c permet de visualiser l'évolution des colonnes dans l'épaisseur, pour un film α = 85° déposé avec une pression de 0,11 Pa. On constate que les dimensions des structures ne sont pas homogènes. En début de croissance, le diamètre des colonnes est de l'ordre de la centaine de nanomètres. Au cours du dépôt, la croissance secondaire permet à certaines colonnes de s'élargir et ainsi d'avoir une surface plus importante pour capter les atomes. Une

fois ce phénomène amorcé, elles ne s'arrêtent plus et occupent la place de colonnes moins « performantes ». Les dimensions des colonnes varient avec l'angle d'incidence du flux. Cependant il n'est pas possible avec nos conditions expérimentales de contrôler ce point. Il reste toutefois envisageable qu'avec des matériaux autres que le chrome ou en changeant l'énergie des atomes incidents, on puisse maîtriser la forme et les dimensions des colonnes.

5.1.4. Dimensions des cristallites

L'étude par diffraction des rayons X (DRX) donne l'orientation cristallographique privilégiée des grains de chrome des séries de films déposés à 0,40 et 0,53 Pa (Fig. 5.10).



Figure 5.10 : diffractograme de rayons X de films de chrome déposés à 0,40 et 0,53 Pa.

En accord avec les résultats de Lintymer *et al.* sur les films de chrome à structure inclinée [LIN03], nos échantillons présentent une orientation préférentielle selon le plan (110). Des traces des plans (211) et (220) sont détectées sur certains échantillons.

La figure 5.11 présente les diffractogrames des films à colonnes inclinées déposés à 0,11 Pa et pour différents angles d'incidence α du flux de particules.



Figure 5.11 : diffractogrames des rayons X de la série à 0,11 Pa pour différents angles d'incidence α.

Pour ces films, l'orientation préférentielle est encore le plan (110) avec des traces du plan (220). Par contre, à partir d'un angle d'incidence $\alpha = 40^{\circ}$, les plans (200) et (211) commencent à apparaître. On peut alors suggérer que les grains tendent à devenir « équiaxes » avec α .

La figure 5.12 présente l'évolution de la taille des cristallites du plan (110) des trois séries de films en fonction de l'angle des colonnes.



Figure 5.12 : dimensions des grains calculés avec le plan (110).

Pour les trois pressions, la taille des cristallites augmente linéairement avec l'angle d'incidence α . Elle passe de 20 nm pour $\alpha = 0^{\circ}$ à 40 nm pour $\alpha = 85^{\circ}$. On remarquera tout de même que pour les séries à 0,40 et 0,53 Pa, la taille des cristallites commence par diminuer jusqu'à respectivement $\alpha = 30$ et 20°. Ces angles d'incidence sont aussi ceux à partir desquels les angles de colonnes se stabilisent.

5.1.5. Densité des films

Du fait du phénomène d'ombrage, la densité des films inclinés doit diminuer avec l'angle d'incidence du flux.

a) Modèle de densité par simulation

Les logiciels de simulation et les modèles de croissance permettent d'obtenir des lois de comportements de la densité ξ en fonction de l'angle d'incidence. Les trois modèles les plus courants sont présentés par les équations 5.02, 5.03 et 5.04.

$$\xi = \xi_0 (1 - c \cdot \tan \alpha) \tag{5.02}$$

Avec c = constante.

Cette formule est obtenue à partir de simulations de croissance 2D et de considérations géométriques sur la relation entre α et β [DIR77]. Cette expression est directement dérivée de la règle des tangentes. Les auteurs proposent pour la constante c une valeur de 0,106 pour du germanium amorphe.

Paik modifie cette relation (5.03) et utilise c = 0,15

$$\xi = \frac{\xi_0}{1 + c \cdot \tan \alpha} \tag{5.03}$$

Tait développe lui aussi un logiciel de simulation de croissance 2D et en déduit la relation entre les angles d'incidence et de colonnes présentés précédemment. Il détermine de la même manière à partir de considérations géométriques entre des disques un espacement entre colonnes. La densité qu'il propose (5.04) est l'inverse de cet espacement, soit :

$$\xi = \frac{2\xi_0}{1 + \frac{1}{\cos\alpha}} \tag{5.04}$$

On constate que tous ces modèles utilisent des fonctions trigonométriques. Il y a donc un artefact de calcul pour $\alpha = 90^{\circ}$. Le modèle de Dirks tend vers moins l'infini, les deux autres vers zéro. Ces modèle sont tracés figure 5.13.



Figure 5.13 : Profils de densité obtenus par différents modèles et par la simulation de croissance grâce à Simul3D.

Sur la figure 5.13, nous avons aussi placé les mesures obtenues à partir de nos simulations. La majorité des propriétés des films GLAD deviennent particulières pour des angles d'incidence supérieurs à 60-70°. Notre simulation montre un comportement en adéquation avec cette assertion, ainsi que d'autres auteurs [WAN01]. De ce fait, le modèle de Tait ne semble pas être le plus pertinent pour décrire la densité. En effet, à cause de la fonction cosinus, la densité diminue dès que α augmente. Le modèle de Dirks, avec sa limite en moins l'infini pour $\alpha = 90^{\circ}$, n'a pas de sens physique. Le modèle de Paik conserve des valeurs de densité positive sur toute la gamme de variation de α (0-90°) et propose une diminution brusque de la densité pour $\alpha = 70^{\circ}$. C'est donc ce modèle que nous allons utiliser dans la suite de nos travaux.

b) Approche par la RBS

Une des estimations de la mesure de la densité des films à structures inclinées a été réalisée par RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy). Cette méthode ne donne pas accès directement à la densité du film dans son volume, mais à une densité surfacique par rapport à celle correspondant à celle du massif. La figure 5.14 présente l'évolution de cette mesure pour quelques films déposés à 0,53 Pa.



Figure 5.14 : densité surfacique RBS en fonction de l'angle d'incidence α des particules.

La ligne continue est obtenue avec le modèle de Paik avec c = 0,1. On observe bien une chute de la densité pour $\alpha = 70^{\circ}$. Pour des angles d'incidence inférieurs à 70°, la densité est égale à celle du massif.

c) Estimation par des observations extérieures

On a constaté que pour une pression de 0,11 Pa, les films déposés avec α inférieur à 30° ont tendance à se décoller. Pour des pressions de 0,40 Pa, les films ne se décollent que pour des angles α inférieurs à 15°. Les films déposés à 0,53 Pa ne se décollent pas. Cela provient sans doute d'un changement d'état des contraintes. En effet, la littérature [HOF77] rapporte une augmentation des contraintes internes en compression lorsque la pression de pulvérisation chute. Les pressions utilisées dans notre étude (de 0,53 à 0,11 Pa) sont certainement concernées par cette augmentation de contraintes. On peut considérer en première approximation que plus les couches sont contraintes, plus elles sont denses. Ceci permet de supposer qu'à faible incidence, la densité des films augmente quand la pression diminue. L'observation au MEB de la tranche des films à $\alpha = 0^\circ$ permet de confirmer cette hypothèse (Fig. 5.15).



Figure 5.15 : image MEB de la tranche de films de chrome. $\alpha = 0^{\circ}$, a) P = 0,11 Pa, b) P = 0,53 Pa.

La structure du film déposé à 0,11 Pa est compacte. Les colonnes sont peu distinctes et la surface est lisse. A l'inverse, la surface du film déposé à 0,53 Pa est plus contrastée et la couche semble plus poreuse.

Cependant, avec la diminution de la pression, le flux incident est plus directif et donc l'effet d'ombrage durant la croissance est plus important. Ainsi, quand l'angle d'incidence augmente, les films déposés à 0,11 Pa auront plus facilement tendance à devenir poreux que ceux déposés à 0,53 Pa.

d) Modèle proposé

A partir de toutes ces considérations, deux constatations apparaissent :

- A faible angle d'incidence, plus la pression est faible, plus la couche est dense. Ceci permet de déterminer la densité par rapport au massif pour $\alpha = 0^{\circ}$ de chacun de nos films. Pour la série à 0,11 Pa, $\xi_0 = 1$; pour la série à 0,40 Pa, $\xi_0 = 0,98$; pour la série à 0,53 Pa, $\xi_0 = 0,95$.

- Plus la pression est faible, plus la densité des films chutera vite en fonction de l'angle d'incidence. La série à 0,11 Pa verra sa densité varier rapidement avec l'augmentation de l'angle d'incidence, alors que celle de la série à 0,53 Pa variera très peu. La série à 0,40 Pa va évoluer un peu plus vite que celle à 0,53 Pa mais beaucoup moins que celle à basse pression.

Le modèle de Paik est donc utilisé et les paramètres ξ_0 et c ajustés pour correspondre à ces critères. Le tableau de la figure 5.16 a donne les valeurs des paramètres utilisés dans l'équation 5.03 et la figure 5.16 b illustre les profils obtenus.

a)

Pression (Pa)	ξ0	с
0,11	1	0,06
0,40	0,98	0,02
0,53	0,95	0,015



Figure 5.16 : profils de densité proposés pour les films inclinés.

On a bien une très faible diminution de la densité de la série à 0,53 Pa. Pour $\alpha = 85^{\circ}$, la variation est de 10 %. La série à 0,40 Pa, un peu plus dense pour $\alpha = 0^{\circ}$, présente une diminution un peu plus importante à $\alpha = 85^{\circ}$ (15 %). Les deux profils se coupent aux alentours de $\alpha = 80^{\circ}$. Par contre, la série à 0,11 Pa varie très rapidement. Partie de $\xi_0 = 1$, elle rejoint la densité de la deuxième série (0, 97) pour $\alpha = 30^{\circ}$, puis celle de la première série (0,94) pour $\alpha = 45^{\circ}$. Pour $\alpha = 85^{\circ}$, la densité est de 55 %.

Ces profils vérifiant les critères déterminés pour le comportement de la densité des films en fonction de l'angle d'incidence pour les trois séries, ils seront donc utilisés par la suite dans le modèle électrique du chapitre 6.

e) La mesure de résistivité électrique comme révélateur de la densité ?

On a constaté lors de la montée en température de la mesure électrique, une variation de la résistivité à 300 K probablement due à une oxydation partielle du film de chrome. La différence de résistivité $\Delta \rho$ entre la mesure avant la montée en température et celle après est mesurée. Cette valeur est normalisée par rapport à la valeur absolue de la différence $\Delta \rho(0^{\circ})$ mesurée pour $\alpha = 0^{\circ}$, respectivement à chaque série, et est tracée en fonction de l'angle d'incidence des particules (Fig. 5.17).



Figure 5.17 : différence de résistivité à 300 K après un passage a 540 Ken fonction de l'angle d'incidence α.

La différence de résistivité pour la série déposée à 0,40 Pa est faible pour α compris entre 0 et 50° puis augmente légèrement. Pour la série à 0,53 Pa, cette différence augmente légèrement avec l'angle d'incidence avec une grande dispersion dans les valeurs mesurées. Pour la série à 0,11 Pa, la différence est négative pour α compris entre 0 et 55°. Cela veut dire que la couche est plus résistive avant la montée en température qu'après. A partir de $\alpha = 55°$, la différence de résistivité devient positive et augmente fortement jusqu'à être supérieure aux deux autres séries. La couche à 0,53 Pa est suffisamment poreuse pour pouvoir s'oxyder pour tous les angles d'incidence. Les couches à 0,40 Pa sont plus denses puisqu'elles ne s'oxydent légèrement que pour des angles α supérieurs à 50°. Enfin, les couches déposées à 0,11 Pa sont très denses pour α inférieurs à 55° puis deviennent brusquement de plus en plus poreuses avec

α. On peut ainsi considérer, que ces mesures confirment les profils de densités proposés précédemment.

5.1.6. Résistivité électrique

La mesure de la résistivité électrique des films de chrome est réalisée par la méthode 4 pointes de Van der Pauw [PAU58] en fonction de la température. Le TCR est calculé et prend les valeurs moyennes de 0,75, 0,8 et 1,1.10⁻³ K⁻¹, pour les séries respectivement réalisées à 0,53, 0,4, 0,11 Pa. Plus la pression diminue, plus le TCR augmente et se rapproche de celui du matériau massif. On notera cependant qu'avec l'augmentation de l'angle d'incidence α , la valeur du TCR de la série à 0,11 Pa diminue progressivement jusqu'à 0,9.10⁻³ K⁻¹. On peut déjà en déduire que la structure de cette série va varier avec α . La résistivité électrique des films inclinés est représentée en fonction de la température (Fig. 5.18).



Figure 5.18 : résistivité électrique en fonction de la température pour les films inclinés déposés à 0,11 Pa.

Pour tous les angles d'incidence, la résistivité augmente linéairement avec la température. Le comportement métallique des films est ainsi confirmé pour tous les échantillons, quelles que soient les conditions de dépôt. On constate que la résistivité augmente d'un ordre de grandeur avec l'angle d'incidence. La résistivité réduite est tracée en fonction de l'angle des colonnes (Fig. 5.19).



Figure 5.19 : résistivité électrique en fonction de l'angle des colonnes pour différentes pressions.

L'angle des colonnes et la pression de dépôt permettent de visualiser les comportements électriques des trois séries. On ne peut que constater l'influence importante de ces paramètres sur les propriétés de conduction. Pour une pression de travail de 0,11 Pa, en sélectionnant un angle de colonnes entre 0 et 60°, il est possible d'obtenir des films jusqu'à 15 fois plus résistifs que le massif. Les séries à plus basse pression, du fait de la saturation de l'angle des colonnes présentent une variation trop brusque pour pouvoir sélectionner une valeur de résistivité très précise. De plus, la dispersion et le contrôle de leur structure rendent encore plus hasardeux ce point.

Le chapitre 6 porte sur l'élaboration d'un modèle permettant d'obtenir les propriétés électriques des films en fonction de leurs caractéristiques physiques et structurales.

5.2. Zigzags

Les séries de films avec des structures en zigzag ont été obtenues avec un angle d'inclinaison α constant de 75 et 85° et en changeant périodiquement l'orientation φ du substrat de 180°. Le nombre de périodes est systématiquement changé pendant que l'épaisseur totale du film est maintenue constante à 1000 nm. C'est donc la longueur de l'élément linéaire de base qui est changé. Le tableau 5.20 rappelle les caractéristiques des séries.

	Pression de	Période n	Angle d'incidence
	travail (Pa)		α (°)
Série 1	0,53	[1/2, 1, 2, 4]	85
Série 2	0,40	[1/2, 1, 2, 3, 4, 5]	75

Tableau 5.20 : rappel des caractéristiques des films à structure zigzag.

5.2.1. Angles des sections de zigzag

La figure 5.21 présente les images de la tranche des films expérimentaux à 0,40 Pa et simulés.



Figure 5.21 : images MEB et simulées des couches en zigzag.

Les films expérimentaux reproduisent bien la structure zigzag qui était recherchée. Cependant, les colonnes ont tendance à s'élargir vers le sommet de la couche. La simulation reproduit très bien les structures. Encore une fois la compétition de croissance est visible.

Les angles moyens des segments ont été mesurés et représentés sur la figure 5.22 en fonction du nombre de périodes n.



Figure 5.22 : évolution de l'angle moyen des segments sur le nombre de périodes n.

Les angles moyens des segments de la simulation sont plus élevés que ceux des films expérimentaux. Ce résultat n'est pas étonnant, car déjà noté et discuté dans la partie sur les colonnes inclinées. Par contre, on constate une diminution de cet angle moyen avec l'augmentation du nombre de périodes. La diminution est plus importante pour les films expérimentaux (7°) que pour les films simulés (quelques degrés). Cette différence est encore une fois due au comportement « idéal » des couches simulées.

5.2.2. Résistivité électrique

La résistivité des couches est linéaire et augmente en fonction de la température (Fig. 5.23).



Figure 5.23 : résistivité des couches zigzags en fonction de la température et pour différentes périodes « n ».

Ceci traduit bien un comportement métallique. Avec un TCR de 0,9 10^{-3} K⁻¹, on retrouve la valeur obtenue pour les films inclinés déposés à la même pression de pulvérisation.

On peut représenter la résistivité réduite en fonction du nombre de périodes des chevrons. (Fig. 5.24).



Figure 5.24 : résistivité des couches en zigzag en fonction du nombre de période.

On constate une chute soudaine de la résistivité réduite de 15,2 à 8,8 lorsque n passe de 0,5 à 1. Puis, avec l'augmentation du nombre de périodes, la résistivité réduite à tendance à augmenter légèrement. Pour n = 0,5, on est en présence d'une structure colonnaire inclinée. L'apparition du chevron perturbe les phénomènes d'ombrage. On peut supposer que la couche se densifie de nouveau. Ceci à pour conséquence d'améliorer le transfert des électrons entre les colonnes. Quand le nombre de périodes augmente, la longueur des segments diminue. De ce fait, les colonnes sont plus fines et ne peuvent pas s'élargir. L'augmentation de la résistivité réduite pour les films à structure zigzag avec n supérieur à 3, s'explique donc par une augmentation du nombre d'interfaces de colonne. La dispersion des électrons est donc plus importante.

5.3. Spirales

Le motif des structures est défini comme étant la projection sur le plan xy. 5 types de motifs ont été réalisés : triangle, carré, pentagone, hexagone, décagone. L'angle d'incidence α est fixé à 75° et la pression de travail à 0,40 Pa.

Pour une épaisseur constante de 1000 nm et deux périodes de la structure spiralée, la longueur des segments varie. Il est intéressant de noter que si les aires des motifs vont augmenter, le périmètre reste constant.

5.3.1. Allures des spirales

La figure 5.25 présente les images MEB des films expérimentaux à deux périodes et de la simulation à une période. Une représentation schématique du motif projeté sur le plan du substrat est ajoutée pour aider à la visualisation.





Figure 5.25 : de gauche à droite : images de la simulation à une période, représentation schématique et images MEB des films expérimentaux à deux périodes. a) motif triangulaire, b) motif carré, c) motif pentagonal, d) motif hexagonal, e) motif décagonal.

Sur toutes les structures expérimentales, on observe un accroissement de la taille des colonnes avec l'épaisseur de la couche. Cet élargissement montre que ces films sont poreux et que la compétition de croissance est importante. De plus, cela a un impact négatif sur la conservation de la structure surtout sur les dernières centaines de nanomètres. La simulation ne montre pas ce problème. Malgré un angle de colonnes relativement faible ($\beta = 30^\circ$), les structures désirées sont produites.

5.3.2. Résistivité électrique

Le TCR des films reste constant quel que soit le motif et vaut $1,1.10^{-3}$ K⁻¹. Cette valeur est plus élevée que pour les structures zigzags et les structures inclinées pour les pressions de 0,40 et 0,53 Pa, mais sensiblement égale à la valeur de TCR des films inclinés à 0,11 Pa.

La figure 5.26 présente la mesure de la résistivité électrique des films spiralés en fonction de la température.



Figure 5.26 : résistivité des couches spiralées en fonction de la température.

On retrouve un comportement linéaire et une hausse de la résistivité électrique en fonction de la température, ce qui traduit bien le comportement métallique.

On peut représenter la résistivité réduite en fonction du nombre de segments. Par comparaison, les valeurs de résistivité des structures précédentes (colonnes inclinées avec $\alpha = 75^{\circ}$ et P = 0,40 Pa et zigzag avec $\alpha = 75^{\circ}$, n = 2 et P = 0,40 Pa) sont aussi placées sur la figure 5.27.



Figure 5.27 : résistivité des couches spiralées en fonction du nombre de segments.

La résistivité réduite chute de manière monotone de 15,1 à 4,8 lorsque le nombre de segments des structures augmente. Pour un nombre croissant de segments, la densité du film augmente.

Les électrons ont plus de facilité à circuler dans les films. A partir du motif « pentagone » (n = 10), on remarque que la résistivité se stabilise. Ceci correspondrait à une stabilisation de la structure et à une valeur constante de densité. En effet, plus n augmente, plus la spire devient continue, par conséquent les variations d'architecture et de propriétés sont de moins en moins importantes.

5.4. Croissance sur substrat texturé

Le but de la texturation des substrats est de pouvoir organiser les structures colonnaires dans le plan du substrat. Pour cela des réseaux carrés de plots sont utilisés.

5.4.1. Caractérisation du réseau

Les caractéristiques d'un réseau carré sont contrôlées par trois paramètres (Fig. 5.28).



Figure 5.28 : géométrie d'un plot.

Avec - le diamètre des plots ϕ (m),

- la hauteur des plots h (m),

- l'écart entre deux plots e (m).

La période T est la somme de l'écart e et du diamètre ø.

5.4.2. Influence sur le dépôt

La réalisation des réseaux est assez complexe et consommatrice de temps. De plus, le nombre de combinaisons entre les trois caractéristiques et les valeurs qu'ils peuvent prendre sont importants. La simulation de croissance combinée avec quelques essais expérimentaux est une approche intéressante.

Expérimentalement, nous avons réalisé une matrice de zones texturées d'un réseau de plots cylindriques de même hauteur (h = 50 nm). Le couple écart e – diamètre \emptyset est de cette manière étudié (Fig. 5.29).



Figure 5.29 : a) organisation de la texturation, b) image MEB de la couche mince de chrome avec les zones texturées, c) image au microscope optique de la couche mince de chrome avec les zones texturées.

La figure 5.29 présente l'organisation de ces paramètres (a) et différentes images : une image MEB des zones texturées après dépôt (c) et une image au microscope optique (d).

Quatre ensembles de zones sont produits, avec différents écarts entre les colonnes (e = 50, 100, 150, 200 nm). Dans chaque ensemble, se trouve 9 zones avec des diamètres croissants de colonnes (\emptyset = 50 à 250 nm par pas de 25 nm). Une grande variété de périodes est ainsi testée. On notera que 3 zones (\emptyset = 50 nm, e = 50 nm ; \emptyset = 125 nm, e = 200 nm; \emptyset = 125 nm, e = 150 nm) ont été détruites lors de l'élaboration des réseaux. Sur l'image MEB on remarque que les zones sont d'autant plus visibles que l'écart e augmente, signe d'un changement de structure. L'influence du diamètre est difficile à visualiser. On peut juste constater qu'à partir d'une valeur de \emptyset = 175 nm, les zones sont un peu moins visibles. L'analyse au microscope optique indique la présence de toutes les zones. Mais les structures sont trop petites pour que la résolution latérale du microscope optique donne des résultats exploitables.

L'analyse au MEB avec un grossissement plus important confirme ces observations (Fig. 5.30).



Figure 5.30 : image MEB des échantillons : a) $\emptyset = 200$ nm, e = 200 nm, b) $\emptyset = 50$ nm, e =150 nm.

Pour le couple ($\emptyset = 50$ nm, e =150 nm), même si la zone texturée est aisément identifiable, le motif du réseau n'apparaît pas. Pour le couple ($\emptyset = 200$ nm, e = 200 nm), on peut retrouver le quadrillage dû au réseau. Cependant, l'épaisseur des plots de cet échantillon est de 50 nm. Or pour l'effet d'ombrage, la hauteur d'un plot par rapport à l'écart va avoir un effet visible (Fig. 5.31).



Figure 5.31: Image de la surface des films obtenus par la simulation. Diamètre 25 px, écart 12 px, épaisseur de gauche à droite en partant du haut [5 ; 10 ; 15 ; 20 ; 25 ; 30] px.

L'angle d'incidence du flux de particules est constant et vient de la gauche. On constate que si les plots sont trop peu épais, la zone est à peine visible. Dès que l'épaisseur dépasse la valeur de l'écart entre chaque plot, la zone texturée apparaît. Cela explique en partie les résultats précédents. De plus, plus les plots sont hauts, plus l'effet d'ombrage est important. On peut ainsi remarquer l'augmentation de la zone d'ombrage à droite de la zone texturée. On peut constater ce même phénomène sur les échantillons réels (Fig. 5.32)



Figure 5.32 : Image MEB d'un substrat texturé. La zone texturée est en haut. Le flux vient du haut avec un angle d'incidence $\alpha = 70^{\circ}$. Le réseau a pour caractéristiques : $\emptyset = 200$ nm, e = 150 nm, h = 200 nm.

Le réseau de plots crée une « surépaisseur » du substrat. Celle-ci est conservée jusqu'à la fin du dépôt (Fig. 5.33)



Figure 5.33 : a) image AFM du bord d'une zone texturée, b) profil.

On retrouve bien les 50 nm de l'épaisseur du réseau. La simulation présente le même résultat (Fig. 5.34).



Figure 5.34 : Profil de la surface d'un film à structure inclinée déposé sur plots par la simulation.

La rugosité des deux zones est reportée dans le tableau 5.35.

	Hors zone texturée	Dans zone texturée
S _a (nm)	10,6	12,9
S _q (nm)	12,9	15,8

Tableau 5.35 : paramètres de rugosité.

On a bien observé une légère texturation de la surface du film. En effet, la rugosité surfacique est deux à trois nanomètres plus importante sur la zone texturée.

La texturation des substrats ne donne pas pour l'instant les résultats escomptés. Les zones réalisées pour le moment sont trop petites pour pouvoir visualiser la structure par la tranche des films sur substrat texturés. Plusieurs heures sont en effet nécessaires pour obtenir une zone carrée de 100 μ m de côté. Cependant, la présence de défauts dans les films permet d'observer les premiers stades de croissance sur le réseau (5.36).



Figure 5.36 : Image MEB aux alentours d'un défaut. a) $\emptyset = e = h = 50 \text{ nm}$, b) $\emptyset = 200 \text{ nm}$, e = 150 nm, h = 200 nm.

La figure 5.36 a montre des plots beaucoup trop petits dans toutes leurs dimensions par rapport aux colonnes. Dès les premiers stades de croissance, les plots disparaissent sous les colonnes et ne peuvent pas texturer le film. Dans la figure 5.36 b, les plots sont plus importants et leurs dimensions sont le fruit des observations précédentes. Dans les premiers stades de croissance, les colonnes sont séparées. Les paramètres choisis semblent être acceptables. Cependant, plus l'épaisseur de la couche augmente, moins le motif du réseau est conservé. La texturation de substrat est un complément intéressant à la structuration des films par la méthode GLAD. Mais il reste encore beaucoup à faire pour arriver à élaborer en pulvérisation cathodique des films avec des structures organisées dans le plan.

Remarques sur l'angle des colonnes.

Les angles des colonnes situées sur les plots et sur le substrat sont aussi mesurés (Fig. 5.37).



Figure 5.37 : évolution de l'angle des colonnes β sur la zone texturée et en dehors en fonction de l'angle d'incidence α .

On constate que la présence du réseau conduit les colonnes à être plus inclinées de quelques degrés en moyenne. Pour $\alpha < 10^{\circ}$, les angles des colonnes sont égaux. Dans ce cas, le réseau ne peut pas influencer suffisamment la croissance. Pour α prenant des valeurs comprises entre 20 et 70°, la différence augmente progressivement jusqu'à atteindre 5°. L'espace entre les colonnes créé par le réseau permet à des particules ayant des angles d'incidence élevés d'atteindre une colonne sans être interceptées par la colonne immédiatement devant. Sur la zone non texturée, la densité est plus importante. Les particules ont donc tendance à atteindre

la partie supérieure de la colonne. Au-dessus de $\alpha = 70^{\circ}$, les densités des deux zones sont égales. On a donc des angles de colonnes équivalents.

5.5. Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre trois types de structures et leurs propriétés. Les résultats de la simulation sont systématiquement présentés. La première partie concerne les structures 1D : les colonnes inclinées. On a donc pu vérifier que la pression de travail avait un impact important sur le transport des atomes et donc sur la croissance des colonnes. Plus le nombre de collisions durant le transport augmente, plus les colonnes tendent à être perpendiculaires à la surface du substrat. Avec moins d'une collision en moyenne entre la source et le substrat, la relation entre l'angle d'incidence et l'angle des colonnes suit la loi de Tait. La rugosité de la surface ainsi que les dimensions du sommet des colonnes augmentent avec l'angle d'incidence. De plus, on a pu observer un allongement de la section des colonnes dans le sens perpendiculaire au flux d'atomes. Le diamètre des colonnes à tendance à augmenter avec l'épaisseur de la couche. Avec la diminution de la pression de travail et l'augmentation de l'angle d'incidence, on observe une cristallinité plus importante avec l'apparition des plans (200) et (211) en plus du plan préférentiel (110). Les grains deviennent plutôt équiaxes. La taille des cristallites du plan préférentiel augmente avec l'angle d'incidence du flux. A partir de plusieurs considérations, un profil de densité est proposé pour les trois séries déposées à des pressions différentes. Le résultat le plus marquant reste la résistivité électrique en fonction de l'angle des colonnes et de la pression de travail. En travaillant à basse pression, il est possible en sélectionnant un angle de colonne, de faire varier la résistivité du film de la valeur du massif à 15 fois cette valeur. Pour les deux autres séries, les conditions d'élaboration ne permettent pas une aussi bonne sélection.

La deuxième partie porte sur les structures 2D : les zigzags. Les résultats d'élaboration par l'expérimentation et par la simulation sont en bonne corrélation. On constate que les colonnes se redressent avec l'augmentation du nombre de périodes. La résistivité est par contre globalement égale quel que soit le nombre de périodes. Elle est deux fois plus faible que pour un film incliné avec le même angle (une demie période).

La troisième partie présente les structures 3D : les spires. Plusieurs motifs ont été élaborés pour 2 périodes (triangle, carré, pentagone, hexagone, décagone). On peut constater pour un même angle d'incidence, une diminution de la résistivité avec l'augmentation du nombre de segments (de la colonne inclinée à la spire décagone en passant par le zigzag).

Enfin en dernière partie, les essais de texturation de substrat sont présentés avec un résultat mitigé. Une influence des réseaux est observée mais pas autant que ce qu'il était permis d'attendre. Les procédés sont donc encore à travailler.

Bibliographie du chapitre 5

- [ABE97] L. Abelmann, C. Lodder, Thin Solid Films, 305 (1997) 1.
- [BES07] A Besnard, *Relations entre structure et propriétés électriques de film minces à base de titane*, rapport de master n°2007-001, ENSMM, 2007.
- ue mane, rapport de master il 2007 001, Ertomini, 2007.
- [BUT98] A. K. Butilenko, A. Y. Vovk, H. R. Khan, Surf. Coat. Technol., 107 (1998) 197.
- [COO85] J. G. Cook, Thin Solid Films, 129 (1985) 57.
- [CRI77] M. Crisan, D. Dadirlat, Solid State Communications, 22 (1977) 691.
- [DIR77] A. G. Dirks, H. J. Leamy, *Thin Solid Films*, 47 (1977) 219.
- [DON06] M. N. van den Donker, R. Schmitz, W. Appenzeller, B. Rech, W. M. M. Kessels,
- M. C. M. van de Sanden, Thin Solid Films, 511 (2006) 562.
- [FUJ88] H. Fujiwara, K. Hara, M. Kamiya, T. Hashimoto, K. Okamoto, *Thin Solid Films*, 163 (1988) 397.
- [HOF77] D. W. Hoffman, J. A. Thornton, Thin Solid Films, 40 (1977) 355.
- [LIN03] J. Lintymer, J. Gavoille, N. Martin, J. Takadoum, *Surf. Coat. Technol.*, 174 (2003) 316.
- [MAH06] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse, Thin Solid Films, 515 (2006) 1229.
- [NIE66] J. M. Nieuwenhuizen, H. B. Haanstra, Philips Technical Review, 27 (1966) 87.
- [PAI91] S. M. Paik, S. Kim, I. K. Schuller, R. Ramirez, *Phys. Rev. B*, 43 (1991) 1343.
- [PAU58] L. J. Van der Pauw, Philips Technical Review, 20 (1958) 220.
- [TAI93] R. N. Tait, T. Smy, M. J. Brett, Thin Solid Films, 226 (1993) 196.
- [THO74] J. A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol., 11 (1974) 666.
- [WAN01] L. Wang, P. Clancy, Surf. Sci., 473 (2001) 25.

Chapitre 6.

Propriétés de conduction électrique

6. Propriétés de conduction électrique

Si les études portant sur les propriétés électriques des couches minces sont innombrables et concernent aussi bien des mesures que des modèles comportementaux, le nombre d'investigations portant sur des couches GLAD est beaucoup plus réduit [VIC06, KUW88, UED02, LIN04]. De plus, ces travaux concernent principalement des mesures d'anisotropie électrique sans proposer de modèle physiquement pertinent.

Un état de l'art des modèles théoriques de la conductivité électrique des films minces métalliques est présenté en première partie de ce chapitre. Puis, le modèle proposé sera expliqué dans les détails. La troisième partie verra la confrontation entre ce modèle et les mesures expérimentales effectuées sur des films de chrome à structures colonnaires inclinées sur des sites aléatoires. Pour finir, la validité du modèle ainsi que les améliorations possibles seront discutées.

6.1. Modèles théoriques actuels

6.1.1. Généralités

De manière générale, les matériaux métalliques sont constitués à l'état solide de grains cristallisés. La jonction entre deux grains forme une barrière importante pour le transport des électrons. La résistivité électrique (soit la résistance par unité de volume) est donc due essentiellement à deux phénomènes :

- la vibration des atomes du réseau, variant avec la température,

- la dispersion des électrons due aux défauts du réseau, aux impuretés ou grains, peu dépendante de la température.

a) Loi de Matthiessen

La loi de Matthiessen (6.01) exprime la résistivité totale comme étant la somme entre la contribution idéale (vibration du réseau) et la contribution résiduelle (grain).

(c 01)

$$\rho = \rho_i + \rho_r \tag{6.01}$$

avec

 $\rho = résistivité totale (\Omega \cdot m)$ $\rho_i = résistivité idéale (\Omega \cdot m)$ $\rho_r = résistivité résiduelle (\Omega \cdot m)$

Dans des configurations particulières, comme les très basses températures, cette loi n'est plus respectée et c'est alors l'étude des déviations qui est réalisée [BRO96, FIS66]

b) Comportement en fonction de la température

La variation de la résistivité des métaux en fonction de la température est linéaire et est spécifique pour chaque métal. Ce comportement dépend principalement de la vibration des atomes du réseau. Un coefficient appelé TCR (« Temperature Coefficient of Resistivity), est utilisé pour caractériser le comportement des métaux à une température donnée. Il est défini par :

$$TCR = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}$$
(6.02)

Pour les métaux massifs, ce coefficient à 20°C est de l'ordre de $4 \cdot 10^{-3}$ K⁻¹, alors que pour les couches minces, les différentes perturbations du transport des électrons réduisent le TCR à des valeurs proches de 10^{-3} K⁻¹, voire inférieures [KAZ75, KRA14, MAR04, SON88, ZEL91] ou encore négatives [REI86].

A très basse température, le TCR à tendance à tendre vers 0. Cet effet est souvent expliqué comme étant dû à l'effacement de la contribution de la vibration du réseau face aux autres contributions. La dispersion des électrons de conduction qui peut avoir de nombreuses origines, contrôle le comportement électrique des couches minces [NAL94, KRU86, MAY71].

c) Problème de l'épaisseur des films

Les films minces sont définis sur une gamme étendue d'épaisseurs allant de quelques nanomètres à plusieurs micromètres. Le comportement électrique de ces films va varier fortement en fonction de ce paramètre. Trois catégories peuvent être distinguées.

- Les films sont tellement fins (quelques nm) qu'ils sont constitués d'îlots séparés répartis sur la surface du substrat. Ce type n'étant pas continu, les théories classiques ne s'appliquent plus.
- A partir d'une certaine épaisseur, (20 nm environ), la couche est continue et formée d'une multitude de grains. La résistivité résiduelle est largement supérieure à la

résistivité idéale. Autrement dit, la contribution de la microstructure des films au comportement électrique est dominante par rapport à la vibration du réseau cristallin.

 Quand l'épaisseur dépasse 300 nm, la surface occupée par les joints de grains devient inférieure au volume occupé par le réseau. La contribution idéale est donc majoritaire par rapport à celle due à la microstructure. Le comportement va se rapprocher progressivement de celui du massif.

Nos travaux portent sur des films rentrant dans la troisième catégorie.

6.1.2. Dispersion due aux surfaces extérieures

a) Modèle de Fuchs-Sondheimer

En 1938, Fuchs est le premier à proposer un modèle de conductivité électrique pour les couches minces [FUC38]. C'est ensuite en 1952 que Sondheimer [SON52] complète les travaux de Fuchs et propose ce qui est maintenant appelé le modèle de Fuchs-Sondheimer (F-S).

Dans ce modèle, le film est supposé soumis un champ électrique É dans le sens de sa longueur (selon l'axe des x). Il possède une structure équivalente au matériau massif dans un volume caractérisé par des surfaces parallèles et lisses d'épaisseur « d ». Les électrons sont réfléchis sur les surfaces extérieures, l'interface film-atmosphère et l'interface film-substrat. Une proportion « p » d'électrons est réfléchie spéculairement avec conservation de la quantité de mouvement. La proportion (1-p) est réfléchie de manière totalement diffuse avec une perte de la quantité de mouvement (Fig. 6.01). Il n'y a pas de fraction de la quantité d'électrons transmise à l'extérieur.



Figure 6.01 : géométrie du modèle F-S : dispersion des électrons sur les surfaces extérieures avec un coefficient p.

On notera que p est indépendant de l'angle d'arrivée des électrons sur la surface. Il s'agit donc de résoudre l'équation de Boltzmann (6.03) dans ces conditions particulières.

$$\frac{e \cdot E}{m} \frac{\partial f}{\partial v_x} + v_z \frac{\partial f}{\partial z} = \frac{f - f_0}{\tau_0}$$
(6.03)

Le premier terme du premier membre correspond à l'action du champ électrique. Le second fait intervenir le mouvement des électrons situés entre z = 0 (substrat) et z = d (surface supérieure). f est la fonction de distribution des électrons (définie par l'équation 6.04), f₀ la fonction de Fermi-Dirac à l'équilibre en l'absence de champ, τ_0 le temps de relaxation correspondant et f₁ la déviation par rapport à l'équilibre.

$$f = f_0 + f_1(v, z) \tag{6.04}$$

Comme le champ électrique \vec{E} est selon la direction x et que f_0 ne dépend pas de z, on peut calculer les dérivées partielles de f (6.05 et 6.06)

$$\frac{\partial f}{\partial v_x} = \frac{\partial f_0}{\partial v_x} + \frac{\partial f_1}{\partial v_x} = \frac{\partial f_0}{\partial v_x}$$
(6.05)

$$\frac{\partial f}{\partial z} = \frac{\partial f_0}{\partial z} + \frac{\partial f_1}{\partial z} = \frac{\partial f_1}{\partial z}$$
(6.06)

Les équations 6.04, 6.05 et 6.06 sont injectées dans l'équation 6.03. Il en vient :

$$\frac{\partial f_1}{\partial z} + \frac{f_1}{\tau_0 \cdot v_z} = \frac{e \cdot E_x}{m \cdot v_z} \frac{\partial f_0}{\partial v_x}$$
(6.07)

Cette équation différentielle s'intègre aisément. Sa solution générale est du type:

$$f_{1} = \frac{e \cdot \tau_{0} \cdot E_{x}}{m} \frac{\partial f_{0}}{\partial v_{x}} \left(1 + f(v) e^{\left(\frac{z}{\tau_{0} \cdot v_{z}}\right)} \right)$$
(6.08)
f(v) est une fonction arbitraire qui sera déterminée par les conditions de réflexion des électrons sur les surfaces.

En prenant en compte la réflexion spéculaire, nous avons deux fonctions de distribution perturbées des électrons, respectivement f_1^+ pour les électrons avec $v_z > 0$ et f_1^- pour ceux avec $v_z < 0$.

$$f_0 + f_1^+(v_z, z = 0) = p(f_0 + f_1^-(-v_z, z = 0)) + (1 - p)f_0 \quad pourv_z > 0$$
(6.09)

$$f_0 + f_1^-(-v_z, z = d) = p(f_0 + f_1^+(v_z, z = d)) + (1 - p)f_0 \quad pour v_z > 0$$
(6.10)

On a donc les fonctions de distributions suivantes :

$$f_{1}^{+}(v_{z},z) = \frac{e \cdot \tau_{0} \cdot E_{x}}{m} \frac{\partial f_{0}}{\partial v_{x}} \left(1 - \frac{1 - p}{1 - p \cdot e^{\left(\frac{d}{\tau_{0} \cdot v_{z}}\right)}} e^{\left(\frac{z}{\tau_{0} \cdot v_{z}}\right)} \right) \qquad pour v_{z} > 0$$

$$(6.11)$$

$$f_1^{-}(v_z, z) = \frac{e \cdot \tau_0 \cdot E_x}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} \left(1 - \frac{1 - p}{1 - p \cdot e^{\left(\frac{d}{\tau_0 \cdot v_z}\right)}} e^{\left(\frac{d - z}{\tau_0 \cdot v_z}\right)} \right) \qquad pour v_z < 0$$

$$(6.12)$$

La densité de courant J(z) est calculée par [SON52]:

$$J(z) = -2e\left(\frac{m}{h}\right)^3 \iiint v_x \cdot f_1 dv_x dv_y dv_z$$
(6.13)

En intégrant la densité de courant due au champ E sur l'épaisseur du film, on obtient :

$$\sigma = \frac{1}{E_x \cdot d} \int_0^d J(z) dz$$
(6.14)

En injectant les équations 6.11, 6.12 et 6.13 dans l'équation 6.14, on obtient alors :

$$\sigma_{f} = \sigma_{0} \left(1 - \frac{3}{2k} (1 - p) \int_{1}^{\infty} \left(\frac{1}{t^{3}} - \frac{1}{t^{5}} \right) \frac{1 - e^{-k \cdot t}}{1 - p \cdot e^{-k \cdot t}} \right)$$
(6.15)

avec $k = d/\lambda$, un facteur sans dimension représentant l'épaisseur réduite,

d = l'épaisseur du film (m),

 $\lambda =$ le libre parcours moyen d'un électron (m),

 $\sigma_0 = la \text{ conductivité électrique du matériau massif } (S \cdot m^{-1}),$

 $t = 1/\cos \theta$, θ (°) étant l'angle d'incidence des électrons sur la surface.

L'équation 6.15 peut être simplifiée en fonction de la valeur de k par rapport à 1. On obtient donc deux cas :

- <u>cas d'un film épais</u>, où l'épaisseur d est très supérieure au libre parcours moyen λ , soit k>>1.

$$\frac{\rho_f}{\rho_0} = \frac{\sigma_0}{\sigma_f} \approx 1 + \frac{3}{8 \cdot k} (1 - p) \tag{6.16}$$

- <u>cas d'un film mince</u>, où l'épaisseur d est très inférieure au libre parcours moyen λ , soit k<<1.

$$\frac{\rho_f}{\rho_0} = \frac{\sigma_0}{\sigma_f} \approx \frac{4}{3} \frac{1-p}{1+p} \frac{1}{k \cdot \ln\left(\frac{1}{k}\right)}$$
(6.17)

Ce modèle reste très utilisé pour l'étude fondamentale des propriétés de transport des films métalliques [BHA98,]. Cependant dans la majorité des cas, les conditions initiales du modèle ne sont pas respectées et conduisent à des interprétations erronées [SAM83].

b) Modèle de Cottey

Dans le cas de films continus très fins (quelques dizaines de nm) et où on ne considère que de la réflexion spéculaire, Cottey [COT67] propose de remplacer le film d'épaisseur « d » par un empilement virtuel de couches de même épaisseur (Fig. 6.02). Il y aura autant de couches que de réflexions des électrons sur les surfaces extérieures dans le film initial.



Figure 6.02 : géométrie du modèle de Cottey. a) géométrie du film réel, b) géométrie du film équivalent.

Les électrons ont donc dans ce matériau équivalent une trajectoire rectiligne comme si ceux-ci se propageaient dans un matériau massif. A chaque passage d'interface, le coefficient p est multiplié par lui-même. La possibilité existe aussi de prendre en compte des coefficients de réflexion différents pour les deux surfaces.

c) Modèle de Lucas

Expérimentalement, à cause de la nature des milieux extérieurs (substrat et atmosphère) et des différences de la rugosité des surfaces, les interfaces film-substrat et film-atmosphère ne peuvent être considérées comme équivalentes. Lucas [LUC65] a donc reformulé le modèle F-S. Il utilise deux coefficients de réflexion spéculaire différents, p1 et p2, pour l'interface avec le substrat et l'interface avec l'atmosphère (Fig. 6.03)



Figure 6.03 : géométrie du modèle de Lucas : dispersion des électrons sur les surfaces extérieures avec un coefficient p_1 pour la surface inférieure et p_2 pour la surface supérieure.

Les calculs sont les mêmes que dans le modèle F-S. Dans le cas où k est très grand devant 1, l'expression de la conductivité devient :

$$\frac{\rho_f}{\rho_0} = \frac{\sigma_0}{\sigma_f} \approx 1 + \frac{3}{8 \cdot k} \left(1 - \frac{p_1 + p_2}{2} \right)$$
(6.18)

Cependant, l'introduction de ce système de coefficients inconnus rend très difficile la détermination de la valeur de la résistivité. Cette approche a donc été très peu utilisée par la suite.

d) Modèle de Namba

Le cas où la surface extérieure est lisse est valable pour les films minces très fins. Mais, à partir d'une certaine épaisseur, la topographie doit est prise en compte. Namba est le premier à proposer une amélioration du modèle F-S allant dans ce sens. Il suggère de représenter l'ondulation de la surface par une variation de l'épaisseur du film. Le coefficient de réflexion spéculaire p n'est pas modifié.



Figure 6.04 : géométries du modèle de Namba. a) approximation de la surface du film par des surfaces planes moyennes [NAM68]. b) approximation de la surface par une fonction sinusoïdale [NAM70].

Son premier modèle est basé sur un échantillonnage avec des surfaces moyennes parallèles au substrat [NAM68] (Fig. 6.04 a). Pour une description systématique des films, cette approximation n'est pas adaptée. De plus, cela induit une non continuité de la surface qui n'est pas physique. De ce fait, une nouvelle approximation par une loi sinusoïdale est utilisée [NAM70] (Fig. 6.04 b).

e) Modèle de Soffer

Soffer [SOF67] a analysé le problème de la rugosité en reliant le coefficient de réflexion spéculaire p à l'angle d'incidence des électrons (6.19).

$$p(\theta) = e^{-\left(\frac{4\pi h}{\lambda}\right)^2 \cos^2 \theta}$$
(6.19)

Avec h = la rugosité quadratique (m),

 $\lambda = la longueur d'onde de l'électron (m),$

 θ = l'angle d'incidence des électrons par rapport à la normale de la surface (°).

Ce modèle permet d'expliquer l'influence constatée de la rugosité sur la résistivité électrique [TEL87], notamment des phénomènes d'adsorption de gaz [TAN03].

Cette première partie a présenté les travaux réalisés sur la conductivité électrique avec comme hypothèses initiales un matériau uniforme où les électrons sont dispersés lors de leur transport par les surface extérieures (interface film-substrat et film atmosphère). Historiquement, le modèle de Fuchs-Sondheimer est le premier et le plus simple à utiliser, ce qui explique sa persistance jusqu'à nos jours. Puis, de nombreux travaux ont cherchés à prendre en compte l'influence de la rugosité et de la différence entre les deux interfaces.

Cependant, dans la majorité des cas, les films sont composés de cristallites qui vont perturber le transport des électrons. C'est le sujet de la partie suivante.

6.1.3. Dispersion due aux joints de grains

Le modèle le plus connu prenant en compte la dispersion des électrons aux joints de grains est sans conteste celui proposé par Mayadas et Schatzkes [MAY70]. Dans la théorie de l'électron libre, ils modélisent les joints de grains comme étant des surfaces partiellement réfléchissantes perpendiculaires à la surface du film. Ces plans sont répartis aléatoirement selon une Gaussienne, avec un écart moyen « d ». Entre deux plans, l'influence de la dispersion des électrons due à d'autres sources (défauts ou phonons) est prise en compte avec un temps de relaxation τ . A la position correspondante à un joint de grains x_n se trouve un potentiel représenté par un Dirac d'amplitude S (Fig. 6.05).



Figure 6.05 : géométrie du modèle de Mayadas et Shatzkes [MAY70] : dispersion des électrons aux joints de grains.

L'équation 6.20 donne l'expression de la conductivité obtenue dans ce cas.

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{\rho_0}{\rho} = 1 - \frac{3}{2}\alpha + 3\alpha^2 - 3\alpha^3 \ln\left(1 + \frac{1}{\alpha}\right)$$
(6.20)

Avec

$$\alpha = \frac{\lambda_0}{d} \frac{R}{1 - R} \tag{6.21}$$

R étant le coefficient de réflexion des électrons sur les joints de grains.

Comme dans le modèle F-S, il y a deux cas limites à distinguer :

$$\alpha \ll 1, \quad \frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 + \frac{3}{2}\alpha \tag{6.22}$$

$$\alpha \gg 1, \quad \frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{1}{2}\alpha$$

Combiné au modèle de F-S, il a servi et sert toujours actuellement de support théorique à de nombreux travaux [TEL76, MAY71, WAR88, ZHA03, LIM03, CAM05, AVR00, HOV06, GYL06,].

6.1.4. Modèle de Pichard

Ce modèle propose une description phénoménologique et statistique des phénomènes de dispersion des électrons [PIC79]. Comme il est à la base de notre modèle, il ne sera pas décrit dans ce paragraphe.

6.2. Le modèle proposé

En modifiant la microstructure des couches minces, la technique GLAD permet d'introduire de nouvelles propriétés pour des matériaux de même composition. On a vu dans le chapitre précédant, l'influence importante de l'angle des colonnes sur la résistivité électrique. Disposer d'un modèle théorique, apte à prédire le comportement électrique de couches minces métalliques en fonction de l'inclinaison des colonnes est donc l'objet des travaux. Le modèle tridimensionnel de Pichard [PIC79], est utilisé comme base de travail.

6.2.1. Géométrie du modèle

On considère un film constitué de colonnes rectangulaires de dimensions constantes D_x , D_y et D_z . Le film possède une épaisseur constante « d », et une surface toujours plane. Les colonnes admettent une inclinaison dans le plan (xz) d'un angle β pouvant prendre des valeurs comprises entre 0 et 90° (Fig. 6.06).



Figure 6.06 : représentation d'une colonne.

Comme pour les films expérimentaux, l'angle des colonnes β est mesuré par rapport à la normale au substrat.

En première approximation, on considère que les colonnes sont de section carrée et ont toutes la même épaisseur (6.23).

 $D_x = D_y = D$, avec D le diamètre des colonnes (m). (6.23)

 $D_z = d$, avec d l'épaisseur du film (m).

Le trajet d'un électron en ligne droite à travers une colonne quelconque est représenté par trois longueurs L_x , L_y et L_z (Fig. 6.07).



Figure 6.07 : géométrie des plans d'une colonne dans les trois directions et trajectoire d'un électron.

 L_x (respectivement L_y et L_z) est le segment (AB) définie par une droite partant de l'origine du repère et coupant les deux plans représentant la position des deux surfaces d'une colonne dans la direction x (respectivement y et z).

En coordonnées polaires (r, φ , θ), les distances L_x, L_y et L_z s'expriment par le système suivant (6.24) :

$$L_{x} = D \cdot \cos^{-1} \beta \cdot |\cos \varphi|^{-1} \cdot |\sin \theta|^{-1}$$

$$L_{y} = D \cdot |\sin \varphi|^{-1} \cdot |\sin \theta|^{-1}$$

$$L_{z} = d \cdot |\cos \theta|^{-1}$$
(6.24)

6.2.2. Hypothèses sur la dispersion des électrons

Du fait de la structure colonnaire de nos couches polycristallines, on considère que la dispersion des électrons au bord des colonnes est plus importante que celle aux joints de grains. C'est un complément à ce qui est supposé dans les modèles classiques, ou seule la dispersion aux joints de grains ou aux surfaces extérieures est pris en compte.

6.2.3. Transmission de la quantité d'électrons

Les électrons ont une certaine probabilité P de parcourir une distance L. En première approximation, cette probabilité peut s'écrire de deux manières égales (6.25).

$$P = e^{\frac{L}{\lambda}} = t^{\frac{L}{L_x} + \frac{L}{L_y} + \frac{L}{L_z}}$$
(6.25)

La probabilité P dépend des distances L_i caractérisant le parcours dans une colonne, du libre parcours moyen λ des électrons représentant la distance moyenne parcourue entre deux collisions et de t défini comme étant la fraction d'électrons transmis par la surface. A partir de la densité ξ de la couche mince caractérisant la distance entre deux colonnes, une relation du type Beer-Lambert est établie avec la fraction d'électrons transmis (6.26).

$$t = t_0 e^{-A(\xi - \xi(0))} \tag{6.26}$$

Avec t = fraction d'électrons transmis, $t_0 = \text{fraction d'électrons transmise à } \beta = 0^\circ,$ A = constante, $\xi = \text{densité du film},$ $\xi_0 = \text{densité du film à } \beta = 0^\circ.$

Différent modèles existent pour représenter l'évolution de la densité en fonction de l'angle d'incidence α des particules [TAI93, DIR77, PAI91, WAN01]. A partir des mesures obtenues dans la littérature et par nos simulations (cf. Chapitre 5), le modèle proposé par Paik semble le plus pertinent et a donc été choisi (6.27).

$$\frac{\xi}{\xi_0} = \frac{1}{1 + c\tan(\alpha)} \tag{6.27}$$

Avec $\xi = \text{densité du film},$ $\xi_0 = \text{densité du film à }\beta = 0^\circ,$ c = constante, $\alpha = \text{angle d'incidence du flux de particules}.$ En combinant les équations 6.26 et 6.27, on obtient la fraction d'électrons transmis à travers l'interface d'une colonne en fonction de la densité du film pour $\alpha = 0^{\circ}$ et de l'angle d'incidence α de flux de particules.

$$t = t_0 e^{\frac{A\xi(0)c\tan(\alpha)}{1+c\tan(\alpha)}}$$
(6.28)

6.2.4. Libre parcours moyen des électrons

En résolvant l'équation 6.25, on obtient l'expression de l'inverse du libre parcours moyen des électrons dans une colonne λ_c (6.29).

$$\lambda_c^{-1} = \ln \frac{1}{t} \cdot (D^{-1} \cdot \cos \beta \cdot |\cos \varphi| \cdot |\sin \theta| + D^{-1} \cdot |\sin \varphi| \cdot |\sin \theta| + d^{-1} \cdot |\cos \theta|)$$
(6.29)

Et

$$\lambda_c^{-1} = \ln \frac{1}{t} \cdot D^{-1} \cdot \left(\left(\cos \beta \cdot |\cos \varphi| + |\sin \varphi| \right) \cdot |\sin \theta| + D \cdot d^{-1} \cdot |\cos \theta| \right)$$
(6.30)

Avec la simplification mathématique suggérée dans le modèle de Pichard, la valeur moyenne de $|\cos \phi| + |\sin \phi|$ est utilisée dans notre cas. Ainsi, pour $\beta \in [0, \pi/2]$ et $\phi \in [0, 2\pi]$ nous utiliserons la fonction C(β) (6.31).

$$C(\beta) = \frac{1}{2\pi} \int_{0}^{2\pi} (\cos\beta \cdot |\cos\varphi| + |\sin\varphi|) d\varphi = \frac{2}{\pi} (1 + \cos(\beta))$$
(6.31)

Remarque : pour un angle de colonne $\beta = 0^{\circ}$, on retrouve la valeur utilisée par Pichard *et al.* [PIC79], soit C(0) = 4/ π .

Ainsi, en introduisant $C(\beta)$, et sa valeur particulière C(0) dans l'équation 6.30, on obtient une expression simplifiée du libre parcours moyen.

$$\lambda_c^{-1} = \ln \frac{1}{t} \cdot D^{-1} \cdot (C(\beta) \cdot |\sin \theta| + D \cdot d^{-1} \cdot |\cos \theta|)$$
(6.32)

Et enfin

$$\lambda_{c}^{-1} = \ln \frac{1}{t} \cdot D^{-1} \cdot (C(\beta) \cdot C(0) + (D \cdot d^{-1} - C(\beta)) \cdot |\cos \theta|)$$
(6.33)

En premier lieu, nous ne considérons que deux types de dispersion électronique : la dispersion isotropique des électrons dans le métal massif définie par un libre parcours moyen λ_0 , et la dispersion entre les colonnes définie par le libre parcours moyen λ_c .

Le libre parcours moyen total est défini par la règle de Matthiessen (6.34).

$$\lambda^{-1} = \lambda_0^{-1} + \lambda_c^{-1}$$

$$\lambda^{-1} = \lambda_0^{-1} + \ln \frac{1}{t} \cdot D^{-1} \cdot (C(\beta) \cdot C(0) + (D \cdot d^{-1} - C(\beta)) \cdot |\cos \theta|)$$
(6.34)

Remarque : pour une étude plus poussée prenant en compte la dispersion due aux joints de grains, il faudrait rajouter dans l'équation 6.34 le libre parcours moyen des électrons dans un grain λ_g .

Pour plus de facilité de manipulation, un paramètre $v(\alpha)$ lié au parcours des électrons dans une colonne est défini par l'équation 6.35.

$$\nu(\alpha) = D \cdot \lambda_0^{-1} \cdot \ln\left(\frac{1}{t}\right)^{-1}$$
(6.35)

 $v(\alpha)$ dépend du diamètre des colonnes, du libre parcours moyens dans le matériau massif et de la fraction d'électrons transmis.

Soit avec l'expression développée de t (6.28).

$$\nu(\alpha) = D \cdot \lambda_0^{-1} \cdot \left(\ln\left(\frac{1}{t_0}\right) - \frac{A \cdot \xi(0) \cdot c \cdot \tan(\alpha)}{1 + c \cdot \tan(\alpha)} \right)^{-1}$$
(6.36)

Le rapport des libres parcours moyen est donc dans son expression la plus simple (6.37).

$$\lambda_0 \cdot \lambda^{-1} = 1 + \frac{C(\beta) \cdot C(0)}{V} + \frac{D \cdot d^{-1} - C(\beta)}{V} \cdot |\cos \theta|$$
(6.37)

6.2.5. Conductivité

En utilisant l'équation de Boltzmann, dans le cas d'un champ électrique E appliqué selon la direction x, la conductivité électrique du film peut alors être obtenue selon (6.38).

$$\sigma = \frac{3 \cdot \sigma_0}{4\pi} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\pi} \frac{\cos^2 \phi \cdot \sin^3 \phi}{\lambda_0 \cdot \lambda^{-1}} d\theta d\phi$$
(6.38)

En intégrant φ sur $[0, 2\pi]$ et en utilisant l'équation 6.37, on a

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{3}{4} \int_0^{\pi} \frac{\sin^3 \theta}{1 + \frac{C(\beta) \cdot C(0)}{\nu} + \frac{D \cdot d^{-1} - C(\beta)}{\nu} \cdot |\cos \theta|} d\theta$$
(6.39)

La symétrie de la fonction sur $[0, \pi]$ permet une simplification, soit :

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{3}{2} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin^3 \theta}{1 + \frac{C(\beta) \cdot C(0)}{V} + \frac{D \cdot d^{-1} - C(\beta)}{V} \cdot \cos \theta} d\theta$$
(6.40)

Si on effectue le changement de variable $u = \cos\theta$, $du = -\sin\theta d\theta$, il en vient :

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{3}{2} \int_0^1 \frac{1 - u^2}{1 + \frac{C(\beta) \cdot C(0)}{V} + \frac{D \cdot d^{-1} - C(\beta)}{V} \cdot u} du$$
(6.41)

Après intégration, l'expression de la conductivité réduite est obtenue en fonction de D diamètre moyen des colonnes (m), de l'épaisseur d du film (m), de l'angle des colonnes β (°)

et de v, paramètre de grain prenant en compte la densité ξ du film, le libre parcours moyen du massif λ_0 (m) et le coefficient de transmission t des électrons à travers les colonnes (6.42).

$$\frac{\sigma}{\sigma_{0}} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\nu}{D \cdot d^{-1} - C(\beta)} \left[\left(1 - \left(\frac{\nu + C(\beta) \cdot C(0)}{D \cdot d^{-1} - C(\beta)} \right)^{2} \right) \cdot \ln \left(1 + \frac{D \cdot d^{-1} - C(\beta)}{\nu + C(\beta) \cdot C(0)} \right) + \frac{\nu + C(\beta) \cdot C(0)}{D \cdot d^{-1} - C(\beta)} - \frac{1}{2} \right]$$
(6.42)

6.3. Application du modèle à des échantillons expérimentaux

Avant de pouvoir confronter le modèle aux trois séries de mesures du chapitre précédent, les paramètres expérimentaux de nos échantillons sont déterminés (conductivité σ_0 , libre parcours moyen λ_0 du chrome massif, épaisseur d, densité des films ξ , et diamètre des colonnes D).

6.3.1. Valeurs numériques du chrome massif

a) Conductivité σ_0 et résistivité ρ_0

A température ambiante (300 K), on prendra pour la conductivité σ_0 et résistivité ρ_0 du chrome massif [KUL97] :

$$\sigma_0 = 7,74 \cdot 10^6 \,\,\mathrm{S} \cdot \mathrm{m}^{-1} \tag{6.43}$$

$$\rho_0 = 1,29 \cdot 10^{-7} \ \Omega \cdot \mathbf{m} \tag{6.44}$$

b) Libre parcours moyen des électrons λ_0

Chassaing et Sigrist [CHA73] ont étudié les propriétés de conduction électrique de couches minces de chrome déposées par évaporation thermique sur des substrats à température ambiante. Ils proposent un modèle fondé sur la superposition de deux phénomènes principaux (6.46) :

- la diffusion des électrons sur les faces des cristallites avec l'interprétation donnée par la théorie de Fuchs-Sondheimer,
- la présence de défauts de structure due à l'organisation aléatoire des cristallites, augmentant ainsi la résistivité.

La résistivité des films s'exprime alors par :

$$\rho = \rho_f + \rho_a \tag{6.45}$$

avec ρ_f : résistivité calculée par le modèle de Fuchs-Sondheimer (Ω ·m),

 ρ_a : résistivité additionnelle (Ω ·m).

Lors de la remise à l'atmosphère des échantillons, l'adsorption de gaz à la surface des cristallites conduit à une évolution spontanée de la résistivité électrique des couches. En mesurant la valeur sous vide et la valeur finale à l'atmosphère en fonction de l'épaisseur des couches, la résistivité calculée par le modèle de Fuchs-Sondheimer est déterminée. La valeur expérimentale du libre parcours moyen des électrons dans le chrome massif est ainsi connue (cf. première partie). Cette valeur $\lambda_0 = 32$ nm, est utilisée dans notre modélisation.

6.3.2. Cas des films de chrome sur sites aléatoires

a) Dimensions des colonnes et des films

A partir des analyses MEB des échantillons présentées au chapitre 5, une valeur moyenne du diamètre des colonnes D et de l'épaisseur des films d est utilisée.

D = 100 nmd = 1000 nm

b) Paramètres de rugosité

On a vu dans le chapitre précédent que la rugosité S_q maximale est de 16 nm. Le rapport avec la diamètre des colonnes et l'épaisseur de la couche étant respectivement de un dixième et un centième, on peut accepter l'hypothèse que la rugosité n'a pas d'influence sur la résistivité électrique.

c) Densité des films

Les profils de densité déterminés au chapitre 5, sont utilisés dans le modèle. On rappelle la formule proposée par Paik (6.46) :

$$\xi = \frac{\xi_0}{1 + c \cdot \tan \alpha} \tag{6.46}$$

Les valeurs de c et ξ_0 , et les profils correspondant en fonction de l'angle d'incidence α des particules sont calculés pour les trois séries d'échantillons (Fig. 6.08).



Figure 6.08 : profils de densité utilisés.

c) Confrontation modèle - mesure

En injectant les paramètres (diamètres des colonnes D, épaisseurs des films d, valeurs caractéristique du chrome massif : λ_0 , σ_0 et ξ_0 , relation entre α et β , densité ξ correspondant à nos différentes séries de dépôts dans l'équation 6.42, on peut tracer l'évolution de la résistivité réduite en fonction de l'angle des colonnes pour les trois pressions de travail et comparer aux mesures correspondantes (Fig. 6.09).



Figure 6.09 : mesures de résistivité électrique pour les trois séries d'échantillons réalisés à des pressions de travail de 0,11, 0,40 et 0,53 Pa (symboles) et modèle appliqué à chacune des séries (lignes).

On constate des comportements distincts pour les trois séries d'échantillons. La résistivité réduite de la série à 0,53 Pa varie de 7 à 20 avec l'augmentation de l'angle d'incidence. La dispersion de la valeur des angles de colonnes induit une dispersion dans la représentation de la résistivité. Ce phénomène est encore plus marqué pour la série à 0,40 Pa puisqu'il semble que la résistivité commence par diminuer pour atteindre un minimum pour un angle de colonnes de 30°. Selon les valeurs obtenues par le modèle, la résistivité réduite varie de 5 à 20. Pour la troisième série, il y a très peu de dispersion dans la valeur des angles de colonnes et la résistivité passe de 1 à 15. Dans ce cas, on a une excellente corrélation entre les mesures expérimentales et le modèle.

Les conditions de dépôts ont bien une forte influence sur la structure des films et sur leurs propriétés électriques. On constate en effet une augmentation de la variation de la résistivité réduite en fonction de l'angle d'incidence d'un facteur 3, 5 et 15 pour les pressions de travail respectivement de 0,53, 0,40 et 0,11 Pa.

Pour tenter d'expliquer les différences de dispersion observées pour les séries, on se rappellera qu'elles ne se situent pas dans les mêmes zones du diagramme de Thornton. La

série à 0,11 Pa est entièrement dans la zone T, celle à 0,53 dans la Zone I, alors que la série à 0,40 Pa est à la frontière des deux zones. En plus de l'action de la répartition angulaire du flux d'atomes et de l'angle d'incidence, le type de croissance va influer sur la structure des films et donc sur les propriétés électriques. Pour les séries à 0,40 et 0,53 Pa, le profil de densité doit sûrement être complètement remis en cause. Pour la série à 0,53 Pa, qui se situe dans la zone Ic, l'absence de diffusion entre les grains combinée à une forte dispersion de l'angle d'incidence des atomes, produit des films où la densité et l'angle de colonnes sont difficilement prévisibles. De ce fait, la résistivité varie peu avec l'angle d'incidence mais la dispersion angulaire de α empêche d'avoir une évolution claire de la densité. En conséquence, le modèle reproduit mal le comportement électrique. La série à 0,40 Pa se trouve à la frontière entre les zones Ic et la zone T. Il est donc possible qu'en fonction de l'angle d'incidence, on change de zone et donc de type de structure. A faible incidence, la croissance de la zone Ic domine mais en augmentant α elle se rapproche progressivement du type de structure de la zone T. Pour α variant de 0 à 40° ($\beta = 0$ à 30°), on assisterait à une densification de la couche et donc d'après notre modèle à une diminution de la résistivité. Ensuite, la densité diminue avec l'angle d'incidence et la résistivité augmente de nouveau. Cependant, la forte dispersion angulaire de α crée un problème d'instabilité entre les modes de croissance des deux zones et fait donc varier fortement la densité.

On a vu dans le chapitre précédent l'évolution de la taille des grains, à savoir une tendance globale à augmenter avec l'angle d'incidence des atomes (de 20 à 40 nm). D'après la théorie de la dispersion aux joints de grains, plus les grains sont importants, moins cette dispersion est influente. La conductivité électrique des couches minces se rapproche donc de celle du métal massif. On peut constater deux choses. La première est que quelle que soit la pression de travail, les grains ont les mêmes dimensions à incidence nulle, voire même plus gros pour la pression la plus élevée. Or, on constate que la résistivité relative à celle du massif est proche de 1 pour la série à 0,11 Pa et respectivement 5 et 7 fois plus élevée pour les séries à 0,40 et 0,53 Pa. La dispersion aux joints de grains ne peut pas expliquer cela. Le deuxième point concerne l'augmentation de la taille des grains, on devrait observer une diminution de la résistivité. Or, c'est le contraire qui se produit. Les modèles classiques ne sont donc pas adaptés pour ce genre de films. L'hypothèse d'une influence prépondérante de la dispersion électronique due aux colonnes par rapport à celle aux joints de grains sur le comportement électrique est donc vérifiée. Cependant, cette influence doit être prise en compte dans de

futurs travaux. Une approche intéressante serait aussi d'intégrer l'évolution du diamètre des colonnes dans l'épaisseur de la couche ainsi que celle de la densité. Pour le diamètre des colonnes, l'étude des images de la tranche permettrait d'obtenir cette évolution. Quand à la densité, l'utilisation de la simulation serait profitable.

6.5. Conclusion

Dans ce chapitre, on a commencé par exposer les bases théoriques de la conductivité électrique dans les couches minces. Puis les modèles classiquement utilisés ont été présentés. Tout d'abord, les modèles ne tenant compte que de la dispersion des électrons sur les surfaces extérieurs. Puis celui de Mayadas et Schatzkes qui sont les premiers à utiliser la dispersion des électrons par les joints de grains. Cependant, pour des films GLAD où la structure colonnaire est plus représentative des films que la structure purement polycristalline, les précédents modèles sont moins performants. C'est ainsi que nous avons développé un modèle basé sur la dispersion des électrons aux interfaces des colonnes. Les dimensions des colonnes ainsi que la densité des films sont les paramètres importants de ce modèle. En l'appliquant aux séries de mesures réalisées, cette hypothèse est vérifiée. Les écarts observés s'expliquent en partie par une assez mauvaise estimation de la densité des films due à la croissance perturbée par les conditions de dépôt. Ce modèle peut être affiné en prenant en considération l'évolution de la dimension des colonnes et de la dispersion des électrons aux joints de grains. Une meilleure connaissance de la densité des films est aussi indispensable pour améliorer les prédictions du modèle. Enfin, une simulation de la conduction électronique basée sur les résultats de la simulation de croissance serait une approche complémentaire pertinente.

6.6. Perspectives

La méthode de Van der Pauw classique permet d'obtenir une valeur moyenne globale de la conductivité des films qui ne fait pas ressortir l'anisotropie des structures. Cependant, une nouvelle méthode dérivée de celle de Van der Pauw, devrait permettre d'obtenir cette information [KLE05, KLE07]. Si l'échantillon présente une conductivité électrique anisotropique, alors elle peut s'écrire sous la forme d'un tenseur symétrique :

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\sigma}_{11} & \boldsymbol{\sigma}_{12} \\ \boldsymbol{\sigma}_{12} & \boldsymbol{\sigma}_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\sigma}_{1} \cos^{2} \theta + \boldsymbol{\sigma}_{2} \sin^{2} \theta & (\boldsymbol{\sigma}_{1} - \boldsymbol{\sigma}_{2}) \sin \theta \cos \theta \\ (\boldsymbol{\sigma}_{1} - \boldsymbol{\sigma}_{2}) \sin \theta \cos \theta & \boldsymbol{\sigma}_{1} \sin^{2} \theta + \boldsymbol{\sigma}_{2} \cos^{2} \theta \end{pmatrix}$$
(6.47)

Où σ_1 et σ_2 = conductivités spécifiques le long des principaux axes (S.m⁻¹), θ = angle formé par les bords de l'échantillon avec les axes principaux du tenseur (°).

Pour mesurer les composantes du tenseur, un échantillon rectangulaire de dimension x = a et y = b est utilisé avec quatre électrodes (Fig. 6.11).



Figure 6.11 : position et géométrie des électrodes permettant la mesure du tenseur électrique.

Les électrodes 1 et 2, placées respectivement en x = 0 et x = a, ont la longueur de l'échantillon selon y, soit b. Les électrodes 3 et 4, respectivement (x = a/2, y = 0) et (x = a/2, y = b) sont ponctuelles.

La méthode de Van der Pauw, appliquée à cette géométrie, permet d'obtenir la conductivité générale, égale à la racine carrée du déterminant du tenseur (6.48).

$$\sigma_{g} = \sqrt{\det(\sigma)} = \sqrt{\sigma_{11}\sigma_{22} - (\sigma_{12})^{2}}$$
(6.48)

Et

$$\sigma_{22} = V \frac{b}{a} \frac{\sigma_g^2}{I_0}, \sigma_{12} = \sigma_g^2 \frac{\Delta \varphi_0}{I_0}, \sigma_{11} = \frac{\sigma_g^2 - \sigma_{12}^2}{\sigma_{22}}$$
(6.49)

Avec V = potentiel appliqué entre 1 et 2 (V), I_0 = intensité mesurée entre 1 et 2 (A), $\Delta \phi_0$ = potentiel mesuré entre 3 et 4 (V), a, b = dimensions de l'échantillon (m). Ce système, qui reste encore à développer expérimentalement [ORG10], apporterait des informations intéressantes pour la compréhension de l'influence des structures anisotropes sur la conductivité électrique.

Bibliographie du chapitre 6

- [AVR00] M. Avrekh, O. R. Monteiro, I. G. Brown, Appl. Surf. Sci., 158 (2000) 217.
- [BHA98] K. S. Bhat, S. K. Datta, C. Suresh, Thin Solid Films, 332 (1998) 220.
- [BRO96] E. Broitman, P. Alonso, R. Zimmerman, Thin Solid Films, 277 (1996) 192.
- [CAM05] J. M. Camacho, A. I. Oliva, Microelectronic Journal, 36 (2005) 555.
- [CAT07] M. Cattani, A. R. Vaz, R. S. Wiederkehr, F. S. Teixeira, M. C. Salvadori, I. G.
- Brown, Surf. Rev. Lett., 14 (2007) 87.
- [CHA73] G. J. Chassaing, M. L. Sigrist, Thin Solid Films, 16 (1973) 37.
- [COT67] A. A. Cottey, Thin Solid Films, 1 (1967) 297.
- [DIR77] A. G. Dirks, H. J. Leamy, Thin Solid Films, 47 (1977) 219.
- [FIS66] K. Fischer, Phys. Kondens. Materie, 6 (1966) 171.
- [FUC38] K. Fuchs, Proc. Camb. Philos. Soc., 34 (1938) 100.
- [GYL06] K. B. Gylfason, A. S. Ingason, J. S. Agustsson, S. Olafsson, K. Johnsen, J. T. Gudmundsson, *Thin Solid Films*, 515 (2006) 583.
- [HOF77] D. W. Hoffman, J. A. Thornton, Thin Solid Films, 40 (1977) 355.
- [HOV06] T. Hovorun, A. Chornous, Cryst. Res. Technol., 41 (2006) 458.
- [KAZ75] L. L. Kazmerski, D. M. Racine, M. S. Ayyagari, J. Appl. Phys., 46 (1975) 2658.
- [KLE05] J. Kleiza, V. Kleiza, Elektronika ir elektrotechnika, 3 (2005) 51.
- [KLE07] J. Kleiza, M. Sapagovas, V. Kleiza, Informatica, 18 (2007) 253.
- [KRA14] C. A. Kraus, Phys. Rev., 6 (1914) 159.
- [KRU86] L. Krusin-Elbaum, K. Ahn, J. H. Souk, C. Y. Ting, L. A. Nesbit, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 4 (1986) 3106.
- [KUL97] A. K. Kulkarni, L. C. Chang, Thin Solid Films, 301 (1997) 17.
- [KUW88] K. Kuwahara, S. Shinzato, Thin Solid Films, 164 (1988) 164.
- [LIM03] J.-W. Lim, K. Mimura, M. Isshiki, Appl. Surf. Sci., 217 (2003) 95.
- [LIN04] J. Lintymer, N. Martin, J.-M Chappé, P. Delobelle, J. Takadoum, Surf. Coat.
- Technol., 180-181 (2004) 26.
- [LUC65] M. S. P. Lucas, J. Appl. Phys., 36 (1965) 1632.
- [MAR04] H. Marom, M. Eizenberg, J. Appl. Phys., 96 (204) 3319.
- [MAY70] A. F. Mayadas, M. Shatzkes, Phys. Rev. B, 1 (1970) 1382.
- [MAY71] A. F. Mayadas, R.B. Liabowitz, Rev. Lett., 28 (1971) 156.
- [NAL94] K. Nallamshetty, M. A. Angadi, Thin Solid Films, 239 (1994) 172.
- [NAM68] Y. Namba, J. Appl. Phys., 39 (1968) 6117.

[NAM70] Y. Namba, Jpn. J. Appl. Phys., 9 (1970) 1326.

- [ORG10] P. Orgiani, K. Chen, Y. Cui, Q. Li, V. Ferrando, M. Putti, M. Iavarone, R. Di
- Capua, R. Ciancio, R. Vaglio, L. Maritato, X. X. Li, *Supercond. Sci. Technol.*, 23 (2010) 025012.
- [PAI91] S. M. Paik, S. Kim, I. K. Schuller, R. Ramirez, *Phys. Rev. B*, 43 (1991) 1343.
- [PAL98] G. Palasantzas, Phys. Rev. B, 58 (1998) 9685.
- [PIC79] C. R. Pichard, C. R. Tellier, A. J. Tosser, Thin Solid Films, 62 (1979) 189.
- [REI86] G. Reiss, J. Vancea, H. Hoffmann, Phys. Rev. Lett., 56 (1986) 2100.
- [SAM83] J. R. Sambles, Thin Solid Films, 106 (1983) 321.
- [SOF67] S. B. Soffer, J. Appl. Phys., 38 (1967) 1710.
- [SON52] E. H. Sondheimer, Advan. Phys., 1 (1952) 1.
- [SON88] J. Sonntag, R. Voigtmann, J. Edelmann, Thin Solid Films, 165 (1988) 11.
- [TAI93] R. N. Tait, T. Smy, M. J. Brett, Thin Solid Films, 226 (1993) 196.
- [TAN03] W. Tang, K. Xu, P. Wang, X. Li, Microelectronic Engineering, 66 (2003) 445.
- [TEL76] C. R. Tellier, A. J. Tosser, Electrocomponent Sci. Technol., 3 (1976) 165.
- [TEL87] C. R. Tellier, J. Mater. Sci., 22 (1987) 2043.
- [UED02] Y. Ueda, W. Takakura, A. Yamada, *JMMM*, 239 (2002) 45.
- [VIC06] D. Vick et M. J. Brett, J. Vac. Sci. Technol. A, 24 (2006) 156.
- [WAN01] L. Wang, P. Clancy, Surf. Sci., 473 (2001) 25.
- [WAR88] F. Warkusz, Surf. Sci., 200 (1988) 394.
- [YEU05] T. C. Au Yeung, T. C. Chiam, C. K. Chen, C. Q. Sun, W. Z. Shangguan, W. K.
- Wong, C. H. Kam, Phys. Rev. B, 72 (2005) 1.
- [ZEL91] J. Zelenka, V. Chudora, J. Rehak, K. Rohacek, Thin Solid Films, 200 (1991) 239.
- [ZHA03] W. Zhang, S. H. Brongersma, O. Richard, B. Brijs, R. Palmans, L. Froyen, K.
- Maex, Microelectronic Engineering, 76 (2004) 146.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont porté sur les relations entre la structure et la conductivité électrique dans des films de chrome architecturés. La technique GLAD (GLancing Angle deposition) a été appliquée à la pulvérisation cathodique DC magnétron en utilisant la croissance sous forme de structure colonnaire des couches minces de chrome. En orientant l'angle d'incidence α du flux de particules pulvérisées, des colonnes inclinées d'un angle β sont obtenues (structure 1D). En ajoutant une rotation périodique de 180° du substrat autour de sa normale, des structures zigzags apparaissent (structure 2D). Si cette rotation φ est une fraction entière d'un tour, on peut élaborer des spires avec différents motifs (structure 3D).

Nous avons tout d'abord abordé quelques notions générales sur le contexte d'élaboration de couches minces par dépôt sous vide. Ainsi, les problématiques liées à la création de vapeur atomique, à son transport jusqu'au substrat et aux mécanismes de croissances des films, ont été décrites en tenant compte des paramètres pertinents et intrinsèques à la pulvérisation cathodique. Un des points fondamentaux à retenir concerne le contrôle et particulièrement, une connaissance globale de la distribution angulaire du flux de matière atteignant le substrat. Le principe général, les mécanismes de croissance ainsi que quelques solutions pratiques et astuces expérimentales liées à la technique GLAD ont été abordés. Enfin, une présentation non exhaustive des différentes structures permises par cette technique (films à structure 1D, 2D, 3D, avec ou sans texturation des substrats) a été réalisée. Certaines propriétés et applications les plus marquantes ont été citées.

Afin d'aider à la compréhension des mécanismes de croissance des films GLAD et ainsi élaborer de manière plus performante des structures particulières et originales, un logiciel de simulation par code Monte Carlo à été développé. Ce logiciel nommé « Simul3D » intègre toutes les étapes de la création d'une couche mince : allure du substrat, configuration des sources de dépôt, éjection et transport des particules, libre parcours moyen des particules pulvérisées, agrégation sur la surface, phénomènes de diffusion, processus de croissance. Il permet de plus l'étude de certaines propriétés structurales et topographiques des couches. Malgré une simplification assumée de certains processus, Simul3D permet de reproduire de

manière satisfaisante les différentes structures réalisées au cours de cette thèse. Ce logiciel est toujours en développement et doit encore être complété et amélioré.

Après un rappel sur les conditions d'élaboration et les moyens de caractérisation utilisés, les résultats expérimentaux ont été exposés. Dans un premier temps, les films présentant une structure colonnaire inclinée ont été étudiés. On a donc pu vérifier que la pression de travail avait un impact important sur le transport des atomes et donc sur la croissance des colonnes. Plus le nombre de collisions durant le transport augmente, plus les colonnes tendent à être perpendiculaire à le surface du substrat et à se redresser. Avec moins d'une collision en moyenne entre la source de vapeur et le film en cours de croissance, la relation entre l'angle d'incidence α et l'angle des colonnes β suit la loi de Tait. La rugosité de la surface ainsi que les dimensions du sommet des colonnes augmentent avec l'angle d'incidence. Il a également été observé un allongement de la section des colonnes dans le sens perpendiculaire au flux d'atomes. Le diamètre des colonnes a aussi montré une tendance à augmenter avec l'épaisseur de la couche. Avec la diminution de la pression de travail et pour des angles d'incidence s'approchant de 90°, les films de chrome ont montré un caractère polycristallin plus important avec l'apparition des plans (200) et (211) en plus du plan préférentiel (110). Les grains ont ainsi tendance à devenir équiaxes. La taille des cristallites du plan préférentiel augmente également avec l'angle d'incidence α du flux de particules. A partir de plusieurs considérations théoriques, un profil de densité en fonction de l'angle d'incidence α a été proposé pour les trois séries déposées à des pressions différentes. Le résultat le plus marquant reste la résistivité électrique en fonction de l'angle des colonnes et de la pression de travail. En travaillant à basse pression, il est possible en sélectionnant un angle de colonne donné, de faire varier la résistivité du film de la valeur du massif à 15 fois cette valeur. Pour les deux autres séries, les conditions d'élaboration ne permettent pas une aussi bonne sélection.

Des architectures en zigzag ont ensuite été examinées. Les résultats d'élaboration par l'expérimentation et par la simulation sont en bonne corrélation. Il est intéressant de constater que les colonnes se redressent avec l'augmentation du nombre de périodes (l'angle des colonnes β diminue). La résistivité est par contre globalement égale quel que soit le nombre de périodes et deux fois plus faible que pour un film incliné avec le même angle de colonne (structure correspondant à une demie période de zigzag). Au final, des films avec une structure spiralée sont considérés. Plusieurs motifs ont été élaborés pour 2 périodes de spires :

triangle, carré, pentagone, hexagone et décagone. On peut constater que pour un même angle d'incidence α , une diminution de la résistivité d'un ordre de grandeur avec l'augmentation du nombre de segments est mesurée (de la colonne inclinée à la spire décagone en passant par le zigzag).

En dernière partie, les essais de texturation de substrat ont été présentés avec un résultat mitigé. Une influence des réseaux a été observée mais pas autant que ce qu'il était permis d'attendre d'après les résultats de la simulation. La croissance maîtrisée par pulvérisation cathodique des architectures reste encore à améliorer dans le but d'obtenir des motifs (colonnes, zigzags ou encore spirales) indépendants les uns des autres. Des affinements du code Monte Carlo seront notamment à proposer afin de mieux appréhender les défauts et mécanismes de croissance sur sites organisés. De plus, les distributions des flux de particules, les interactions entre atomes pulvérisés et gaz plasmagène ainsi que les phénomènes de diffusion sur la surface seront à prendre en compte dans les futures simulations (collaborations envisagées avec les Universités de Namur - logiciel NASCAM - et de Gand - logiciel SIMTRA).

Dans l'objectif final de mieux comprendre le comportement électrique particulier des films inclinés, la nécessité de réaliser un modèle théorique s'est fait sentir. Les bases théoriques des modèles les plus récents de la conductivité électrique des couches minces métalliques ont été exposées. Pour compléter ces modèles qui tiennent compte de la dispersion des électrons sur les surfaces extérieures et les joints de grains, nous avons proposé une influence des interfaces des architectures colonnaires sur la dispersion des électrons. Les dimensions des colonnes ainsi que la densité des films sont les paramètres pertinents de ce modèle. En l'appliquant aux séries de mesures réalisées, cette hypothèse a été vérifiée. Les écarts observés entre théorie et expérience s'expliquent notamment par une estimation moyenne de la densité des films due à la croissance de ces films induits par les conditions de dépôts. Ce modèle peut être affiné en prenant en considération le rôle joué par l'évolution de la dimension des colonnes (élargissement avec l'épaisseur du film) et aussi la dispersion des électrons aux joints de grains. Une meilleure connaissance de la densité des films devient donc indispensable pour améliorer les prédictions du modèle. Soulignons également qu'une modélisation de la conduction électronique basée sur les résultats de la simulation de croissance par Monte Carlo serait une approche complémentaire pertinente. En considérant en plus l'anisotropie de

conduction intrinsèque aux structures orientées, en zigzag ou encore en spirales, de telles investigations permettront de mieux appréhender les propriétés de transport dans des films minces architecturés par pulvérisation GLAD.

<u>Résumé</u>

Des films minces de chrome sont élaborés par pulvérisation cathodique DC magnétron. Les conditions expérimentales de pression et de température conduisent à une croissance colonnaire. La mise en œuvre de la technique originale « GLAD » (GLancing Angle Deposition) permet de contrôler l'orientation du substrat par rapport au flux de vapeur incident. Ainsi, l'architecture des colonnes constituant les couches minces est modifiée. Trois types de structures sont élaborées : des colonnes inclinées (1D), des structures zigzags (2D) et des structures spiralées (3D). La texturation des substrats par un réseau de plots permet d'organiser

ces différentes architectures sur la surface. Les propriétés physiques de ces couches minces, telles que la densité, la rugosité et la résistivité électrique, sont affectées par la structuration des colonnes. L'élaboration de ces architectures est réalisée en lien étroit avec une simulation Monte Carlo de la croissance de structures équivalentes. Cette double approche permet de mieux comprendre les mécanismes de croissance mis en jeu ainsi que les propriétés résultantes. Un modèle théorique est ensuite proposé pour prédire l'évolution de la résistivité électrique des films minces à colonnes inclinées.

Mots-clés : couches minces, pulvérisation cathodique DC, GLAD, architectures, simulation

de croissance, propriétés structurales, résistivité électrique, modélisation.

<u>Abstract</u>

Chromium thin films are deposited by DC magnetron sputtering. Operating conditions like the sputtering pressure and the temperature conditions lead to a columnar growth. The development of the original "GLAD" technique (GLancing Angle Deposition) is a way to control the substrate orientation compared to the incident vapour flux. As a result, the columnar architecture can be tuned. Three kinds of structures are produced: inclined (1D), zigzag (2D) and spiral columns (3D). Substrate patterning allows arranging the architecture on the

surface. Physical properties such as density, roughness and electrical resistivity are affected by the columnar architecture. The experimental deposition of the films is strongly related to the theoretical growth obtained by Monte Carlo simulation. This dual approach allows a better understanding of the growth mechanisms and the resulting properties. A theoretical model is proposed in order to predict the evolution of electrical resistivity for thin films exhibiting an inclined columnar structure.

Keywords: thin films, DC sputtering, GLAD, architectures, growth simulation, structural properties, electrical resistivity, modelling.