

THESE

pour l'obtention du Grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)
(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

Ecole Doctorale : Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique

Secteur de Recherche : Milieux denses et matériaux

Présentée par :

Amélie FILLON

**Interdépendance entre contraintes, transition de phase et
nanostructure lors de la croissance par pulvérisation
magnétron de films métalliques : application au système Mo-Si**

Directeurs de Thèse :

**G. ABADIAS
A. MICHEL
C. JAOUEN**

Soutenue le 13 décembre 2010 devant la Commission d'Examen

JURY

Bernard PERRIN	Directeur de Recherche CNRS, INSP	<i>Président</i>
Marie-José CASANOVE	Directrice de Recherche CNRS, CEMES, Toulouse	<i><u>Rapporteur</u></i>
Olivier THOMAS	Professeur, Université Paul Cézanne, Aix-Marseille III	<i><u>Rapporteur</u></i>
Emmanuel BALANZAT	Directeur de Recherche CNRS, CIMAP, Caen	
Christiane JAOUEN	Professeur, Université de Poitiers	
Anny MICHEL	Maître de Conférences, Université de Poitiers	
Gregory ABADIAS	Maître de Conférences HDR, Université de Poitiers	

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé à l'Institut P' de l'Université de Poitiers, au sein du Département de Physique et Mécanique (UPR CNRS 3346). Ces trois années de thèse constituent une expérience intense, passionnante et marquante. Au terme de cette activité de recherche doctorale, il m'est très agréable d'exprimer mes vifs remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire de thèse et qui ont rendu cette grande aventure plus agréable à vivre.

Je voudrais exprimer toute ma gratitude à Grégory Abadias, Anny Michel et Christiane Jaouen, mes directeurs de thèse, pour leur disponibilité depuis le Master Recherche et particulièrement pendant la rédaction du présent mémoire. Je les remercie vivement pour leur dynamisme et leurs nombreuses idées, ainsi que pour la confiance qu'ils m'ont témoignée. Leur regard critique m'a été très précieux pour structurer mon travail, améliorer la qualité de cette étude et m'a encouragée à être encore plus perspicace et engagée dans mes recherches. Je les remercie sincèrement pour leurs compétences scientifiques qu'ils ont su mettre à contribution pour me former à de multiples techniques expérimentales. Au travers de nos discussions fructueuses, ils m'ont apporté une compréhension plus approfondie des divers aspects du sujet. Ainsi, ils m'ont permis de mener à bien ce travail de thèse ; la qualité et la continuité des données présentées ici étant avant tout le fruit d'un travail en équipe, et pour tout cela, je tiens à leur assurer de toute mon estime et de mon profond respect pour ces quatre années passées à leurs côtés.

Je suis très reconnaissante envers Marie-José Casanove et Olivier Thomas pour l'intérêt qu'ils ont manifesté concernant cette étude en acceptant d'en être les rapporteurs. Je les remercie sincèrement pour l'efficacité dont ils ont fait preuve et la rapidité avec laquelle ils ont lu mon manuscrit. Je remercie aussi chaleureusement Bernard Perrin pour avoir accepté la présidence du jury. J'exprime également toute ma gratitude à Emmanuel Balanzat pour sa participation active à la commission d'examen. Un grand merci à l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie tout spécialement Philippe Guérin qui m'a formée à la technique de dépôt par pulvérisation magnétron. Merci pour ses conseils avisés et pour la confiance qu'il a su m'accorder, permettant ainsi de m'impliquer de façon autonome dans l'élaboration de films minces.

Parmi les personnes qui ont contribué à cette étude en menant des analyses expérimentales par des techniques complémentaires, je pense à Christophe Tromas du laboratoire pour l'étude des films en nanoindentation, ainsi qu'à Philippe Djemia du Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (Université Paris 13) pour les mesures par spectroscopie Brillouin de surface, et à Laurent Belliard et Bernard Perrin de l'Institut des Nanosciences de Paris (Université Pierre et Marie Curie) pour les mesures d'acoustique picoseconde. Mes remerciements s'adressent également à Dominique Eyidi du Laboratoire, qui m'a initiée à la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons. Je les remercie vivement tous les cinq pour les analyses qu'ils ont conduites et pour les précieux éléments qu'ils ont apportés à mes activités de thèse.

Parallèlement à mon travail de thèse, j'ai découvert le plaisir d'enseigner à l'Université. Je remercie les responsables d'enseignement de m'avoir fait confiance et plus particulièrement Joël Bonneville pour avoir accepté d'être mon tuteur pédagogique dans le cadre du monitorat à l'enseignement supérieur, et pour sa bonne humeur au quotidien. J'ai également partagé cette expérience avec mes directeurs de thèse qui m'ont communiqué des remarques utiles et précises et m'ont permis de mieux appréhender les différentes facettes du métier d'enseignant – chercheur. Merci aussi aux étudiants auprès desquels je me suis sentie utile.

Mes remerciements s'adressent également à tous les membres du laboratoire pour l'ambiance agréable dans laquelle se sont déroulées ces années de recherche. Une pensée aux thésards et ex-thésards du laboratoire qui m'ont soutenu ainsi que pour les sympathiques moments de « décompression » passés ensemble au travers de visites scientifiques, organisation de colloques, restaurants, sorties barbecue ou encore canoé-kayak... Un grand merci à Denyse (et son succulent gâteau au chocolat), Bertrand, JB (au Parc Asterix), Julien, Pham (et Tram), Soundès, et Manuel (en Californie) pour leur soutien au moment de la rédaction.

J'exprime toute mon amitié à Alex qui, je dois dire, me supporte depuis tant d'années : nous avons partagé nos études universitaires, depuis mon entrée à la faculté, jusqu'à aller s'installer dans le même bureau pour effectuer notre doctorat ! Nous avons vécu ensemble d'innombrables moments au travail et en dehors, et notre entente n'aura connu aucune faille. Je tiens à te remercier pour tous ces bons moments, ton soutien, ta bonne humeur apportée ainsi que pour tes conseils pertinents et avisés dans la vie de tous les jours.

D'autres personnes m'ont encouragée pour mener à bien ce travail. Je pense aux membres de mon club de gymnastique (Dédé Mellier, Annie, Jean-Pierre, Bébère, Florence, Manon et tant d'autres). Je salue RoRo mon entraîneur de gymnastique depuis 1991, pour sa grande patience ; il m'a fait l'honneur d'assister à ma soutenance de thèse. Je remercie du fond du cœur celles que je nomme depuis toujours « mes filles » pour les instants de joie partagés ensemble qui m'ont permis de décompresser un peu lors de mes entraînements et stages, et également pour l'énergie qu'elles m'ont apportée au quotidien : Asma, les 3 Manon, Zoé, Chloé, Kenza, Alexia, Camille, LuLu, Marine, Debo, ... Tandis que je les soutenais sur les plateaux de compétition, elles m'encourageaient dans mes études ; je leur souhaite à leur tour épanouissement et réussite dans la suite de leur parcours. Je tiens à remercier mes amis de plus longue date que j'ai la chance d'avoir à mes côtés : Marion, Flo, Aurélie, Nadège, Rom et Laura, Pierrick, Sonia et Jérémy, Elo, ChaCha, July, ViVi, Pasca, AV, ... Je tiens à témoigner de mes sincères remerciements envers la famille Favre et Sylvie pour m'avoir très fortement soutenue et pour leur affection maintes fois renouvelée ; je pense qu'ils ne sont pas prêts d'oublier cette aventure !

Enfin rien de tout cela n'aurait été possible sans la présence et le soutien de ma famille, mes mamies, mes parents, ma sœur et mon frère, auxquels j'adresse aujourd'hui une tendre pensée. Ils ont toujours cru en moi et m'ont donné l'espoir d'aller de l'avant ; cette thèse est un peu la leur, aussi. Je tiens à remercier mes parents de m'avoir donné un environnement (familial et matériel) avec lequel j'ai pu m'épanouir au travers de mes études et de mon travail scientifique. "Last but not least", j'adresse un grand merci à mon compagnon James, en qui j'ai pu trouver tout le réconfort nécessaire pendant les moments difficiles. Merci d'avoir été présent à mes côtés pour cette longue aventure qu'est la thèse, en supportant mes baisses de régime et en faisant preuve de patience, même si parfois mes préoccupations étaient à des années lumières des tiennes ; reçois le témoignage de toute ma tendresse.

TABLE DES MATIERES

Introduction	1
--------------	---

PARTIE 1 **Etat de l'art et méthodes expérimentales**

Chapitre 1	Croissance de films minces par pulvérisation ionique	5
1.1	La pulvérisation ionique	5
1.1.1	Physique de la pulvérisation	5
1.1.2	Distributions des particules pulvérisées dans le flux naissant	8
1.1.3	Transport des espèces pulvérisées	9
1.2	Dépôts par pulvérisation cathodique	12
1.2.1	Qu'est-ce qu'un plasma ?	12
1.2.2	Potentiels plasma, flottant, et polarisation	14
1.2.3	Pulvérisation en mode radio-fréquence	15
1.3	Pulvérisation par procédé « magnétron »	15
1.3.1	La pulvérisation magnétron	15
1.3.2	Contrainte et microstructure de films minces pulvérisés	17
1.3.3	Le bâti de pulvérisation magnétron « PUMA »	18
1.4	Croissance des films Mo et a-Si	19
1.4.1	Distributions en énergie du flux natif	19
1.4.2	Energies des différentes espèces après transport de la cible au substrat	21

Chapitre 2	Evolution de la microstructure et des contraintes intrinsèques lors de la croissance de films minces : bref état de l'art	23
2.1	Evolution microstructurale et morphologique de films minces	23
2.1.1	Modes de nucléation et croissance	24
2.1.2	Prédiction des microstructures à partir des diagrammes de zone	25
2.2	Génération et relaxation des contraintes dans les films minces métalliques	29
2.2.1	Caractéristiques de l'évolution de contrainte lors de la croissance Volmer-Weber de films polycristallins : influence de la mobilité de surface des adatoms	30
2.2.2	Contraintes de tension : origine et mécanismes bien identifiés	35
2.2.3	Contraintes de compression : origine et mécanismes bien identifiés	40
2.2.4	Contrainte et croissance par épitaxie	49
Chapitre 3	Comment mesurer la contrainte dans des films minces ?	51
3.1	Introduction	51
3.2	Une mesure directe des contraintes résiduelles dans un film mince supporté : la méthode de la courbure du substrat	52
3.2.1	Présentation générale	52
3.2.2	Relation entre la contrainte dans un film mince supporté et la courbure du substrat	52
3.2.3	Evolution des contraintes durant la croissance d'un film mince	60
3.2.4	Techniques de mesures en temps réel de la courbure du substrat	62
3.2.5	Mesure de la courbure du substrat par méthode optique multi-faisceaux	63
3.3	Mesure de la contrainte par diffraction des RX	74
3.3.1	Principe général de la méthode	75
3.3.2	Définition des référentiels	77
3.3.3	Description de l'analyse de l'état de déformation-contrainte : cas des films minces de Mo, de structure cubique centré, texturés (110)	77
3.3.4	Diffractomètre Seifert XRD-3000	80

5.2	Croissance des solutions solides $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ sur une sous-couche <i>c</i> -Mo à conditions de dépôt fixées	135
5.2.1	Evolution <i>in-situ</i> de la contrainte et microstructure des films $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ sur <i>c</i> -Mo : premières observations et analyses	135
5.2.2	Evolution de la contrainte lors des premiers stades : comportement T-C	139
5.3	Incorporation d'atomes en excès : influence du flux et de l'énergie déposée	146
5.3.1	Rôle de l'énergie des espèces pulvérisées, rétrodiffusées ou d'assistance ionique	146
5.3.2	Influence de la vitesse : incorporation spontanée ou induite d'atomes en excès	151
5.4	Nouvel aperçu sur les effets d'« atomic peening » : mise en évidence de deux mécanismes distincts	152
5.4.1	Influence de la taille des grains	153
5.4.2	Etude des déformations élastiques du réseau cristallin des solutions solides $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ sur <i>c</i> -Mo	155
5.4.3	Effets d'une irradiation aux ions sur la relaxation des contraintes	160
5.5	Conclusion	161
Chapitre 6	Origine d'une contrainte compressive dans les films minces de silicium amorphe	165
6.1	Introduction	165
6.2	Influence des conditions d'énergie lors de la croissance des films amorphes sur Si oxydé	167
6.2.1	Caractéristiques structurales des films amorphes : études <i>ex-situ</i>	167
6.2.2	Développement de la contrainte <i>in-situ</i>	171
6.3	Croissance de films de Si amorphe sur Mo cristallin	175
6.4	Généralisation aux films amorphes déposés par pulvérisation magnétron : cas des amorphes métalliques	178
6.5	Conclusion	179
Chapitre 7	Microstructure et état de contraintes des multicouches Mo/Si	181
7.1	Introduction	181
7.2	Propriétés structurales des multicouches Mo/Si	182
7.3	Contraintes et effets interfaciaux	190
7.4	Conclusion	196

INTRODUCTION

Les **films minces nanostructurés**, multicouches ou films monolithiques, sont actuellement utilisés dans de nombreux dispositifs technologiques et doivent dans certains cas remplir un large éventail de fonctions, citons par exemple leur utilisation dans des circuits intégrés en microélectronique, les films adaptés à un enregistrement magnétique ou optique, les têtes de lecture magnétique, les miroirs optiques et les revêtements de surface durs ou destinés à une simple protection chimique. Dans certains cas, ces films doivent pouvoir supporter de multiples et sévères sollicitations mécaniques ou thermiques et résister à des environnements hostiles, tels qu'une irradiation (ions, photons...). Ce champ de recherche est relativement jeune, il a connu un véritable essor depuis une vingtaine d'années seulement grâce au développement et à la maîtrise de nouvelles techniques de croissance, par voie chimique ou physique, offrant une très grande liberté d'association des éléments, allié à un contrôle des épaisseurs à l'échelle atomique.

La **croissance de films minces par pulvérisation** est un domaine en grand développement. La mobilité atomique est apportée dans ce cas par l'énergie cinétique communiquée aux particules pulvérisées, et l'élaboration de films constitués de matériaux réfractaires ou celle de composés en mode réactif sont envisageables sans apport d'énergie thermique (Cf. Chap. 1). Les processus mis en jeu lors de la croissance sont en revanche beaucoup plus complexes ; la forte énergie des espèces pulvérisées peut en effet être à l'origine de la création de défauts sous la surface, induire la formation de phases désordonnées, voire dans certaines conditions favoriser une mise en ordre. L'étude de ces phénomènes rejoint celle des effets d'irradiation, dans un domaine très basse énergie où les approximations des collisions binaires ne sont plus valides.

Les très **petites dimensions associées aux systèmes nanostructurés**, combinés avec une croissance par condensation d'un flux atomique, dans des **conditions très loin de l'équilibre**, peuvent être à l'origine d'une part de la stabilisation transitoire ou permanente de phases métastables et d'autre part du développement de fortes contraintes intrinsèques. Le champ de contraintes généré dans un film polycristallin peut lui-même être à l'origine de modifications structurales, citons par exemple les changements de texture, l'apparition de morphologies de surface rugueuses et périodiques, les transformations de phase, ou encore peut induire de nouvelles propriétés par un effet de couplage, citons par exemple l'effet magnétoélastique. Certains de ces effets vont être bénéfiques, d'autres néfastes, c'est ainsi que des problèmes mécaniques sévères, causés par le développement de contraintes de fortes amplitudes (plusieurs GPa en tension ou compression), peuvent mettre à mal l'intégrité du film.

La compréhension de l'interdépendance entre les paramètres de croissance, la microstructure, le développement des contraintes dans le film et les propriétés physiques des films formés par pulvérisation ionique est un domaine riche, et encore assez largement inexploré. Les **méthodes de caractérisation in-situ** sont tout naturellement appropriées pour étudier des phénomènes aussi dynamiques que ceux de la croissance. Les techniques *in-situ* d'analyse microstructurale de surface par des méthodes de diffraction d'électrons (LEED, RHEED) ont ainsi apporté des avancées significatives sur la compréhension des différents mécanismes impliqués lors de la croissance d'un film par évaporation thermique. Citons particulièrement une connaissance plus précise des différents modes de croissance et des différents mécanismes de relaxation associés (Cf. Chap. 2). Ces techniques sont cependant réservées à la croissance de films minces en épitaxie et assez mal adaptées à la croissance par mode pulvérisation en raison de la forte pression de gaz rare dans la chambre. Le développement de mesures *in-situ* de la contrainte par des méthodes optiques, souvent appelées mesure de la courbure du substrat, a ainsi offert une voie d'investigation complémentaire et très versatile. Cette technique a l'avantage de s'adapter à de nombreux environnements et en particulier aux conditions de dépôt par pulvérisation. Le **suivi in-situ de la contrainte en temps réel** permet **d'identifier des modifications structurales de volume ou de surface avec une très haute sensibilité et une très grande résolution**, à une échelle sub-monocouche (Cf. Chap. 3). La contrainte devient la signature de tous les changements subtils prenant place lors de la croissance. L'interprétation des évolutions n'est cependant pas directe, elle **exige nécessairement un couplage avec des méthodes de caractérisation structurales in-situ** ou *ex-situ* (METHR, techniques de diffraction X, réflectivité X, AFM...).

L'objectif du présent travail de recherche était d'apporter une contribution à la **compréhension de la relation complexe entre le développement des contraintes et l'évolution microstructurale**, durant la **croissance par pulvérisation ionique**. L'interdépendance structure – contrainte se manifestant en particulier dans les premiers stades de la croissance, la compréhension de cette relation est par conséquent, d'un point de vue applicatif, de la plus grande importance lorsque l'on souhaite contrôler les propriétés de films nanostructurés. Notre intérêt s'est porté sur le **système molybdène-silicium (Mo-Si)** ; les deux constituants sont des **éléments de très basse mobilité atomique** et par conséquent leur croissance par pulvérisation est plus appropriée que par évaporation thermique.

En raison **du fort contraste en densité**, ces films multicouches sont bien connus pour leurs propriétés optiques, comme revêtement réflecteur dans différents domaines spectraux. Ils sont actuellement des candidats prometteurs pour la réalisation d'éléments optiques destinés à la lithographie dans le domaine de l'extrême ultra-violet (EUV). Due à la **grande différence d'impédance acoustique** des deux matériaux, des propriétés acoustiques originales sont attendues dans un film multicouche. C'est ainsi qu'a été mis en évidence la possibilité, dans ces structures périodiques, d'exciter des modes localisés, ou encore des modes de bord de bande, modes de haute fréquence situés dans des bandes interdites de la relation de dispersion des phonons acoustiques. Outre le vif intérêt suscité sur le plan fondamental par cette possibilité, de nombreuses applications potentielles sont entrevues : génération, filtrage et détection d'ondes acoustiques dans un domaine sub-THz. C'est d'ailleurs dans ce contexte, et dans le cadre d'un projet soutenu par l'ANR PNANO, qu'a été initiée au Laboratoire de Physique des Matériaux, et en collaboration avec une équipe de l'INSP (B.Perin et *al.*), la synthèse et l'optimisation de multicouches Mo/Si. La croissance des films monolithiques purs revêt également un certain intérêt dans divers domaines : métaux réfractaires pour la microélectronique, films de Si

amorphes dans le domaine du photovoltaïque. Outre leur intérêt potentiel, ces éléments étaient retenus pour ce sujet de thèse comme des systèmes modèles représentatifs d'un métal de basse mobilité et d'un semi-conducteur amorphe.

Au fil des chapitres de ce mémoire, nous aborderons des sujets relativement variés, incluant le problème de la germination d'une phase cristalline, la création et l'annihilation de défauts en cours de croissance, l'influence des effets interfaciaux, les effets de la contrainte de surface. **La première partie**, qui regroupe les chapitres 1, 2 et 3, est dédiée à une présentation de la physique et des différentes approches *permettant d'aborder à l'heure actuelle une étude nouvelle sur un sujet aussi complexe que l'interdépendance entre croissance, structure et contraintes dans les films minces*. La **seconde partie** relate *les résultats des différentes études menées au cours de ce travail de thèse*. Elle contient cinq chapitres, chacun des chapitres 4 à 8 étant consacré à un sujet d'étude particulier.

Dans le **CHAPITRE 1**, nous rappelons les notions générales relatives à la **physique de la pulvérisation** par un faisceau d'ions et son **application aux méthodes de dépôt de films minces**. Nous présenterons dans ce chapitre le dispositif expérimental PUMA utilisant le mode de pulvérisation par procédé magnétron et les **caractéristiques des distributions en énergie des espèces pulvérisées** lors de la croissance de nos films, **après transport** jusqu'au substrat.

Le **CHAPITRE 2** est un **bref état de l'art** sur un sujet pourtant très vaste, celui de **l'évolution de la microstructure et des contraintes intrinsèques lors de la croissance des films minces**. Nous avons tenté dans ce chapitre, d'une manière inévitablement subjective et donc imparfaite, de relater les avancées significatives obtenues sur cette thématique au cours des trente dernières années, en termes d'observations et également de modélisation.

Le **CHAPITRE 3** est principalement dédié à la **relation entre la courbure d'un substrat et la contrainte** qui s'établit dans un film mince lors de sa croissance ; une **description détaillée du dispositif expérimental** implémenté au début de ce travail de thèse dans la chambre de dépôt PUMA, chambre utilisant le mode de pulvérisation par procédé magnétron, **de sa résolution et des incertitudes expérimentales associées** sera présentée. Cette technique de mesure *in-situ* et en temps réel de la contrainte a en effet été la technique guidant souvent toutes les autres investigations. L'interprétation pertinente des évolutions impose nécessairement un couplage étroit avec des analyses microstructurales fines et exigeantes. Les méthodes *ex-situ* utilisées sont plus classiques et ne seront pas ou peu développées dans ce mémoire.

Le **CHAPITRE 4** relate les expériences *in-situ* et *ex-situ* qui nous ont permises d'identifier les changements structuraux se produisant lors de la croissance d'un film métallique de très basse mobilité sur un substrat amorphe. L'analyse et l'interprétation des résultats a comme objectif d'apporter une **contribution à la compréhension qualitative et quantitative de la relation entre les effets d'interface, la transition structurale et l'apparition, puis le développement, d'une contrainte de tension** lors de la croissance d'un film métallique. L'interprétation des résultats mettra alors en balance diverses contributions à l'énergie libre du système, celle d'interface et celle de volume. La croissance de solutions solides métastables $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ offrira la possibilité d'influer sur le terme de volume et ainsi sera un outil complémentaire précieux dans l'analyse des résultats.

Le CHAPITRE 5 est consacré à *l'étude des mécanismes de création de défauts de croissance dans des films métalliques réfractaires*, molybdène et solutions solides métastables $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$, films *polycristallins* dont la structure est colonnaire mais cependant très dense. Une telle nanostructure définit un système modèle permettant d'aborder l'étude des *effets d'une irradiation de très basse énergie dans des matériaux à forte densité de joints de grains*. Ce sujet est bien spécifique à la croissance de films dans des conditions très énergétiques. Pour cette étude, *l'influence des paramètres d'un dépôt par pulvérisation* magnétron (pression de travail, application d'une tension de polarisation, vitesse de dépôt) couplée aux mesures *in-situ* de la contrainte et aux caractérisations *ex-situ* des déformations par la technique de diffraction des rayons X, sera déterminante. Le rôle des *effets de taille* sera mis en évidence.

Le CHAPITRE 6 est une *contribution à la compréhension des mécanismes de formation d'une contrainte intrinsèque de compression lors de la croissance de films amorphes*, silicium pur et alliages métalliques $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$. Les films amorphes sont par définition des films obtenus dans des conditions hors équilibre et nécessairement dans des conditions de basse mobilité atomique. Nous verrons que la notion de contrainte s'applique aussi dans de tels films. L'originalité de notre étude résidera sur la *séparation entre les effets intrinsèques de la contrainte de surface des effets balistiques liés à un transfert d'énergie cinétique* et d'impulsion lors de la croissance.

Le CHAPITRE 7 présente une étude portant sur l'évolution de la contrainte et des aspects microstructuraux appliquée à un système dont les épaisseurs sont dans le domaine nanométrique, cas des *multicouches Mo/Si*. Ce chapitre s'appuie naturellement sur l'état de compréhension obtenu sur des films purs Mo et a-Si acquis au cours des chapitres 4 à 6, il apporte un éclairage plus particulier sur *le rôle des effets interfaciaux et sur l'importance des effets chimiques* lors de la formation d'une interface. Nous montrerons qu'il est possible de contrôler l'état de contrainte de systèmes multicouches afin d'obtenir des systèmes présentant une contrainte globale très faible, voire quasi-nulle, alors que les sous-couches individuelles constituant l'empilement peuvent adopter des composantes de contrainte de forte amplitude, mais de signes opposés.

Le CHAPITRE 8 est dédié à l'étude des *propriétés structurales, électroniques et élastiques des alliages hors équilibre, $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$* préparés par pulvérisation magnétron qui associent deux éléments aussi différents qu'un métal et un semi-conducteur. Une conséquence intrinsèque de la haute sursaturation des solutions solides est le développement d'une *forte instabilité du réseau conduisant à une transition cristal – amorphe*. Pour cette étude, nous croiserons les résultats obtenus par différentes techniques de caractérisation, méthodes structurales, acoustiques et mécaniques. Les évolutions des propriétés sont complexes. Une bonne compréhension du comportement d'alliages métastables présente un intérêt primordial dans des systèmes où les dimensions sont réduites à l'échelle nanométrique et où la formation d'alliages interfaciaux métastables est observée.

Enfin et pour conclure ce mémoire, nous présenterons un *résumé des principaux résultats* obtenus et donnerons quelques *axes de recherches futures* qui émergent en prolongement de ce travail.

PARTIE 1

Etat de l'art et méthodes expérimentales

Chapitre 1

Croissance de films minces par pulvérisation ionique

Ce chapitre constitue une brève introduction au processus de pulvérisation ionique et à son application pour l'élaboration de films minces. La synthèse d'un film par pulvérisation est un processus de type PVD qui implique plusieurs étapes, l'éjection des atomes de la source cathodique (cible), suivie d'un transport jusqu'à la surface du substrat où se produit la condensation du flux d'espèces incidentes. Je ferai tout d'abord quelques rappels sur la physique de la pulvérisation, du processus de base au transport des espèces dans un gaz. Je présenterai ensuite le principe sur lequel repose le procédé de *pulvérisation magnétron*, méthode employée dans ce travail. Enfin, je décrirai la chambre elle-même de dépôt et reporterai finalement, pour les différentes conditions de dépôt choisies, les distributions en énergie des différentes espèces lors de la croissance des films.

1.1 La pulvérisation ionique

1.1.1 Physique de la pulvérisation

Sous un bombardement par des particules, les surfaces d'un solide s'érodent. Ce phénomène, maintenant appelé *pulvérisation*, fut découvert initialement par Grove *et al.* au milieu du 19^{ème} siècle (Grove, 1853) en observant la formation d'un dépôt métallique dans les tubes à décharges. Il fallut cependant attendre un demi-siècle pour que Goldstein (1902) apporte une véritable preuve que cet effet de pulvérisation est causé par des ions positifs de la décharge frappant la cathode ! Dans ce processus, les particules émises sont principalement des « neutres » ou atomes de la cible éjectés de la proche surface par collision. Des ions sont parfois émis lors du bombardement de composés ioniques. Enfin, dans certains cas des « clusters » d'atomes peuvent aussi être émis.

L'évènement élémentaire dans le phénomène d'érosion prend place à une échelle atomique. Ceci est clairement démontré par le fait que la lumière émise de la région pulvérisée présente les caractéristiques spectrales des *atomes* du matériau pulvérisé. Par référence à Sigmund (1969), il est devenu conventionnel de distinguer trois régimes : le régime de collision directe, le régime de cascade linéaire et le régime de « pointe thermique ». Dans le régime de *collision directe*, le projectile transfère de l'énergie à un atome de la cible, qui après avoir provoqué une séquence de collisions entraîne éventuellement l'éjection d'un atome. Dans le régime

de *cascade linéaire* ou dans celui de « *pointe thermique* », les atomes de recul sont suffisamment énergétiques pour engendrer des reculs secondaires et même des reculs d'ordre plus élevé... De cette manière, une cascade de reculs est générée, souvent appelée cascade de collisions, et là encore au gré des collisions, des atomes peuvent être éjectés du solide. Dans le régime de « *pointe thermique* », la densité d'atomes en mouvement est si haute que la majorité des atomes à l'intérieur d'un certain volume (le volume de la pointe) sont en mouvement, l'approximation des collisions binaires n'est plus valable. Ce régime est observé lors du bombardement avec des ions lourds lorsque la densité d'énergie déposée est très grande. L'importance de ce régime a été mis en évidence par Andersen et Bay (1974 ; 1975) qui trouvaient que le taux de pulvérisation d'une molécule di-atomique était significativement plus élevé que deux fois celui des atomes individuels à la même vitesse. Quantitativement, le régime de collision directe s'applique dans le domaine des énergies incidentes basses à moyennes (typiquement de 10 à 100 eV), il s'étend dans le domaine du keV pour des ions très légers (H, He). Le régime de cascade linéaire est caractéristique de particules d'énergie de quelques centaines d'eV au MeV, excepté pour des ions très lourds qui tendent à induire un régime de « *pointe* ». Dans le cas d'un dépôt par pulvérisation magnétron, les énergies communiquées aux ions du plasma sont de quelques centaines d'eV, le régime de cascade linéaire est d'intérêt principal.

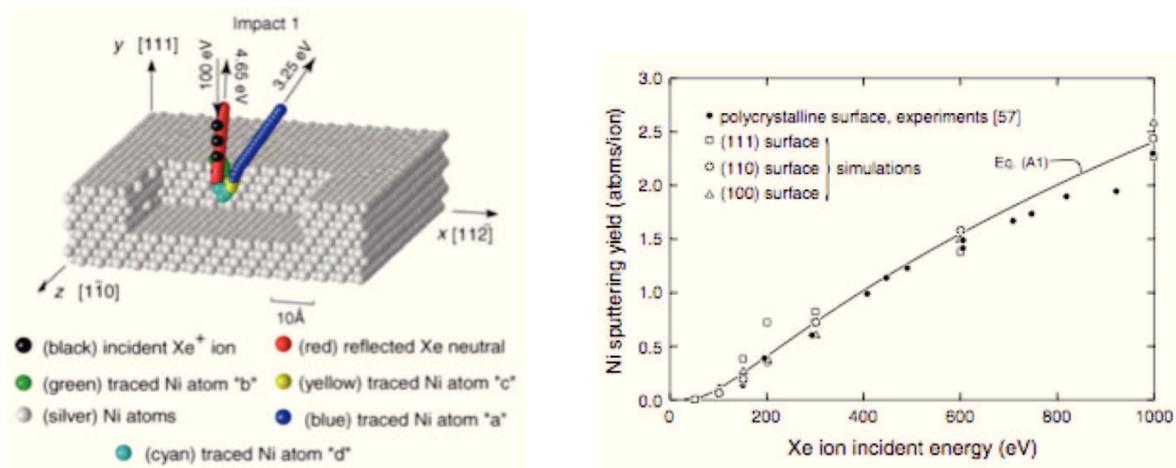


FIGURE 1.1 – Simulation en dynamique moléculaire de l'impact d'un ion Xénon de 100 eV à la surface d'un grain de nickel (extrait de Zhou *et al.*, 2005) conduisant à la pulvérisation d'un atome de nickel par un processus de collision directe (partie gauche) et évolution du taux de pulvérisation avec l'énergie des ions déduite de ces simulations (partie droite) .

Le processus de pulvérisation est caractérisé par le taux de pulvérisation Y , qui est défini comme le nombre moyen d'atomes pulvérisés par ion incident. Ce nombre peut, selon le domaine en énergie des ions et selon les propriétés des matériaux également, varier dans de très grandes proportions, typiquement de 10^{-5} à 10^3 . Néanmoins, pour les dépôts de films minces avec des ions de basse énergie, ce taux est inférieur ou de l'ordre de 1.

En 1969, en résolvant l'équation linéaire de Boltzmann établie en supposant que la cascade de collisions est bien développée dans un milieu infini, Sigmund établissait la formule suivante pour le taux de pulvérisation (Sigmund, 1969) :

$$Y = A F_D(E, \theta, 0) \quad (1.1)$$

où \mathcal{A} est un facteur spécifique à un domaine d'énergie et fait intervenir les propriétés de la cible, et où la fonction $F_D(E, \theta, 0)$ représente l'énergie déposée en collisions élastiques avec les noyaux de la cible (reculs primaires) par unité de profondeur près de la surface par un ion d'énergie E et d'incidence θ par rapport à la normale. Ce second facteur peut s'écrire sous la forme :

$$F_D(E, \theta, 0) = \alpha(M_2/M_1; \theta) \cdot N S_n(E) \quad (1.2)$$

avec N la densité atomique et $S_n(E)$ la section efficace de ralentissement nucléaire, α un paramètre sans dimension et les notations « 1 » et « 2 » sont relatives à l'ion incident et aux atomes-cible, respectivement. Dans la théorie L.S.S. (Lindhart, Nielsen et Scharff), $S_n(E)$ est proportionnel à E^{1-2m} (le paramètre m étant l'inverse de l'exposant s de la loi puissance définissant la fonction d'écran de Thomas-Fermi du potentiel d'interaction interatomique).

Dans le domaine des basses énergies, domaine qui nous concerne, $m \approx 0$, \mathcal{A} s'écrit :

$$\mathcal{A} = \frac{3}{4\pi^2} \frac{1}{NC_0 U_0} \quad \text{avec: } C_0 = \frac{\pi}{2} \lambda_0 a^2 \approx 0,575 \text{ \AA}^2 \quad (1.3)$$

où U_0 représente l'énergie de liaison d'un atome à la surface qui, dans la théorie de la pulvérisation, est approximée par l'énergie de sublimation ; C_0 est le coefficient entrant dans l'expression de la section efficace de ralentissement nucléaire, ce coefficient est fonction de la longueur d'écran a intervenant dans le potentiel d'interaction et du paramètre sans dimension λ_0 dans l'approximation très basse énergie ($m = 0$).

Ainsi à basse énergie, Y s'exprime donc selon :

$$Y = \frac{3}{4\pi^2} \frac{\alpha(M_2/M_1; \theta) \cdot S_n(E)}{C_0 U_0} \approx 0,042 \frac{\alpha(M_2/M_1; \theta) \cdot S_n(E)}{U_0} \quad (1.4)$$

soit encore, en prenant en compte qu'à très basse énergie $S_n(E) = C_0 \gamma E$

$$Y = \frac{3}{4\pi^2} \frac{\alpha(M_2/M_1; \theta) \cdot \gamma(M_2/M_1) E}{U_0} \quad (1.5)$$

où $\gamma(M_2/M_1) = \frac{4M_2/M_1}{(1+M_2/M_1)^2} < 1$ est le facteur de transfert reliant l'énergie maximale T_M transmise à un recul

primaire à l'énergie de l'ion incident. Notons que le facteur α est une fonction croissante du rapport M_2/M_1 (dans l'intervalle 0,2 – 0,4) et, à M_2/M_1 fixé, s'écarte peu d'une loi en $1/\cos\theta$.

Les formules ci-dessus sont des approximations, elles s'appliquent rigoureusement tant que l'énergie des ions est basse, typiquement en dessous du keV. Dans ce domaine, le taux de pulvérisation varie linéairement avec l'énergie, un fléchissement est attendu dans le domaine du keV ($m = 0,2$), ce qui est bien vérifié expérimentalement et retrouvé par des simulations (Fig. 1.1). En outre, lorsque l'énergie des ions devient très petite, la distribution angulaire des collisions dans la cascade devient très anisotrope. La pulvérisation décroît vers son seuil E_{th} . La formule de Sigmund doit être modifiée (Yamamura, 1981) :

$$Y = \frac{3}{4\pi^2} \frac{\alpha(M_2/M_1; \theta) \cdot \gamma(M_2/M_1) E}{U_0} \left[1 - \sqrt{\frac{E_{th}}{E}} \right] \quad (1.6)$$

La définition d'une énergie seuil est une tâche délicate si l'on s'en réfère à Sigmund (1981). On peut néanmoins prendre comme référence une énergie de l'ordre, voire supérieure à U_0/γ lorsque $M_1 \ll M_2$. Pour $M_1 \gg M_2$, la valeur serait égale à $6,7 U_0/\gamma$ (Yamamura, 1996).

Les prédictions de Sigmund sont en relativement bon accord avec les résultats expérimentaux, les désaccords vont plutôt dans le sens d'une surestimation de Y (Andersen et Bay, 1981). Diverses formules analytiques dérivant de celle de Sigmund ont été par la suite proposées (Bohdansky 1984 ; Yamamura, 1996), ce sont des formules empiriques incluant des paramètres supplémentaires ajustés par interpolation avec les résultats expérimentaux.

1.1.2 Distributions des particules pulvérisées dans le flux naissant

Les particules éjectées d'une surface solide par pulvérisation sont émises dans une large distribution en énergie E_1 et angle solide Ω . Lors d'un dépôt par pulvérisation, la connaissance des distributions correspondantes du flux naissant est une information intéressante. Ces distributions sont décrites par les taux de pulvérisation différentiels : $\frac{\partial Y}{\partial E_1}$ et $\frac{\partial^2 Y}{\partial^2 \Omega_1}$. Il est nécessaire pour obtenir ces expressions de prendre en compte que les atomes de recul de la cible doivent franchir une barrière de potentiel planaire U_0 avant d'être pulvérisés. Cependant seuls ceux dont l'énergie est plus grande que U_0 et dont la composante de la quantité de mouvement selon la direction normale excède $\sqrt{2M_2 U_0}$ seront pulvérisés. Ceci est le modèle dit « *potentiel planaire de la pulvérisation* » : les trajectoires atomiques sont réfractées en traversant la surface. La conservation des quantités de mouvement implique les deux conditions suivantes :

$$\begin{cases} E_1 \cos^2 \theta_1 = E_0 \cos^2 \theta_0 - U_0 \\ E_1 \sin^2 \theta_1 = E_0 \sin^2 \theta_0 \end{cases} \quad (1.7)$$

dans lesquelles les indices 0 et 1 sont relatifs à la situation d'un atome de la cible qui atteint la surface et qui l'a franchi, respectivement. Sigmund (1969) et Thompson (1968 ; 1981 ; 2002) obtiennent une expression du taux différentiel d^3Y dont la dépendance selon E_1 et selon θ_1 s'exprime :

$$d^3Y \propto \frac{E_1}{(E_1 + U_0)^{3-2m}} \cos \theta_1 dE_1 d^2 \Omega_1 \quad (1.8)$$

Ainsi la distribution en énergie présente un maximum pour une énergie $E_{1,m} = \frac{U_0}{2(1-m)}$ indépendante des caractéristiques de l'ion incident tandis que la distribution angulaire suit une loi en cosinus.

Dans le domaine basse énergie, l'exposant m variant d'une valeur $m=0$ (domaine des très basses énergies : 10 – 100 eV) à $m=0,2 - 0,3$ pour des énergies de l'ordre du keV, le modèle de Sigmund-Thompson prédit une distribution d'énergie piquée à des valeurs $E_{1,m}$ comprises entre $\frac{U_0}{2}$ et $\approx \frac{2U_0}{3}$ avec une queue s'étalant du côté des hautes énergies selon une loi en $\approx E_1^{-2}$.

Cette description présente beaucoup d'approximations, elle suppose par exemple une complète isotropie des cascades. D'autres modèles analytiques ont été proposés et sont dans certains cas applicables à un plus large domaine en énergie, prenant également en compte diverses corrections. On peut trouver une discussion à ce sujet dans l'article de revue présenté par Mahieu *et al.* (2008).

Dans le modèle de Sigmund-Thompson, il est à noter que les distributions en énergie et en angle sont indépendantes l'une de l'autre. Ceci signifie que la distribution en énergie est indépendante de la direction de collecte. Par ailleurs, la distribution angulaire est indépendante de l'énergie de l'ion incident. Les résultats expérimentaux reportés dans la littérature sont en contradiction avec ce modèle (Cf. l'article de Mahieu *et al.*, 2008). En particulier, les distributions ne sont pas indépendantes et l'énergie la plus probable des particules pulvérisées dans la direction normale est plus basse que celle des particules quittant la cible à plus grand angle. Ce modèle de cascade linéaire ne permet pas de rendre compte d'un décalage de E_{1m} vers les plus faibles énergies dans le cas d'ions très lourds, dont l'origine pourrait provenir d'interactions multiples (Thompson, 2002).

Afin de surmonter les difficultés constatées entre les prédictions des modèles analytiques et les expériences, de nombreuses simulations ont été développées. Ces codes calculent la cascade de collision engendrée par l'impact des ions par une méthode de Monte-Carlo (MC) reposant sur l'approximation des collisions binaires (ACB), citons par exemple TRIDYN (Möller et Eckstein, 1984), SRIM/TRIM (Ziegler *et al.*, 1985), ACAT (Yamamura *et al.*, 1985), MARLOWE (Robinson et Torrens, 1974). L'émergence de potentiels interatomiques plus fiables et le développement d'algorithmes de simulations en dynamique moléculaire (DM) performants a suscité un large intérêt pour l'utilisation de la DM pour l'étude du processus de pulvérisation (Gades et Urbassek, 1995 ; Shapiro, 1996; Urbassek, 1997 ; Zhou *et al.*, 2005). Ces simulations sont en effet bien adaptées pour la description des interactions dans le domaine de très basse énergie, typiquement quelques centaines d'eV. Ces codes semblent être capables de reproduire de façon satisfaisante la dépendance de la distribution en énergie des atomes pulvérisés ainsi que la dépendance de cette distribution avec la direction angulaire. Les écarts à la loi en cosinus sont également observés.

Dans ce travail, nous avons simulé les distributions en énergie et en angle du flux naissant en utilisant le code SRIM. Ce code fonctionne sur un micro-ordinateur type PC et les calculs ont été réalisés avec un très grand nombre d'ions incidents (4.10^6) de manière à pouvoir avoir un nombre suffisant d'espèces frappant le substrat.

1.1.3 Transport des espèces pulvérisées

Le dépôt par pulvérisation est un phénomène complexe ; partant d'un flux naissant d'atomes pulvérisés et éventuellement (si $M_1 < M_2$) d'ions rétrodiffusés (neutres) à la surface de la cible, il est nécessaire de considérer le devenir de ces espèces jusqu'au substrat, donc au cours du transport dans la chambre. La pression de travail (Ar le plus souvent) nécessaire pour la formation d'un plasma est de l'ordre de 0,1 à 10 Pa, et par conséquent la probabilité que les espèces entrent en collision avec les atomes du gaz ne peut être négligée. Ce processus de diffusion conduit à une modification des distributions en énergie et en angle du flux

des espèces, d'autant plus forte que la distance entre la cible et le substrat est grande. La réduction progressive de l'énergie des atomes pulvérisés qui en découle est appelée « thermalisation ».

Les premiers travaux sur ce sujet datent de la fin des années 70, ils étaient motivés par la possibilité d'ajuster les conditions de dépôt et ainsi l'énergie des espèces pulvérisées dans une fenêtre optimale afin de synthétiser des films supraconducteurs et des films de type super-réseau de bonne qualité. Nous pouvons citer l'étude préliminaire de Cadieu et Chencinski (1975), ainsi que celle de Westwood (1978) qui considéraient pour leurs calculs des particules monocinétiques, une section efficace « thermique », un libre parcours entre collisions constant. En introduisant la distribution en énergie des particules pulvérisées donnée par Thompson (1968), Meyer *et al.* (1981) perfectionnaient par la suite l'approche. De ces différentes études, il se dégage que le paramètre pertinent pour l'estimation de la perte d'énergie des particules au cours du transport est le produit de la pression du gaz par la distance cible-substrat : PD . Ainsi, une valeur PD de 15-30 Pa.cm est requise pour obtenir la thermalisation, c'est à dire atteindre une énergie moyenne de l'ordre du dixième d'eV en partant d'une énergie initiale de l'ordre de 10 eV. En utilisant une approche de type Monte-Carlo, Somekh (1984) prenait lui en compte une distribution des libre-parcours (selon une loi de Poisson), un paramètre d'impact variable et enfin introduisait la dépendance avec l'énergie de la section efficace de collision. Les résultats présentés sous forme d'abaques permettent d'estimer les énergies moyennes des atomes pulvérisés et des rétrodiffusés après transport, pour différents couples (cible - gaz) en fonction du paramètre PD . D'autres simulations furent par la suite proposées, elles reposent, comme celle de Somekh, sur une loi de distribution en énergie du flux naissant reposant sur la théorie de Sigmund-Thompson, indépendante de la direction.

Le code SIMTRA développé par Van Aecken *et al.* (2008) permet de calculer toutes les caractéristiques du flux arrivant sur le substrat : atomes pulvérisés et rétrodiffusés. Ce code basé sur une simulation de type MC des collisions atomiques simule le transport des espèces dans la phase gazeuse, en prenant en compte la géométrie de la chambre. Les distributions angulaire et en énergie du flux naissant (atomes pulvérisés et neutres rétrodiffusés quittant la surface de la cible) sont obtenues à partir du code SRIM. Ce modèle calcule le flux des atomes arrivant sur le substrat, leur énergie, direction et nombre de collisions survenues. Une présentation détaillée de la méthode et des différentes options est reportée par Mahieu *et al.* (2008).

Les hypothèses concernant le transport des particules pulvérisées dans le gaz sont les suivantes :

- les particules pulvérisées et les rétrodiffusés sont des atomes neutres dans leur état fondamental ;
- elles subissent des collisions uniquement avec les atomes de gaz neutres ; cette condition est acceptable puisque le degré d'ionisation typique du plasma en pulvérisation cathodique est de 10^{-3} à 10^{-4} (Chapman, 1990) et que par ailleurs, aux vitesses de dépôt de l'ordre de 0,1nm/s, la densité d'atomes pulvérisés est très basse (typiquement de 10^{-2} à 10^{-3}) comparée à celle du gaz sous une pression de 0,1-1 Pa ;
- le gaz rare dans la chambre est considéré en équilibre thermique à une température de 300 K, sa distribution de vitesses suit donc une loi de Maxwell. Les effets de réchauffement du gaz ainsi que l'effet de raréfaction près de la cathode ne sont pas pris en compte.

La collision élastique entre un atome pulvérisé (s) et un atome de gaz (g) avec des vitesses connues est décrite dans le cadre de la théorie de la diffusion en considérant un potentiel d'interaction à symétrie sphérique $V(r)$, potentiel de Coulomb écranté. Plusieurs options sont proposées dans le programme concernant le choix du potentiel: Molière, Kr-C, ZBL... et la longueur d'écran est soit de type Firsov, soit de type Lindhardt-Scharff. Le paramètre d'impact maximal b_{max} se déduit de la résolution de l'équation de la diffusion en considérant de façon arbitraire qu'il est atteint lorsque l'angle de diffusion dans le repère du centre de masse est de 0,005 rad (0,286°). A chaque collision, un paramètre d'impact est tiré au hasard dans l'intervalle $\{0, b_{max}\}$.

Le libre parcours entre deux collisions s'exprime en fonction du libre parcours moyen λ_m :

$$\lambda = \lambda_m \ln(1/(1-x)) \quad (1.9)$$

où x est un nombre aléatoire dans l'intervalle $\{0,1\}$ avec λ_m donné par l'expression classique :

$$\lambda_m = \frac{1}{n_g \sigma} = \frac{kT}{P\sigma} \quad (P = \text{pression du gaz}) \quad (1.10)$$

où σ est la section efficace de collision.

Dans le code SIMTRA, σ est relié au paramètre d'impact b_{max} selon :

$$\sigma = \pi b_{max}^2 \quad (1.11)$$

et par conséquent manifeste bien une dépendance avec l'énergie de la particule.

Cette méthode est cependant coûteuse en temps de calcul. Pour plus de rapidité, il est possible optionnellement de prendre pour σ l'expression donnée par Robinson (1979) :

$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{E}{E_0} \right)^{-0,29} \quad \text{si : } E > E_0 = 1 \text{ eV} \quad (1.12)$$

où σ_0 , section efficace de collision pour des atomes d'énergie 1 eV, se déduit de la théorie cinétique dans le cas où les particules de gaz et les atomes pulvérisés, de rayons atomiques r_g et r_s , et de masses m_g et m_s , sont en mouvement relatif.

Dans un dépôt par pulvérisation, on distingue trois régimes :

- le régime *ballistique*, où les espèces pulvérisées voyagent en ligne droite sans subir de collisions ;
- le régime de *transition*, où les particules subissent quelques collisions mais conservent une partie de leur énergie cinétique ;
- le régime « *thermalisé* » (ou régime diffusif) où toute l'énergie cinétique a été perdue, le mouvement des espèces devient une marche au hasard (thermique).

La géométrie de la chambre de dépôt et les dimensions des cibles magnétron (avec le diamètre de la zone d'érosion) ont été prises en compte par S. Mahieu, adaptant ainsi SIMTRA à notre chambre PUMA. Les résultats seront donnés dans la section 1.4.

1.2 Dépôt par pulvérisation cathodique

1.2.1 Qu'est ce qu'un plasma ?

Toutes les méthodes de dépôt par pulvérisation reposent sur la formation d'un plasma. Il est nécessaire de savoir ce qu'est un plasma, comment il est initié et maintenu. Nous pouvons en donner une définition simple :

Le plasma est un gaz partiellement ionisé sous l'effet d'un champ électrique intense, qui est électriquement neutre quand les charges sont moyennées sur toutes les particules du plasma.

Le dépôt par la méthode de pulvérisation cathodique fait appel pour son fonctionnement à un plasma particulier dit « luminescent » obtenu à partir d'un gaz maintenu à pression réduite (0,1 à 100 Pa), il ne fait appel intrinsèquement à aucun apport thermique et permet de déposer tout type de matériau.

Pour former un plasma dans un gaz de basse pression, on applique généralement une tension continue V (DC) entre deux électrodes d'un tube à gaz (de quelques centimètres de diamètre) au travers d'une résistance de charge R_C par un générateur de haute impédance délivrant une tension V_0 . En agissant sur R_C et V_0 on peut faire varier le courant I traversant le gaz de 10^{-18} à 10 A. A chaque valeur de I correspond une valeur de V , ce qui définit une caractéristique courant - tension de la décharge, dont l'allure est représentée sur la figure 1.2. La cathode est l'électrode polarisée négativement.

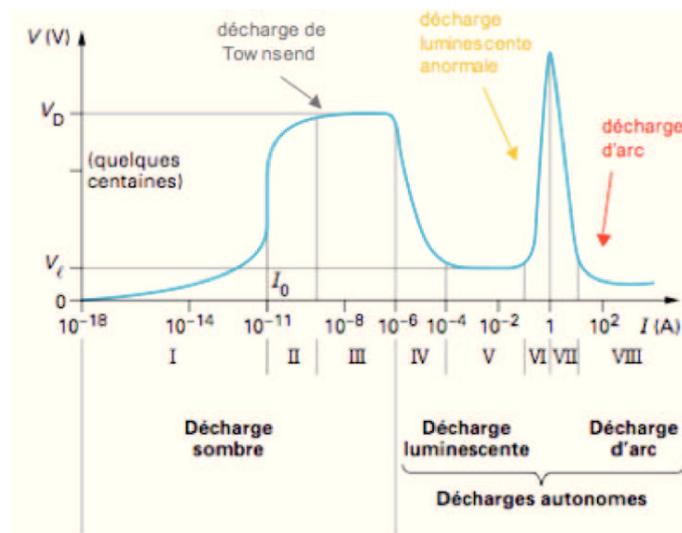


FIGURE 1.2 – Différents régimes de plasma observés dans un tube à décharge (extrait de « Les plasmas froids de décharge », Techniques de l'Ingénieur, Pointu *et al.*).

Au départ, le courant est très faible (moins de 10^{-11} A), puisqu'il y a très peu d'ions et d'électrons disponibles, uniquement les atomes ou molécules ionisées par les rayons UV et les rayons cosmiques. Lorsque toutes les charges présentes sont en mouvement, le courant devient presque constant (zone II). En augmentant la tension, les particules chargées reçoivent assez d'énergie cinétique pour créer une émission électronique secondaire à la surface de la cathode et donc provoquer des ionisations secondaires du gaz, lentement au départ et très rapidement par la suite. Tandis que le courant augmente, la tension sera limitée par l'impédance

de sortie du générateur et son amplitude alors devient stationnaire, on l'appelle potentiel d'amorçage ou *potentiel disruptif* V_D , et s'élève à typiquement 600V alors que la densité de courant croît de $\sim 10^{-11}$ à 10^{-6} A/cm². Le nouveau mécanisme d'ionisation responsable de cette augmentation du courant est appelé *émission secondaire* : des ions frappent la cathode et relâchent des électrons secondaires, qui eux-mêmes produisent davantage d'ions par collision avec les atomes neutres, ces ions frappent la cathode, etc... En d'autres termes, il se produit une *avalanche*, le courant qui avait une valeur stationnaire I_0 augmenta alors très fortement. Ce régime est appelé « *décharge Townsend* », il correspond à la région III de la caractéristique.

Quand le nombre d'électrons générés est juste suffisant pour produire les ions requis permettant de régénérer le même nombre d'électrons, le plasma est dit *auto-entretenu*. Le courant s'élève alors brutalement (typiquement à 10^{-1} A/cm²), il se produit une chute de tension jusqu'à la valeur V_I où la tension atteint un palier (région V), cette région est appelée zone de *décharge luminescente normale*. Les deux régions de transition IV et VI qui l'entourent sont respectivement appelées *décharges luminescentes subnormale et anormale*.

A la fin de cette région (zone V), pour augmenter le courant encore plus loin, on doit augmenter le taux d'ionisation dans la *zone sombre* de la cathode en créant une augmentation du champ électrique, et donc de la tension. Une augmentation de la puissance conduit à des augmentations de la tension et du courant, typiquement à ~ 800 V et $\sim 0,1$ A. Cette région (zone VI) est appelée « *décharge anormale* » ou zone de *décharge luminescente*, c'est le **mode utilisé dans les méthodes de dépôt pulvérisation**. La cible constitue la cathode et le substrat est à un potentiel proche de celui de l'anode.

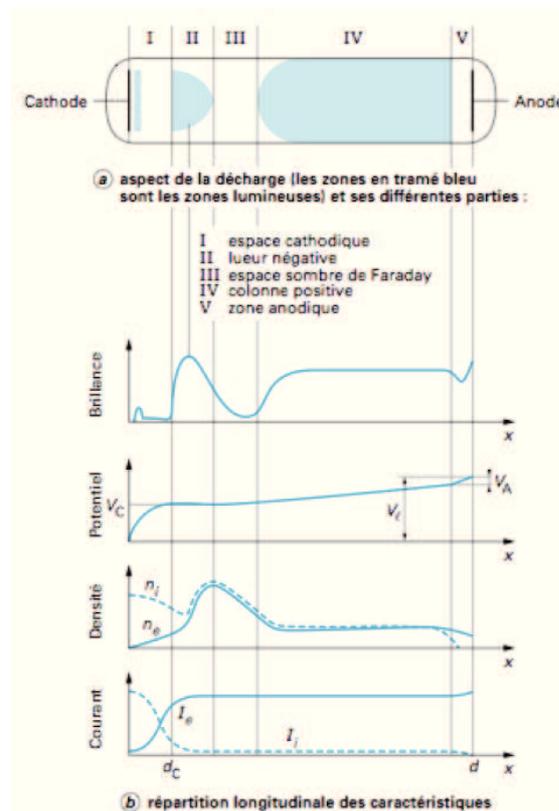


FIGURE 1.3 – Décharge luminescente normale à basse pression (extrait de « *Les plasmas froids de décharge* », Techniques de l'Ingénieur, Pointu *et al.*)

Avec l'augmentation du courant électrique qui traverse le plasma, un nouveau processus se manifeste : à savoir la déformation du champ électrique local par la charge d'espace engendrée par le plasma. Dans la décharge luminescente, le plasma électriquement conducteur va alors mettre à profit cette propriété pour refouler le champ électrique vers ses frontières. La chute de potentiel se localise ainsi à peu près intégralement dans une "gaine" sombre adjacente à la cathode d'épaisseur d_c (de l'ordre du millimètre), cette zone est caractérisée par l'absence d'émission lumineuse. Il s'ensuit que seuls les ions à proximité de la gaine sombre seront captés par la cathode et accélérés sous la différence de potentiel correspondant à la "chute du potentiel cathodique". La décharge luminescente va ensuite se structurer en régions bien distinctes, alternativement sombres et lumineuses qui sont identifiables par leur couleur et leur luminosité. L'extension et la forme de ces régions lumineuses spécifiques dépendent de la concentration et de la nature du gaz dans lequel la décharge électrique s'allume. La figure 1.3 indique les différentes zones du plasma et résume les propriétés associées. La partie lumineuse du plasma, à $d > d_c$, est à un potentiel quasiment constant, le *potentiel plasma*. Notons enfin, qu'au-delà de la gaine cathodique et à proximité de la surface de la cathode, on trouve une zone, importante pour la décharge, dite *lueur négative*. C'est une couche très luminescente résultant de l'ionisation des atomes du gaz, de forte densité ionique n_i .

Si le courant s'élève encore plus, une seconde avalanche se produit par une émission thermo-ionique, des électrons sont alors émis sous l'effet de l'élévation de température résultant du fort transfert d'énergie des ions à la cathode. La densité d'électrons émis par ce processus devient comparable à celle des électrons secondaires créés par impact des ions sur la cathode. Cet effet conduit à une seconde avalanche, la tension chute et le courant atteint de très hautes valeurs (typiquement $\sim 50 - 100$ A), c'est la *décharge d'arc* (zone VII). Dans les procédés de dépôt pulvérisation, les effets de cet arc sont dangereux et l'on prend bien soin d'éviter cette région. En revanche, la technique de dépôt par arc cathodique prend avantage de cet effet. Des micro-gouttes de matériau de la cathode sont dans ce cas émises car le matériau fond localement sous l'effet de la forte densité de courant contenue dans l'arc.

1.2.2 Potentiels plasma, flottant, et polarisation

Tout corps, par exemple un substrat, immergé dans un plasma acquiert (sauf s'il est mis à la masse où à une tension de polarisation V_s) un potentiel légèrement négatif par rapport à la masse. Ceci est connu comme le *potentiel flottant* V_f et résulte du fait que les électrons dans le plasma ont une mobilité plus haute que les ions. Ainsi, davantage d'électrons atteignent la surface du substrat (anode) et pour cette même raison, le plasma lui-même est à un potentiel positif que l'on appelle *potentiel plasma* V_p . Si le substrat est polarisé négativement, la tension négative imposée ou *tension de polarisation*, remplace simplement le potentiel flottant. Un flux d'ions du plasma sera accéléré sous une différence de potentiel égale à la différence entre le potentiel plasma et le potentiel de polarisation. Leur énergie cinétique sera donc $-e(V_s - V_p)$. Le potentiel plasma étant typiquement de quelques volts, les ions sont accélérés sous une tension légèrement supérieure à $|V_s|$. Si la tension de polarisation est positive, un très grand flux d'électrons bombarde le substrat, ce qui résulte en un échauffement. On évite donc d'appliquer une tension de polarisation positive.

1.2.3 Pulvérisation en mode radio-fréquence

L'avantage de ce procédé est de pouvoir pulvériser des matériaux diélectriques (SiO_2 , Al_2O_3 , SiC , AlN , ...) grâce à l'utilisation d'une tension alternative RF car en mode DC aucun courant ne peut traverser ces matériaux, ils ne peuvent donc pas écouler les charges électriques apportées par les ions. La polarisation alternative appliquée fait que pendant l'alternance (-) les ions sont attirés à la cathode et la pulvérisent, la chargeant ainsi positivement, mais pendant l'alternance (+) les électrons sont attirés sur la cible (qui devient anode) et la déchargent. A fréquence suffisamment élevée (> 50 kHz), la mobilité des ions est faible du fait de leur masse élevée, ils ne peuvent donc pas suivre les variations temporelles du potentiel alternatif HF et ne viendront pas pulvériser le substrat pendant la phase où il devient cathode. Les électrons, quant à eux, oscillent dans le champ électrique avec une énergie suffisante pour ioniser les atomes de gaz, ce qui nécessite une tension d'amorçage de la décharge plus faible qu'en DC, typiquement quelques centaines d'eV en RF contre 2000 V en DC, et un abaissement de la pression de travail (0,1 à 100 Pa) à tension donnée. En pratique, on utilise une fréquence de 13,56 MHz, seule fréquence permise en radiocommunication, transmise à la cible par un câble de $50\ \Omega$.

1.3 Pulvérisation par procédé « magnétron »

1.3.1 La pulvérisation magnétron

La *pulvérisation magnétron* ou « magnétron sputtering » (MS) est un perfectionnement de la pulvérisation diode classique permettant d'accroître la vitesse de dépôt. Pour cette raison, cette technique est largement utilisée pour réaliser le dépôt de films métalliques et de couches formés de divers composés destinés à des applications techniques. Le procédé MS est une technique plasma, qui s'appuie donc sur la génération d'une décharge luminescente et utilise des champs magnétiques permettant de renforcer et confiner le plasma à proximité de la cible. Le champ magnétique est créé soit par des aimants permanents, soit par des bobines électromagnétiques, soit encore une combinaison des deux.

Considérons un champ magnétique qui se superpose au champ électrique (dirigé de l'anode vers la cathode), les électrons sont alors soumis à la force de Lorentz :

$$\vec{F} = m \frac{d\vec{v}}{dt} = e(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B}) \quad (1.13)$$

où e , m sont la charge et la masse de l'électron et v leur vitesse. Notons bien que si \vec{E} et \vec{B} sont parallèles, le second terme s'annule. Si \vec{E} et \vec{B} sont perpendiculaires, la trajectoire est circulaire. Si \vec{E} et \vec{B} ne sont pas strictement perpendiculaires, la trajectoire est hélicoïdale, s'enroulant autour de la direction des lignes de \vec{B} . De façon générale, l'action du champ magnétique prolonge le temps de résidence des électrons dans le plasma, augmentant ainsi la probabilité d'ionisation dans un gaz.

Le *magnétron* est un dispositif représenté schématiquement sur la figure 1.4. On notera la disposition des deux aimants concentriques, de polarité inverse et les lignes de champ correspondantes. Les lignes de champ se referment au voisinage de la cathode, les aimants sont alors disposés en géométrie dite

« compensée ». Dans la zone médiane entre les aimants, le champ magnétique est parallèle à la cible et donc perpendiculaire au champ électrique. Lorsque les électrons sont émis initialement de la cathode (cible), ils rencontrent un champ \vec{B} qui devient perpendiculaire à leur trajectoire, celle-ci se courbe donc en direction de la cible. Idéalement, les électrons n'atteignent jamais l'anode, ils sont piégés à proximité de la cathode, ce qui augmente l'efficacité du processus et donc le rendement de pulvérisation, tandis que les ions formés sont accélérés sous la forte différence de potentiel de part et d'autre de la gaine cathodique. De la même manière que dans le procédé diode, des électrons secondaires sont émis, ils jouent un rôle très important pour maintenir le plasma.

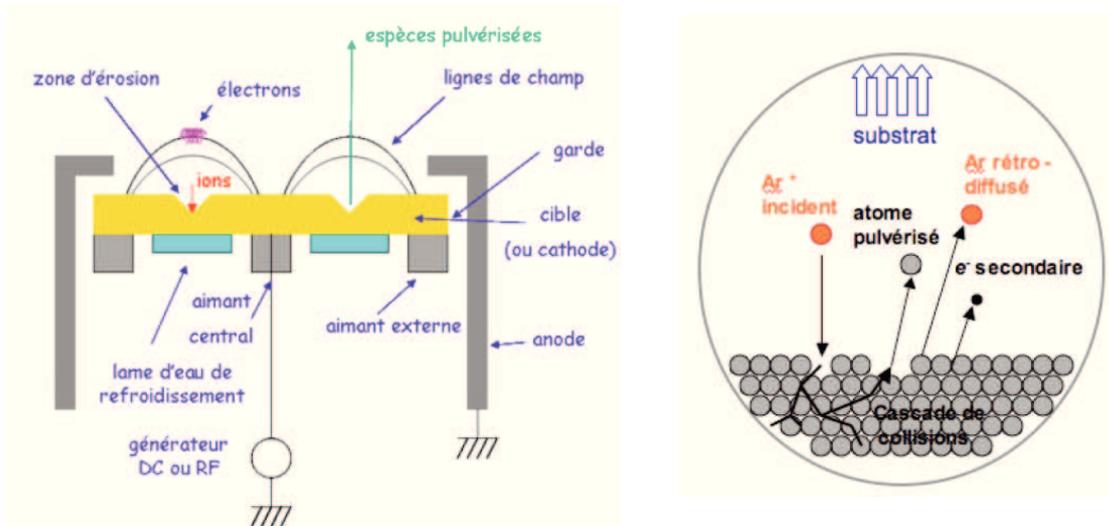


FIGURE 1.4 – Dispositif magnétron en mode compensé : les lignes de champ se referment au voisinage de la cathode confinant ainsi les électrons secondaires près de la cible (gauche) et représentation schématisée des processus se produisant à la surface de la cathode.

On voit sur ce schéma qu'une région, nommée *zone d'érosion*, peut être définie au-dessus de la cible, celle où les lignes du champ \vec{B} sont strictement parallèles à la surface. Les électrons se déplacent là à haute vitesse, et ionisent efficacement le gaz, en conséquence la pulvérisation sera plus intense dans cette région, ce qui entraîne un profil d'érosion de la cible localisé et caractéristique.

Les conditions du procédé magnétron favorisent une haute densité du plasma et rendent possible un fonctionnement à basse pression. Les conditions typiques sont alors de 0,1 – 1 Pa avec une force de champ magnétique de 0,01 – 0,1 T et une tension de décharge typiquement de 300 – 800 V. L'abaissement de la pression permet en outre un transport des atomes pulvérisés avec peu de perte de leur énergie cinétique, ce qui est favorable à l'élaboration de films denses. De plus, la réduction de la tension de décharge permet d'augmenter, comparativement à un procédé diode, la vitesse de dépôt en se rapprochant du maximum de la courbe du rendement d'ionisation. La densité du courant d'ions est ainsi accrue d'un à deux ordres de grandeur.

La plupart des configurations magnétron sont pourvues d'un système permettant de *décompenser* les lignes de champs magnétiques (en déplaçant l'aimant central ou en utilisant un électroaimant en périphérie), i.e. d'ouvrir les lignes de champs en direction du substrat (cela revient à étendre le plasma vers le substrat). On augmente ainsi fortement la densité d'ions collectée au niveau du substrat. L'énergie de ces ions peut être augmentée et pilotée en appliquant une *tension de polarisation* V_s .

1.3.2 Contrainte et microstructure de films minces pulvérisés

L'effet des paramètres de dépôt sur la contrainte dans le film et sa microstructure a suscité de nombreux travaux, tant du point de vue expérimental que théorique. Tandis que les premières investigations étaient focalisées sur les modifications microstructurales (densité du film, texture, ...), les plus récentes concernent la compréhension des mécanismes de génération des contraintes et les effets sur la morphologie de surface (Cf. Chap. 2). La croissance de films par pulvérisation magnétron offre la possibilité de contrôler de manière significative l'énergie cinétique transférée au film en cours de croissance soit en modifiant la pression du gaz, soit en appliquant une tension de polarisation, en géométrie compensée ou décompensée. De fortes contraintes en compression sont généralement observées dans les films pulvérisés à basse pression (Thornton et Hoffmann *et al.*, 1989 ; D'Heurle, 1989) et la génération de ces contraintes est interprétée sur la base du mécanisme nommé « atomic peening ». Lorsque la pression du gaz augmente, une transition de compression à tension est observée et cette transition est repoussée à des pressions d'autant plus hautes que la masse des atomes-cible est élevée (Thornton *et al.*, 1989) ; le rôle des rétrodiffusés de plus en plus énergétiques peut expliquer ce comportement. L'influence de l'énergie des espèces pulvérisées, et plus spécifiquement de l'énergie des ions d'assistance sur la génération de contrainte par effet d' « atomic peening » ainsi que sur leur relaxation ont été modélisés par Windischmann (1987), Davies (1993) et Carter (1994). Une revue critique bien documentée de Windischmann (1992) résume tous les travaux réalisés avant cette date.

Le concept de création de défauts interstitiels à des profondeurs allant jusqu'à la dizaine de plans par le biais de séquences de remplacement (Karetta et Urbassek, 1992) et celui d'énergie critique ou énergie seuil pour générer une contrainte en compression est avancé, puis confirmé par des simulations en dynamique moléculaire (Gilmore et Sprague, 2002 ; Koster et Urbassek, 2003).

La microstructure des films déposés par pulvérisation varie fortement selon la pression de travail. Les effets observés sont discutés et résumés sur des diagrammes permettant un classement en catégories correspondant à des structures évoluant de façon graduelle : de colonnaires et poreuses à des structures bien recristallisées. Des paramètres réduits sont définis pour rendre ces diagrammes plus universels : températures homologues, densité d'énergie déposée (Thornton, 1986 ; Petrov, 2003). La polarisation du substrat en élargissant la gamme d'énergie permet d'analyser plus finement l'influence du bombardement par des ions énergétiques sur la microstructure (Knoll et Bradley, 1984 ; Catania, 1993 ; Ljungcrantz, 1995 ; Janssen et Kamminga, 2004).

L'ajustement de l'énergie des espèces pulvérisées ou des ions d'assistance pour optimiser les propriétés des surfaces et interfaces a fait l'objet de diverses études, on parle alors d'*ingénierie des interfaces*. Faisant suite aux simulations de Gilmore et Sprague (1992), les études expérimentales de Zhou et Wadley (1998) et de Birch *et al.* (2003) suggèrent qu'un transfert de rugosité d'interface à un effet d'alliage se produit pour des énergies de l'ordre de quelques eV, en bon accord avec les simulations. On peut également dans ce contexte citer les travaux d'Eriksson *et al.* (2006) dont l'objectif était d'optimiser les propriétés optiques de super-réseaux Ni/V par un choix judicieux et préalable de l'énergie d'assistance (27 - 31 eV) pour stimuler la diffusion des adatoms, réduisant ainsi les effets de rugosité, tout en minimisant les effets de mélange interfacial par une interruption de l'assistance lors de la formation de l'interface (sur 0,3 nm).

A l'heure actuelle, de nombreuses études sont consacrées à la compréhension des effets cinétiques liés à l'énergie cinétique communiquée aux adatoms et à la directionnalité des flux atomiques avec l'objectif d'induire une nanostructuration de la surface. Ce sujet est présenté et discuté extensivement par Chan et Chason (2007).

1.3.3 Le bâti de pulvérisation magnétron « PUMA »

Tous les échantillons de cette étude ont été élaborés dans la chambre de dépôt ultravide PUMA. Cette chambre a été réalisée par la société ALLIANCE CONCEPT en 2004 en réponse à un cahier des charges très contraignant. Le système est équipé avec trois magnétrons planaires GENCOA™ dont la cathode a un diamètre de 7,5 cm, pouvant être occultés indépendamment par des volets commandés électroniquement, orientés de manière confocale vers l'axe vertical du porte-substrat (Cf. Fig. 1.5). Ces magnétrons sont alimentés par trois générateurs ADVANCEENERGY™ dont deux sont en mode continu ($P = 1,5 \text{ kW}$) et le troisième en mode RF ($P = 1,2 \text{ kW}$). La distance cible - substrat est de 18 cm. Un volet supplémentaire (non représenté sur ce schéma) est ajouté à proximité du substrat. Le vide dans la chambre est obtenu par un groupe de pompage cryogénique de forte puissance (1500 l/s, valeur limite avec prise en compte des conductances : 500 l/s). Après 24 heures de pompage, la pression résiduelle dans la chambre est typiquement de $2 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$.

Un système de transfert permet d'introduire les échantillons sans rompre le vide. Une rotation du porte-substrat (de 0 à 100 tours/mn) permet d'assurer une bonne homogénéité du dépôt en composition (cas d'un co-dépôt) et en épaisseur (à 1% près) si l'on restreint le dépôt à une zone centrale d'environ 2 cm de diamètre. Cependant, pour des mesures *in-situ* de la contrainte par une méthode de courbure du substrat (Cf. Chap. 3), nous avons souvent opté pour un mode statique afin d'obtenir une sensibilité inférieure à la monocouche déposée, en restreignant les dimensions du substrat à $1 \times 1 \text{ cm}^2$. Pour des croissances à haute température (jusqu'à 800°C), le substrat est en bon contact thermique avec le porte-substrat, lui-même chauffé par échange radiatif par des lampes halogène.

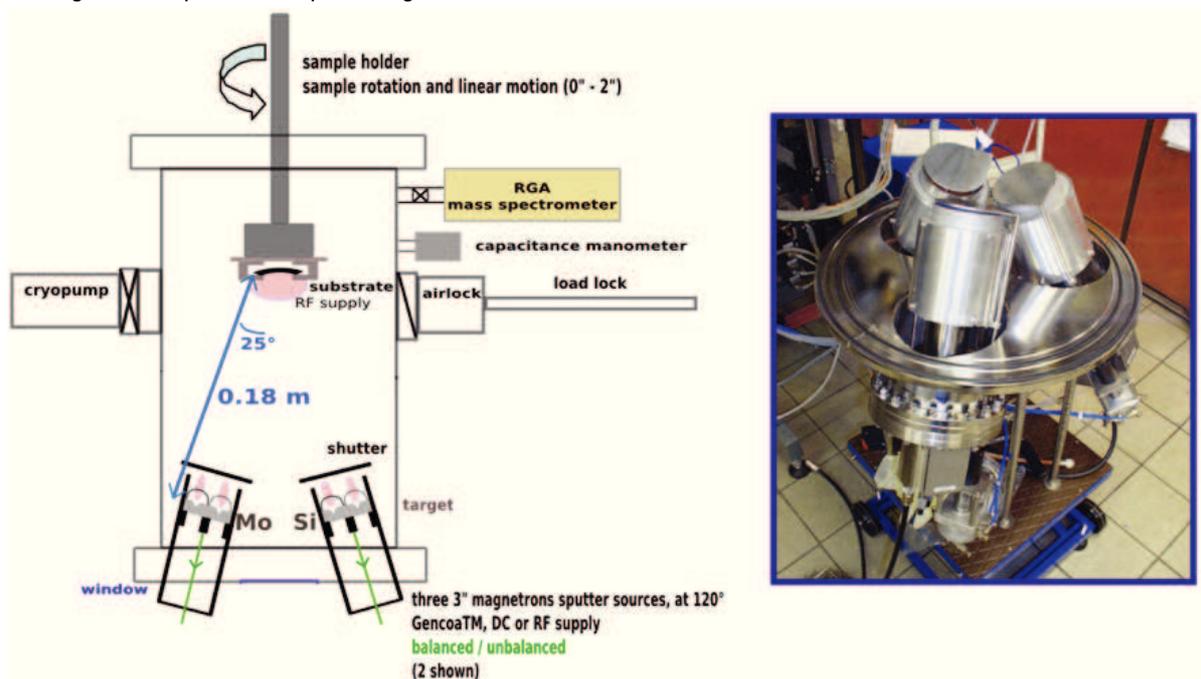


FIGURE 1. 5 – Schéma de principe la chambre de dépôt PUMA et photographie du bouquet des trois magnétrons.

De l'argon de très haute pureté (99,9997%) est utilisé comme gaz de pulvérisation. La pression du gaz durant le dépôt est ajustée par une vanne à pointeau qui régule le flux d'entrée de gaz tout en fermant partiellement la vanne d'accès à la cryopompe afin d'obtenir un régime stationnaire. Un manomètre à capacitance contrôle de manière continue la pression du gaz. Les dépôts sont réalisés à des pressions allant de 0,1 à 1 Pa, le substrat étant porté à la masse. Dans certains cas, les dépôts étaient réalisés en appliquant une tension de polarisation négative sur le substrat V_s entre 0 et 200V en maintenant la pression de travail aussi basse que possible, soit $P=0,11$ Pa.

Toutes les séquences du dépôt sont programmées par l'expérimentateur et toute la séquence est ensuite pilotée par un ordinateur. Le logiciel de pilotage gère les étapes de décapage des cibles (puissance, durée), la « gravure » du substrat (énergie, durée), le dépôt éventuel d'une sous-couche, la croissance d'un film unique ou de multicouches, et éventuellement d'une couche de protection. Nous avons effectué les dépôts en fixant la puissance délivrée par le générateur, une réduction de la tension de décharge était constatée lors de l'usure de la cible dans le temps, ce qui nécessitait alors un ré-étalonnage des vitesses de croissance. Les durées de dépôt des couches sont calculées pour obtenir un film d'épaisseur donnée en se référant à la vitesse de croissance. L'étalonnage des vitesses est obtenu à partir de la détermination préalable de l'épaisseur de films de référence (~50nm) par réflectométrie de rayons X avec une précision meilleure que 1%.

1.4 Croissance des films Mo et a-Si

1.4.1 Distributions en énergie du flux natif

Le tableau 1.1 reporte les conditions expérimentales obtenues typiquement lors du dépôt de films de molybdène (Mo) et de silicium (Si) à une pression de 0,24 Pa, pour trois vitesses différentes. Notons cependant que des variations très significatives de la tension de décharge (atteignant -100V) sont observées avec l'érosion de la cible au cours du temps. Afin d'assurer un suivi *in-situ* le plus précis possible, les vitesses de dépôt ont été par conséquent ré-étalonnées à chaque campagne.

TABLEAU 1.1 – Quelques valeurs des conditions expérimentales typiquement utilisées au cours de la pulvérisation des cibles de Mo et de Si pour une pression de travail en Ar fixée à 0,24 Pa.

	Mo			Si		
Puissance (W)	57	118	250	85	150	300
Tension de décharge (V)	325±10	390±10	500±10	320±10	450±10	856±10
Chute de potentiel à la cathode V_c (V)	~ 244	~ 292	~ 375	~ 240	~ 337	~ 642
Vitesse de croissance R (nm/s)	0,064	0,123	0,220	0,036	0,064	0,129
Nature du gaz et rapport M_2/M_1	Ar / 2,4			Ar / 0,7		
Energie de sublimation U_0 (eV)	6,82			4,63		
Energie seuil de déplacement (eV)	60			15		

Les calculs des distributions en énergie ont été faits à l'aide du code SRIM. L'énergie des ions incidents eV_c , où V_c est la chute de potentiel entre le plasma et la cathode, est prise égale à 75% de la tension de décharge V (Czekaj *et al.*, 1991; Bogaerts *et al.*, 2008). Ces ions frappent la cathode sous une incidence normale. Pour les atomes pulvérisés, il est important de souligner que SRIM donne les énergies et les directions d'éjection des atomes avant le franchissement de la barrière de surface. Les lois de la réfraction

doivent être appliquées (Cf. Eq. 1.7) afin d'obtenir les distributions angulaire et en énergie des atomes après éjection. Les distributions en énergie des atomes pulvérisés (Si ou Mo) et des atomes rétrodiffusés (Ar) du flux naissant (soit dans la limite $P=0$) arrivant sur le substrat sont représentées sur les figures 1.6 à 1.8. Les valeurs de l'énergie moyenne, $\bar{\epsilon}$, de l'énergie médiane, $\epsilon_{1/2}$ sont reportées sur ces figures. Enfin, nous avons indiqué les valeurs des énergies seuil de déplacement, E_d , c'est-à-dire les énergies incidentes permettant de créer une paire de Frenkel stable ou de façon plus générale de déplacer un atome hors du volume de recombinaison lors d'un transfert d'énergie : soit $E_d^{Mo} \sim 60$ eV pour le molybdène (Lucasson, 1975) et $E_d^{Si} \sim 15$ eV pour le silicium amorphe, cette valeur étant prise par référence au Si cristallin (Roorda *et al.*, 1991).

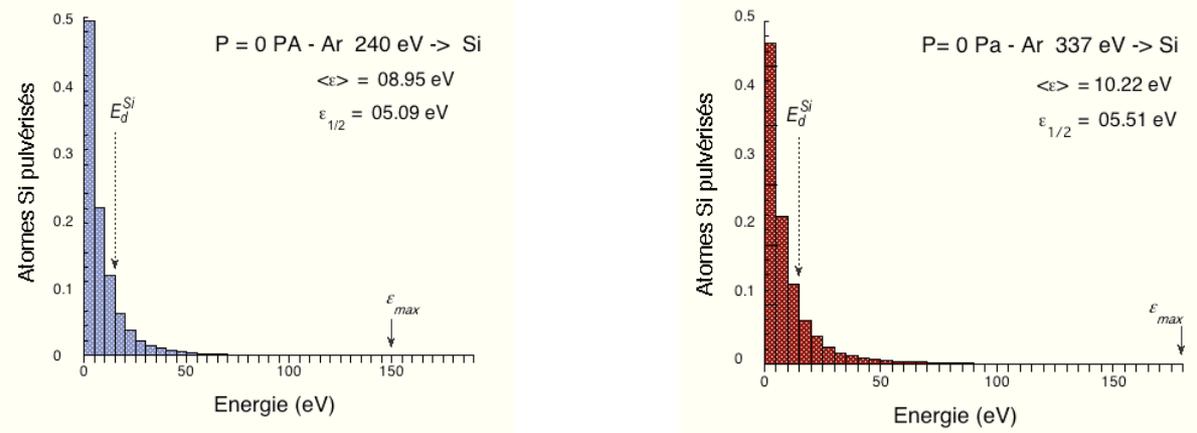


FIGURE 1.6 – Distributions en énergie des atomes pulvérisés Si pour deux valeurs V_c de la chute de potentiel à la cathode ($P=0$ Pa).

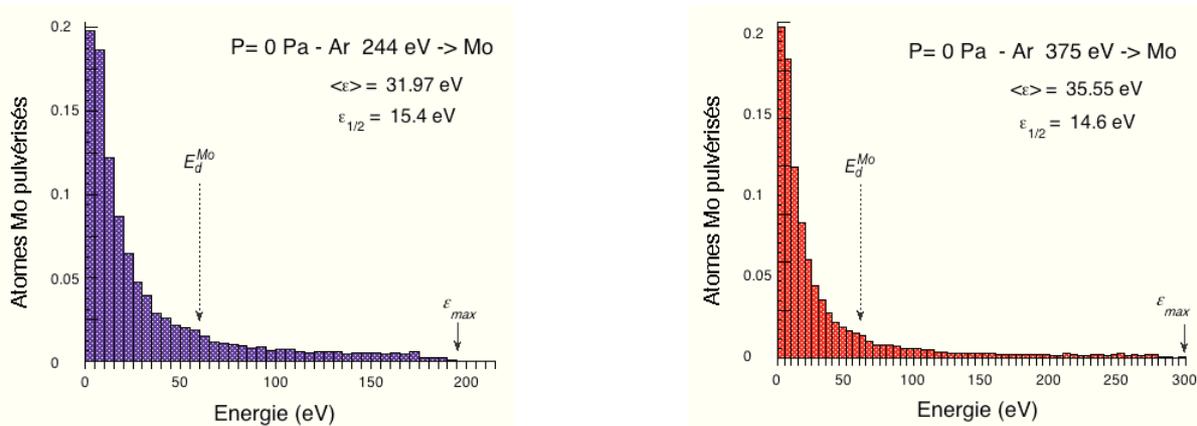


FIGURE 1.7 – Distributions en énergie des atomes pulvérisés Mo pour deux valeurs V_c de la chute de potentiel à la cathode ($P=0$ Pa).

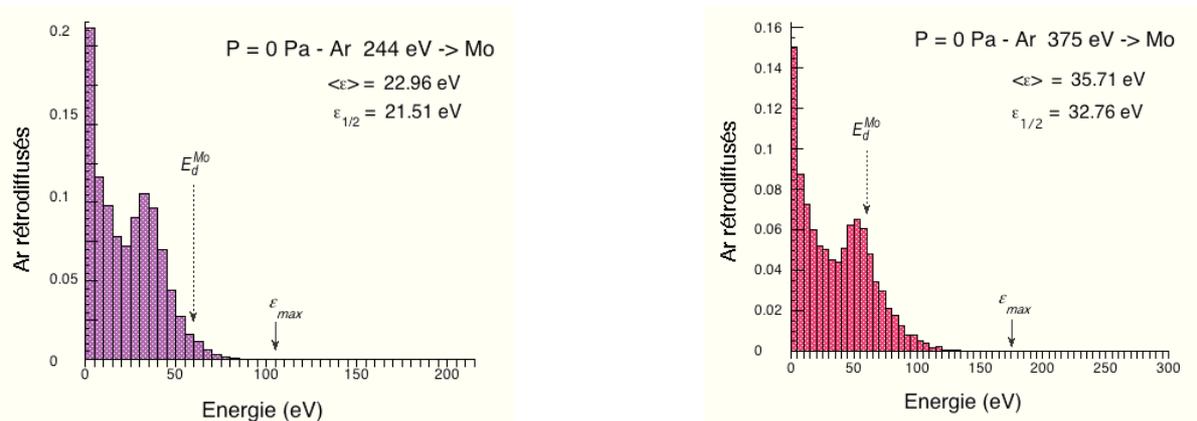


FIGURE 1.8 – Distributions en énergie des Ar rétrodiffusés lors de la pulvérisation de la cible Mo pour deux valeurs V_c de la chute de potentiel à la cathode (flux naissant $P=0$ Pa).

L'observation de ces distributions et des paramètres caractéristiques associés appelle quelques remarques :

- les valeurs des énergies les plus probables sont très basses, $\varepsilon_m \sim 5$ eV pour Mo et $\varepsilon_m \sim 3$ eV pour Si, approximativement égales aux deux tiers de U_0 conformément au modèle de Sigmund - Thompson;
- l'énergie médiane, $\varepsilon_{1/2}$, et l'énergie moyenne, $\bar{\varepsilon}$ des atomes pulvérisés varient relativement peu avec l'énergie des ions incidents : ainsi la puissance magnétron, donc la tension de décharge, n'est pas un paramètre déterminant du point de vue des transferts d'énergie;
- en bon accord avec les prédictions du modèle de Sigmund-Thompson, on observe une queue de distribution du côté des hautes énergies; l'énergie maximale ε_{max} observée dans l'angle solide correspondant est proche de γV_c pour le Mo (le coefficient γ étant fonction du rapport des masses, Cf. équation 1.5), $\varepsilon_{max} \sim 195$ et 300 eV. Les valeurs maximales observées pour les atomes de Si, dans l'angle solide interceptant le substrat, bien inférieures à γV_c : 105 à 175 eV. L'énergie de ces atomes est supérieure à l'énergie seuil de déplacement, E_d , et jouera un grand rôle sur le processus de création de défauts sous le front de croissance.
- Dans les conditions de dépôt MS, le spectre en énergie des Ar rétrodiffusés est plus resserré que celui des atomes Mo pulvérisés ; leur énergie moyenne varie plus fortement avec V_c que celle des atomes Mo. La proportion des rétrodiffusés est faible ($\sim 24\%$). La présence d'un maximum secondaire à 30 et 50 eV (selon la valeur V_c) est plutôt surprenante, elle pourrait être associée à des atomes d'argon rétrodiffusés sur les parois de l'enceinte. Aucune rétrodiffusion des Ar n'est observée lors de la pulvérisation de la cible Si ($M_{Ar} > M_{Si}$).

1.4.2 Energies des différentes espèces après transport de la cible au substrat

Les distributions en énergie des différentes espèces participant à la croissance ont été calculées à l'aide du code SIMTRA pour différentes pressions de travail (Ar). Un déplacement vers de plus basses énergies est constaté. Les figures 1.9 et 1.10 reportent les évolutions des énergies moyennes des différentes espèces.

Nous avons également reporté l'énergie moyenne déposée par atome, soit $\overline{\varepsilon}_{dep} = \left\{ \overline{\varepsilon}_{sp}^{Mo} + y \overline{\varepsilon}_{bs}^{Ar} \right\}$.

Plusieurs traits se dégagent de ces évolutions :

- *l'influence considérable de la pression de travail sur l'énergie des différentes espèces, atomes pulvérisés (Mo, Si) et rétrodiffusés (Ar)*. On observe en effet une décroissance quasi exponentielle de l'énergie avec la pression, elle est réduite d'un facteur 10 relativement à sa valeur initiale pour des valeurs de la pression, notées $P_{0,1}$, assez peu dépendantes de l'énergie incidente, 1,25 - 1,45 Pa pour les Ar rétrodiffusés, 1,4 - 1,65 Pa pour les Mo pulvérisés, et 1,5 - 1,65 Pa pour les Si. Les valeurs correspondantes du produit ($P_{0,1} \times D$) sont alors : $(P_{0,1} \times D)_{Ar} \sim 24$ Pa.cm, $(P_{0,1} \times D)_{Mo} \sim 27,5$ Pa.cm et $(P_{0,1} \times D)_{Si} \sim 28$ Pa.cm, valeurs plus élevées que celles reportées par Somekh (1984) pour des atomes de masse équivalente.
- l'impact relativement faible des Ar rétrodiffusés sur l'énergie transférée au film, leur énergie moyenne diffère en effet assez peu de celle des atomes Mo pulvérisés, et leur poids est relativement faible : $y = 0,24$ pour une pulvérisation de Mo et 0 pour celle de Si ($M_1/M_2 > 1$).

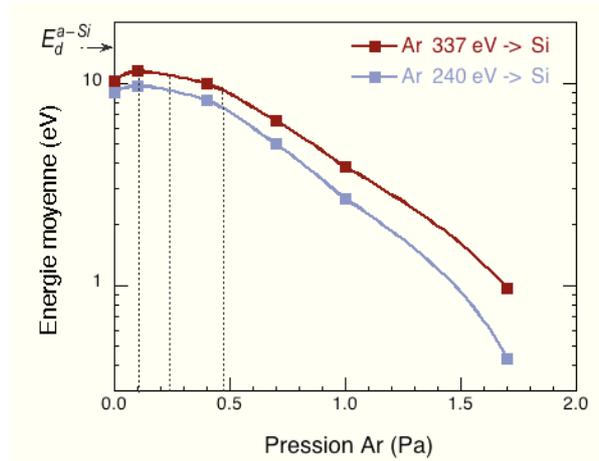


FIGURE 1.9 – Evolution avec la pression de travail (gaz Argon) de l'énergie moyenne des atomes Si pulvérisés arrivant sur le substrat lors d'une pulvérisation de la cible avec des ions Ar d'énergies 240 et 337 eV. Les trois lignes verticales en pointillés correspondent aux pressions les plus couramment utilisées dans cette étude : 0,11 ; 0,24 et 0,48 Pa.

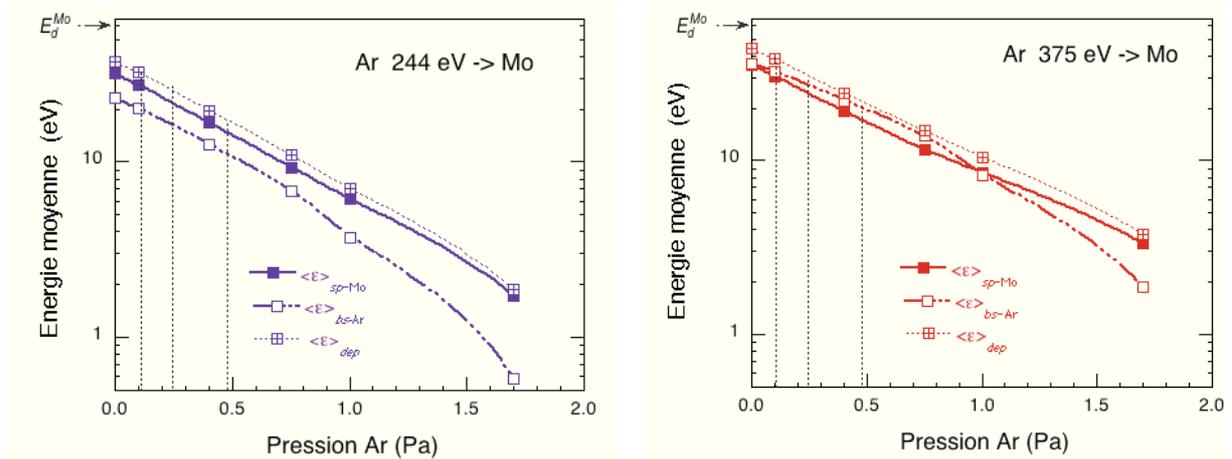


FIGURE 1.10 – Evolution avec la pression de travail (gaz Argon) de l'énergie moyenne des différentes espèces arrivant sur le substrat (atomes Mo pulvérisés et Ar neutres rétrodiffusés) lors d'une pulvérisation de la cible avec des ions Ar d'énergies 244 et 375 eV, correspondant aux tensions de décharge 325 et 500V, respectivement. L'énergie totale déposée en moyenne par atome de Mo lors de la croissance du film est aussi représentée sur ces figures. Les trois lignes verticales en pointillés correspondent aux pressions les plus couramment utilisées dans cette étude : 0,11 ; 0,24 et 0,48 Pa.

On peut être surpris d'observer une légère augmentation de l'énergie des atomes de Si pulvérisés après transport vers le substrat à faible pression d'argon (0,11 Pa). Il est bon de rappeler que ces distributions correspondent au flux d'atomes intercepté par le substrat et non au flux total ; cette augmentation de l'énergie moyenne peut s'expliquer par une diminution du flux atomique provenant préférentiellement d'une perte d'atomes de basse énergie lors du transport. Expérimentalement, nous montrerons d'ailleurs que la vitesse de dépôt lors d'une pulvérisation Si diminue de manière importante avec la pression (Cf. Chap. 6, Fig. 6.5). En pratique, ce phénomène retarde la thermalisation des adatoms de Si, c'est ainsi que partant d'une pression de travail de 0,11 Pa, l'énergie des Si décroît seulement de 3–4 % à 0,24 Pa et de 20 % à 0,48 Pa alors que parallèlement les énergies des Mo pulvérisés sont réduites de 21 et 45%, respectivement.

Chapitre 2

Evolution de la microstructure et des contraintes intrinsèques lors de la croissance de films minces : bref état de l'art

La croissance de films minces déposés par des techniques PVD se fait la plupart du temps hors équilibre thermodynamique (basse température, forte vitesse de dépôt, collisions avec des particules énergétiques, etc...). Suivant la mobilité de surface des adatoms, le film adoptera une microstructure et une morphologie particulière, susceptible d'évoluer en fonction de l'épaisseur. Le développement de contrainte intrinsèque à la croissance est intimement lié à cette microstructure. La présence d'un fort niveau de contrainte, aussi bien en compression qu'en tension, peut avoir des conséquences désastreuses sur l'intégrité mécanique des dispositifs réalisés. Dès lors, la compréhension de l'origine des contraintes intrinsèques revêt un intérêt primordial, tant d'un point de vue fondamental que technologique. L'implémentation dans les bâtis de dépôt de techniques de mesure *in-situ* et en temps réel de la contrainte a permis d'apporter de précieuses informations et ainsi d'enrichir l'état des connaissances actuelles, en particulier lors de la croissance 3D de films polycristallins. Les mécanismes physiques sous-jacents, de nature atomistique, ont été identifiés mais certains restent encore sujets à controverse, comme en témoignent les publications récentes reportées dans la littérature par différentes équipes. C'est pourquoi il nous a semblé utile de rassembler dans ce chapitre les avancées significatives obtenues sur cette thématique au cours des trente dernières années. Après une présentation succincte des différents modes de croissance et archétypes microstructuraux et morphologiques, les principaux modèles permettant de rendre compte du développement et de la relaxation des contraintes lors de la croissance de couches minces seront répertoriés.

2.1 Evolution microstructurale et morphologique de films minces

Les caractéristiques microstructurales et morphologiques d'un film mince sont déterminantes du point de vue des propriétés physiques visées car elles affectent non seulement les propriétés de surface en termes de rugosité mais également les propriétés de volume : masse volumique, taille de grains, contraintes résiduelles, etc... Elles résultent d'un mode de croissance spécifique, établi dès les premiers stades de croissance à partir des processus élémentaires de diffusion et du type d'interaction adatome/substrat gouvernant les mécanismes de nucléation-croissance cristalline. Dans certaines conditions, la microstructure peut évoluer suite à une recristallisation lors de la croissance de grains.

2.1.1 Modes de nucléation et croissance

Plusieurs phénomènes interviennent lors du processus de croissance d'un film sur substrat. On peut distinguer différents stades en fonction du taux de couverture θ (fraction de monocouche déposée). Pour $\theta \ll 0,5$, les mécanismes élémentaires mis en jeu sont : i) interaction atomes (phase vapeur)/substrat – conduisant à l'adsorption ou la désorption, ii) migration, diffusion de surface des adatoms, iii) nucléation et formation d'îlots 2D (Cf. Fig. 2.1) et éventuellement iv) transition abrupte des îlots 2D \rightarrow 3D. Lorsque $\theta \sim 0,5$, la coalescence d'îlots et/ou terrasses peut se produire. Au-delà de $\theta \sim 1$, on retrouve les mêmes mécanismes.

A l'équilibre thermodynamique, la croissance d'un film est déterminée à partir des énergies de surface (γ_f et γ_s) et d'interface (γ_{int}) du film et du substrat. En l'absence de désaccord paramétrique entre le film et le substrat, le critère de Bauer, défini à partir de la quantité $\gamma_f + \gamma_{int} - \gamma_s$, permet de prédire le mode de croissance attendu : croissance tridimensionnelle (3D) en îlots ou mode Volmer-Weber, croissance couche par couche (2D) ou mode Frank-van der Merwe, et enfin un mode mixte ou Stranski-Krastanov pour lequel des îlots 3D nucléent au-delà d'une fine couche de mouillage bidimensionnelle (Fig. 2.1).

Il convient généralement de distinguer le cas de la croissance sur substrat neutre (amorphe ou polycristal), pour lequel aucun héritage d'orientation cristallographique du film n'est attendu, du cas de la croissance en homo- ou hétéro-épitaxie pour lequel un accord spécifique d'orientation selon certaines directions cristallographiques se produit dans le plan d'accolement film/substrat. Cela aura bien évidemment des conséquences sur la microstructure résultante et les différentes sources de contrainte mises en jeu. Le cas de la croissance sur des surfaces vicinales ne sera pas abordé ici.

Dans le cas d'îlots 3D, la forme d'équilibre du cristal est alors donnée par la construction de Wulff (Wulff, 1901) et le cristal croît en développant des facettes cristallographiques correspondant aux plans denses (surface singulière de plus basse énergie). Dans le mode de croissance Volmer-Weber, les liaisons entre adatoms sont plus fortes que les liaisons adatome-substrat ; c'est le cas lors de la croissance de métaux sur des substrats isolants. En revanche, le mode Frank-van der Merwe est caractéristique d'une forte énergie de liaison entre adatoms et substrat ; c'est le cas en particulier des systèmes métal-métal ou semiconducteur-semiconducteur pour lesquels une croissance en homoépitaxie a lieu. Dans le mode mixte Stranski-Krastanov, la transition 2D-3D peut être expliquée par une relaxation de l'énergie élastique emmagasinée dans le film en raison du désaccord paramétrique film/substrat. D'autres mécanismes, basés sur des instabilités morphologiques ou des considérations cinétiques, peuvent être invoqués.

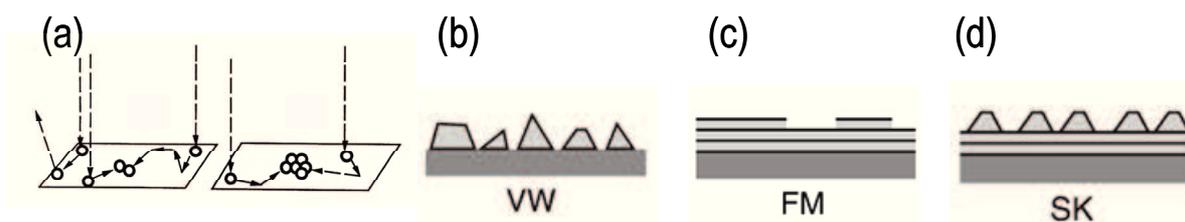


FIGURE 2.1 – a) Mécanismes élémentaires mis en jeu lors des tous premiers stades de croissance, b) mode de croissance 3D ou Volmer-Weber, c) mode de croissance 2D ou Frank-van der Merwe et d) mode de croissance mixte ou Stranski-Krastanov.

Mais dans la plupart des cas, les conditions de dépôts PVD sont loin de l'équilibre thermodynamique et la nucléation ne se fait pas aléatoirement mais préférentiellement sur des défauts de surface, qui constituent des centres de nucléation énergétiquement favorables (lacunes, impureté, lisière de marche, îlots, etc). Les îlots ont tendance à nucléer avec une orientation aléatoire et des joints de grains se forment lors de l'étape de coalescence.

De nombreux paramètres de dépôt peuvent affecter les premiers stades de croissance, dont la température du substrat, puisque les différents processus mis en jeu sont thermiquement activés. Ajoutons à cela, l'état de surface et l'orientation cristallographique du substrat, la pression à l'intérieur de l'enceinte, la présence d'impuretés (provenant de l'atmosphère résiduelle ou du substrat) qui influent sur la mobilité de surface et sur les sites de nucléations préférentiels. Des facteurs cinétiques (vitesse de dépôt) ou énergétiques (bombardement ionique) vont également agir sur la densité de défauts en surface ou en volume et ainsi influencer la microstructure finale (Cf. § 2.1.2). Dans des conditions de faible mobilité, l'anisotropie de diffusion en bord de marche ou d'îlot (effet Ehrlich-Schwoebel, Ehrlich et al., 1966) favorise un mode de croissance 3D (Cf. Fig. 2.2) en raison d'une barrière d'énergie supplémentaire ϕ_{ES} que les adatoms doivent franchir pour descendre la marche. Suivant la réactivité chimique des matériaux, une interdiffusion entre film et substrat peut se produire et conduire à la formation de composés interfaciaux, ou à des phénomènes de ségrégation par effet surfactant.

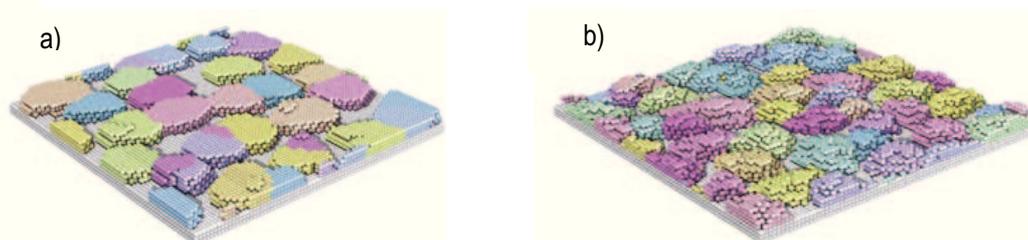


FIGURE 2.2 – Morphologie de surface résultant d'un dépôt de 2 monocouches de Be pour différentes valeurs de barrière Ehrlich-Schwoebel a) $\phi_{ES} = 0$ et b) $\phi_{ES} = 0,10$ eV, d'après des calculs par Monte-Carlo cinétique (Zepeda-Ruiz et al., 2010).

2.1.2 Prédiction des microstructures à partir des diagrammes de zone

Il est relativement courant de se référer aux « diagrammes de structure de zone » pour prévoir le type de microstructure ou morphologie attendue en fonction des conditions de dépôts. Etant donné que la microstructure est fortement influencée par la mobilité de surface, ces diagrammes sont souvent représentés en fonction de la température homologue T_s/T_M , qui représente le rapport entre la température du substrat T_s et la température de fusion T_M du film. Mais d'autres paramètres (flux, pression de travail, énergie des ions, ...) sont également à prendre en considération afin d'obtenir une description plus complète.

Movchan et Demchishin (1969) furent les premiers à établir ce type de diagramme (Fig. 2.3) pour décrire les microstructures de films déposés par *évaporation thermique*. Trois zones distinctes y étaient présentées : $T_s/T_M < 0,3$ (zone 1) caractérisée par une croissance colonnaire assez poreuse, avec des grains de faible dimension latérale (~20nm) arrangés en fibre et une morphologie de surface en dôme donnant naissance à une forte rugosité, $0,3 < T_s/T_M < 0,45$ (zone 2) caractérisée par une croissance colonnaire dense et une faible rugosité de surface et, $T_s/T_M > 0,45$ (zone 3) représentative d'un empilement uniforme de larges grains en raison de la diffusion en volume thermiquement activée. On parle quelquefois de croissance par épitaxie locale ou granulaire.

Afin de rendre compte des microstructures observées dans le cas des films métalliques (Cu, Cr, Mo, Ti, Fe,...) obtenus par pulvérisation magnétron, Thornton (1975) ajoutait à la représentation précédente une troisième coordonnée, la pression de travail. En effet, la pression d'argon utilisée lors du dépôt influe directement sur le libre parcours moyen des espèces du flux incident (Cf. Chap. 1), donc sur l'énergie déposée lors de la croissance, et donc sur la microstructure. D'après le diagramme de la figure 2.3, on voit apparaître par rapport à la description de Movchan et Demchishin, une zone intermédiaire, notée zone T, qui sépare les zones 1 et 2. Une transition de la zone 1 (microstructure poreuse) vers la zone T (plus dense) est donc attendue lorsque la pression d'argon diminue. Thornton notait également que les films colonnaires de la zone II présentaient une morphologie de surface facettée, et que la zone III (grains équiaxes) n'était généralement pas observée, sauf dans le cas de films de Cu déposés à forte vitesse (~ 16 nm/s) et à température élevée ($T_s/T_M \sim 0,8$). Ces structures granulaires seraient le résultat d'un processus de recristallisation provoqué par les contraintes introduites lors du dépôt à forte vitesse. Barna et Adamik (1998) ont clairement mis en évidence le rôle des impuretés sur l'obtention de structures équiaxes (zone III). Si les impuretés agissent en tant qu'inhibiteur, la nucléation se fait alors localement dans le film, de façon répétée, bloquant ainsi la croissance colonnaire et conduisant à la formation de grains 3D d'orientation aléatoire (observé par exemple lors de la croissance de films d'aluminium en présence d'oxygène).

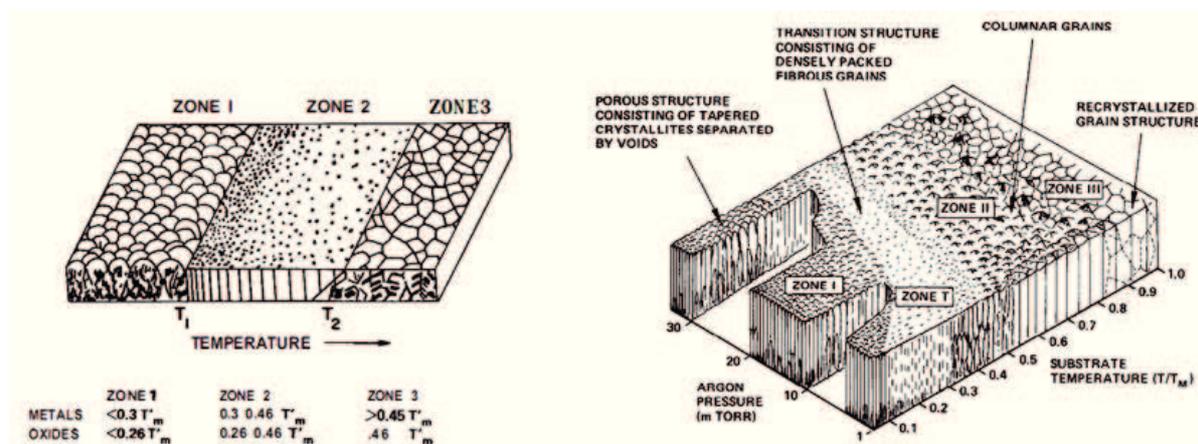


FIGURE 2.3 – Diagrammes de zone établis par Movchan et Demchishin (1969) pour les films déposés par évaporation thermique (à gauche) et par Thornton (1975) pour les films déposés par pulvérisation magnétron - cathode creuse - (à droite).

Récemment, Mahieu *et al.* (2008) proposaient une extension des diagrammes de zone, notamment afin d'étudier l'influence des processus élémentaires (effet d'ombrage, diffusion atomique, recristallisation et croissance de grain) sur le développement de l'orientation cristallographique (texture) des films. Cette dernière dépend étroitement de la mobilité de surface. A basse température, lorsque la mobilité est très limitée, les adatoms ne peuvent franchir la barrière de diffusion de surface, une structure poreuse et *amorphe* se développe, les particules se 'collent' à l'endroit où elles arrivent (**zone Ia et Ib**). Les films présentent alors une densité bien plus faible qu'à l'état massif, la formation de vides résultant d'effet d'ombrage et du développement d'une rugosité stochastique due au processus de dépôt que l'on peut qualifier de « balistique ». Lorsque la diffusion de surface devient thermiquement activée, mais néanmoins insuffisante pour permettre la diffusion inter-grain (Fig. 2.4-b), cela conduit à la formation d'une structure *polycristalline* de grains colonnaires et facettés en surface (**zone Ic**). Les adatoms possèdent une mobilité suffisante pour permettre la nucléation d'îlots cristallisés qui vont alors croître en développant des facettes dont l'orientation cristallographique est

dictée par des limitations cinétiques. Lorsque la mobilité de surface est suffisante pour franchir la barrière Ehrlich-Schwoebel, les particules vont pouvoir descendre les marches et contribuer à une croissance latérale des grains ou colonnes. A l'inverse, lorsque la mobilité est faible, les particules contribueront à une croissance dans la direction perpendiculaire (Fig. 2.4-a). Les plans cristallographiques qui offrent le moins d'atomes proches voisins aux adatoms auront la vitesse de croissance la plus faible dans la direction perpendiculaire et constitueront les facettes (Huang et Gilmer, 1998). Puisqu'il n'y a pas d'interaction (compétition) entre grains, le film est constitué de colonnes assez droites, sans orientation préférentielle dans la direction de croissance (la seule anisotropie de croissance étant liée aux effets d'ombrage : les colonnes les plus hautes capturent plus de particules et peuvent croître aux dépens de celles de moindre hauteur).

Lorsque la mobilité des adatoms est suffisante pour que ces derniers diffusent d'un grain à l'autre, une microstructure colonnaire en forme de 'V' selon la direction de croissance et facetée en surface est observée, résultant d'une croissance compétitive de grains de différentes orientations. Cette microstructure est caractéristique de la **zone T**. Elle est caractérisée par une évolution de morphologie et de texture en fonction de l'épaisseur, selon un mécanisme de « croissance évolutive » analogue à celui proposé par Van der Drift (1967) : si la nucléation initiale se fait aléatoirement, les grains présentant les facettes les plus inclinées par rapport au substrat vont progressivement englober les autres grains, d'où le développement d'une orientation préférentielle au-delà d'une certaine épaisseur. Cette microstructure typique a été observée lors de la croissance par pulvérisation magnétron de couches de TiN (Petrov *et al.*, 2003) et a été bien reproduite par des simulations numériques (Gilmer *et al.*, 2000) dans le cas de la croissance de films d'Al (Fig. 2.4-d).

Enfin, pour des températures encore plus élevées, une restructuration ou recristallisation du film peut avoir lieu, par migration des joints de grains, diffusion d'îlots ou mûrissement d'Ostwald. Le film est alors constitué de colonnes droites s'étendant sur toute l'épaisseur du film et dont l'orientation correspond aux plans cristallographiques de plus basse énergie de surface γ (Fig. 2.4-c).

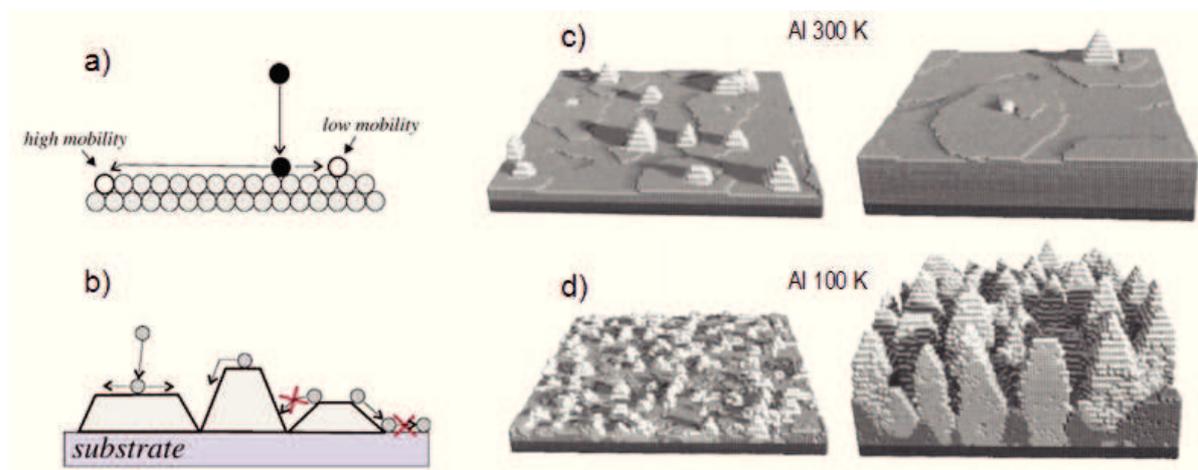


FIGURE 2.4 – a) Influence de la mobilité de surface sur la vitesse de croissance latérale (favorisée à forte mobilité) et selon la direction perpendiculaire (favorisée à faible mobilité) d'un plan cristallographique ; b) Caractéristique de la mobilité de surface en zone Ic : les adatoms peuvent diffuser en surface d'un grain mais pas d'un grain à l'autre ; et simulations de type MC de la croissance de films d'aluminium à T= 300 K (c) et T=100 K (d). Les clusters (001) apparaissent en blanc et les clusters (111), de plus basse énergie de surface, en gris. A 100 K, la microstructure est colonnaire de type T (croissance compétitive) et l'orientation préférentielle selon (001), correspondant aux plans stables cinétiquement (*i.e.* de plus faible diffusivité, *i.e.* de plus forte croissance dans la direction verticale). A 300 K, la diffusion inter-grain est possible, favorisant un transport de matière des « petits » grains (001) vers les « gros » grains (111) et la microstructure est de type II avec une orientation selon (111), correspondant aux plans stables thermodynamiquement.

Influence des particules énergétiques

Ces différentes représentations font apparaître le rôle primordial de la mobilité de surface des adatoms sur le développement de la microstructure, la morphologie de surface et l'orientation préférentielle (dictée par des limitations cinétiques ou des critères thermodynamiques). Chaque zone est caractérisée par des processus de diffusion spécifique (diffusion de surface, diffusion des joints de grains, etc.). Les limites de ces différentes zones sont très dépendantes des techniques de dépôts utilisées (évaporation / pulvérisation) et également sensibles aux conditions de dépôt, comme la pression de travail introduite par Thornton (1975) ou encore le potentiel flottant introduit par Messier *et al.* (1984). Ces deux paramètres influent en effet sur la mobilité des adatoms, au travers de l'énergie moyenne des atomes pulvérisés du flux incident et des ions accélérés dans la gaine plasma (*Cf.* Chap.1). Dans ce dernier cas, outre la mobilité thermique, on peut considérer la mobilité induite par bombardement.

Afin de rendre compte des microstructures obtenues par des techniques PVD plus énergétiques (dépôt par arc cathodique, pulvérisation magnétron pulsée ou HIPIMS), Anders (2010) a proposé une description plus générale, reportée sur la figure 2.5. Elle permet notamment d'inclure la contribution des espèces ionisées au travers de l'énergie normalisée E^* , la température homologuée généralisée T^* ($T^* = T_s/T_M + E_{pot}/kN$, où E_{pot} est l'énergie potentielle des particules incidentes) et les effets de gravure (épaisseur $t^* < 0$).

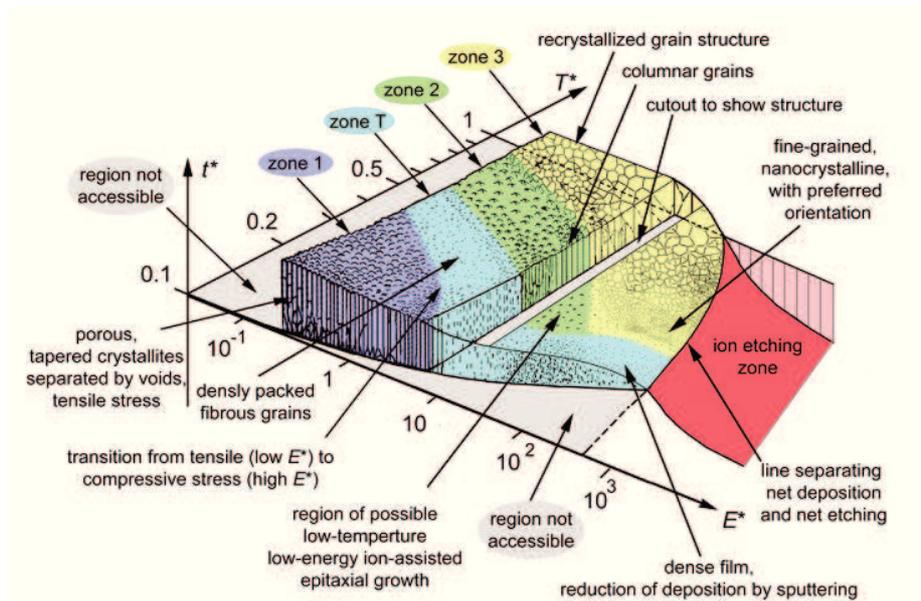


FIGURE 2.5 – Diagramme de structure de zones généralisé et applicable à des conditions de dépôt énergétique, d'après Anders (2010).

Ce diagramme généralisé permet de dégager les remarques suivantes :

- Aucun dépôt n'est possible à forte valeur E^* et faible valeur T^* , en raison du processus de repulvérisation qui devient prédominant, en particulier si l'on applique une forte (> 100 eV) polarisation négative au substrat.
- Pour $10 < E^* < 100$ eV et $0,3 < T^* < 0,5$, on voit apparaître une nouvelle zone caractéristique de films denses et à petits grains, typiques des morphologies obtenues par HIPIMS.

Par contre, il ne traite pas des différences morphologiques entre la croissance d'un élément pur et celle d'un composé ou d'un alliage, ni le cas de milieux désordonnés (amorphes et nanostructures).

2.2 Génération et relaxation des contraintes dans les films minces métalliques

L'évolution des contraintes lors de la croissance en phase vapeur d'une couche mince ou d'une multicouche peut être suivie à partir de mesures de la courbure d'une fine lame (substrat) en fonction du temps de dépôt, ou de manière équivalente en fonction de l'épaisseur déposée si la vitesse de dépôt est connue. La relation de Stoney (1909) permet en effet de relier la courbure du substrat à la force instantanée par unité de longueur, F/w , que le film exerce sur le substrat (Cf. Chap. 3). Les travaux pionniers dans ce domaine ont été réalisés par l'équipe d'Aberman *et al.* (1978, 1985) sur une série de films métalliques polycristallins déposés par évaporation thermique. Ces auteurs ont formulé les premiers concepts sur l'origine des sources de contrainte de tension ou de compression, et ont démontré l'importance de la mobilité des adatoms, discutée précédemment en termes de microstructure, sur le développement de contraintes en cours de croissance. L'évolution complexe de la contrainte en fonction de l'épaisseur, d'un état initial en compression, suivi d'un changement en tension et d'un retour en compression (comportement CTC), a été associée aux différents stades de la croissance Volmer-Weber caractéristique des films métalliques à forte mobilité. Les films de plus faible mobilité continuent à évoluer, quant à eux, en tension même aux plus fortes épaisseurs.

Dans le cas d'une croissance épitaxiale, la forte sensibilité de la mesure permet d'étudier le rôle des interfaces sur le développement des contraintes de cohérence dans les premiers stades ainsi que les processus de relaxation. Parmi les systèmes étudiés, citons Ag/Pt(111) (Grossmann *et al.*, 1996), Ag/Fe(100) (Mahesh *et al.*, 2003), Ag/Ag(111) et Cu/Cu(111) (Friesen et Thompson, 2004^b), Fe/MgO(001) (Wedler *et al.* 2004), Fe/Ir(001) (Sander *et al.* 2009) ou encore les multicouches Pd/Pt, Cu/Pt and Cu/Pd (Ramaswamy *et al.* 2004). Des effets de ségrégation ont également pu être mis en évidence lors de la croissance d'alliages $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ à partir du changement de surface stress induit (Floro et Chason, 1996).

L'origine du comportement CTC observé lors de la croissance Volmer-Weber de films polycristallins par évaporation thermique a suscité un regain d'intérêt au début des années 2000, en particulier aux USA. L'utilisation de multi-faisceaux laser au lieu d'un simple balayage du laser le long de la lame permet de s'affranchir des problèmes de vibration liés au système de pompage et rend ce type de mesures extrêmement précises et sensibles (Cf. Chap. 3). Ainsi, l'étude des processus de relaxation peut être envisagée en réalisant un suivi de l'évolution des contraintes suite à l'interruption du dépôt. Différents modèles ont été proposés, parfois contradictoires, afin de rendre compte des observations expérimentales. Certains modèles s'appuient sur des simulations numériques par éléments finis (Seel *et al.* 2000, Rajamani *et al.* 2002, Tello *et al.*, 2007) ou dynamique moléculaire (Pao *et al.* 2007). Récemment, des travaux reportés par Pletea *et al.* (2005, 2006, 2009) ont révélé le même type de comportement CTC lors de la croissance par pulvérisation magnétron de films métalliques de forte mobilité, suggérant ainsi une forte similitude des mécanismes physiques sous-jacents, et ce malgré la différence de gamme d'énergies mises en jeu entre un dépôt thermique et par pulvérisation.

Après une présentation succincte des évolutions typiques de contrainte observées lors de la croissance de divers films métalliques, nous détaillerons les mécanismes reportés dans la littérature et les mieux établis au sein de la communauté, en les répertoriant suivant la nature, en tension ou compression, de la

contrainte induite. Il est bien évident que ces mécanismes de génération de contrainte de tension ou de compression peuvent opérer simultanément pendant le dépôt, et de leur compétition dépend la contrainte résultante.

2.2.1 Caractéristiques de l'évolution de contrainte lors de la croissance Volmer-Weber de films polycristallins : influence de la mobilité de surface des adatoms

Description générale

La figure 2.6-a montre l'évolution typique de la force par unité de longueur pour une série de métaux déposés par évaporation thermique à $T=300$ K. Alors que Ag, Al, Cu et Au présente un comportement CTC en fonction de l'épaisseur déposée ($h < 100$ nm), une évolution monotone en tension est observée pour Fe. On constate également qu'un régime stationnaire en compression ou tension est atteint au-delà de ~ 20 nm dans les deux cas. Le Ni présente un comportement intermédiaire, la contrainte instantanée étant quasiment nulle au-delà de 20 nm. Les mêmes allures typiques sont observées lors de la croissance par pulvérisation de films de Co, Al ou Cu (Fig. 2.6-b). Si l'on répertorie pour une large variété de métaux les différents travaux reportés dans la littérature à ce sujet (Cf. Tab. 2.1 et 2.2), on peut alors distinguer deux archétypes d'évolution contrainte-épaisseur suivant la température homologue T_s/T_M : comportement CTC pour $T_s/T_M > 0,20$ et contrainte en tension pour $T_s/T_M < 0,20$.

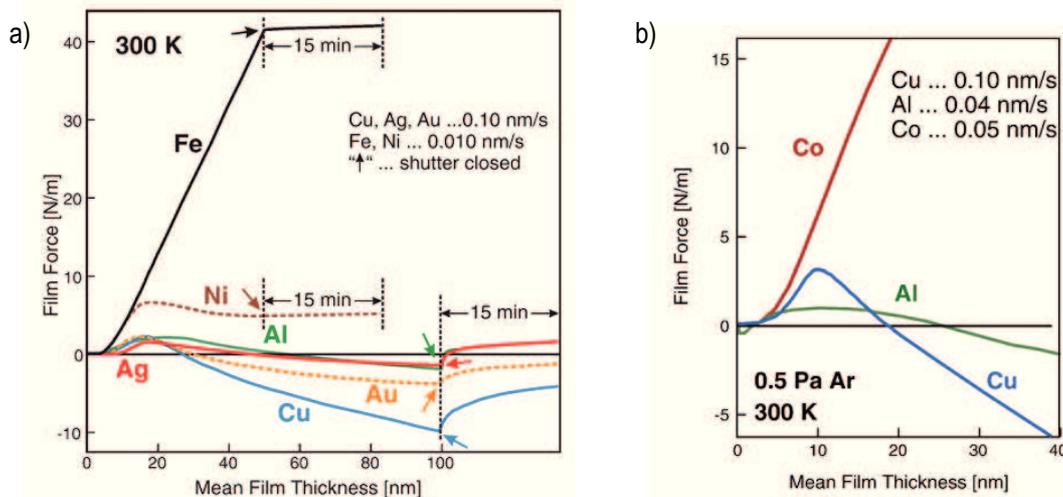


FIGURE 2.6 – Evolution de la force par unité de longueur lors de la croissance par a) évaporation thermique de films de Fe, Ni, Al, Ag et Cu ; et b) par pulvérisation magnétron de films de Co, Al et Cu (Koch, 2010).

Pour les matériaux de forte diffusivité ($T_s/T_M > 0,20$), l'évolution observée est corrélée aux différents stades de la croissance Volmer-Weber. Les effets de surface stress et les forces d'interaction adatoms-substrat sont considérés comme de possibles mécanismes pour expliquer la contrainte de compression initiale (pendant le stade de nucléation d'îlots 3D). La tension qui se développe dans le second stade a été clairement reliée aux mécanismes de coalescence entre îlots. La force de tension atteint sa valeur maximale lorsque le film devient continu. L'origine de la contrainte compressive dans le troisième stade est toujours sujette à controverse, divers mécanismes ont été avancés, liés à des effets de surface stress dus à une variation de la population d'adatoms lors du dépôt, au piégeage d'adatoms en lisière de marches ou à l'incorporation d'atomes en excès dans les joints de grains.

Plusieurs pistes ont été proposées afin d'apporter un éclairage sur ces différents scénarios possibles. L'évolution de la contrainte lors d'une interruption de dépôt peut apporter des éléments de réponses quant aux mécanismes de relaxation mis en jeu. Le rôle de la cinétique (mobilité des adatoms) peut être facilement étudié en faisant varier la température ou la vitesse de dépôt.

TABLEAU 2.1 –

Métaux de forte mobilité

Métal	Struct.	T _M (K)	γ (J/m ²)	Dépôt	T _s /T _M	R (Å/s)	Subs	Références
β-Sn	bct	505		ED	0,60	27-450	Sn	Shin et Chason, 2009
Al	fcc	933	1,14	EV	0,32	2,0	SiO ₂	Floro et al., 2001
				MS	0,32	0,4	SiO ₂	Pletea et al., 2009
Fe*	bcc	1811		EV	0,29	0,1	Si	Koch et al., 2005
				EV	0,29	0,08	MgO(001)	Wedler et al., 2004
Ag	fcc	1235	1,25	EV	0,24	0,37-8,4	MgF ₂	Abermann et al., 1978
				EV	0,24	0,6-6,0	SiO ₂	Abermann et al., 1978
				EV	0,24-0,38	1,0	mica	Koch et al., 1991
				EV	0,24-0,30	2,0	SiO ₂	Seel et al., 2000
				EV	0,24	0,1	SiO ₂	Schull et al., 1996
				EV	0,24	2,0	SiO ₂	Floro et al., 2001
				EV	0,24	0,13-2,0	verre	Chason et al., 2002
				EV	0,24	1,0	Ag(111)	Friesen et al., 2004 ^b
				EV	0,24	0,15-5,0	Si	Del Vecchio et al., 2007
				EV	0,24	0,05	Fe(001)	Mahesh et al., 2003
Au	fcc	1337	1,50	EV	0,22	1,0	SiO ₂	Winau et al., 1991 ^a
				EV	0,22	1,0	Si ₃ N ₄	Leib et al., 2009
Cu	fcc	1357	1,79	EV	0,22	1,0	SiO ₂	Winau et al., 1991 ^a
				EV	0,22	0,1	SiO ₂	Schull et al., 1996
				EV	0,22	1,0	verre	Friesen et al., 2002
				EV	0,22	0,3-2,0	verre	Friesen et al., 2004 ^a
				EV	0,22	1,0	Cu(111)	Friesen et al., 2004 ^b
				MS	0,22	1,0	SiO ₂	Pletea et al., 2005
				EV	0,22	0,02-1,05	Si	Del Vecchio et al., 2007

TABLEAU 2.2 –

Métaux de faible mobilité

Métal	Struct.	T _M (K)	γ (J/m ²)	Dépôt	T _s /T _M	R (Å/s)	Subs	Références
Be	hcp	1560	1,63-2,70	MS	0,19	N/A	Si	Detor et al., 2009
Ni	fcc	1728	2,08	ED	0,19	2-200	Au	Hearne et al., 2005
				EV	0,17	0,1	mica	Winau et al., 1991 ^b
Co	hcp	1768	2,52	MS	0,18	0,5	SiO ₂	Pletea et al., 2006
Fe	bcc	1811	2,42	EV	0,17	0,1	Si	Koch et al., 2005
Ti	hcp	1941	2,10	EV	0,15	2,0	SiO ₂	Floro et al., 2001
Zr	hcp	2128	2,00	MS	0,17	6,9	SiO ₂	Drese et al., 2006
Cr	bcc	2180	2,35	MS	0,14	N/A	Si	Janssen et al., 2004
				MS	0,14	6,0	Si	Misra et al., 1999
				EV	0,14			Thurner et al., 1990
Mo	bcc	2896	3,00	MS	0,11	N/A	verre	Freitag et al., 1998
				MS	0,11	N/A	a-Si	Freitag et al., 1998
Ag*	fcc	1235	1,25	EV	0,09	1,0	mica	Koch et al., 1991
Cu*	fcc	1357	1,79	EV	0,08	1,0	SiO ₂	Winau et al., 1991 ^a

Effet de relaxation lors d'une interruption de croissance

La figure 2.7 montre l'évolution de la contrainte suite à une interruption du flux incident d'atomes d'Ag dans le stade de post-coalescence (stade III). On assiste à une évolution très rapide en tension de la force, qui sature ensuite de manière asymptotique avec le temps d'arrêt. Cette évolution s'apparente à une relaxation exponentielle de la contrainte compressive établie durant le stade III. Il convient de souligner que cette évolution en tension est également observée lorsque la contrainte avant interruption est déjà en tension (Shull et Spaepen, 1996), ce qui exclut une relaxation par déformation plastique. La figure 2.6 montre des évolutions similaires en tension lors d'une interruption de croissance dans le cas de Cu, Au ou Al. L'amplitude de la variation de contrainte semble dépendre du type de métaux ; dans le cas de l'Ag, la valeur asymptotique atteinte après interruption de croissance est quasiment identique au maximum de tension observé dans le stade II. En étudiant des films de Fe déposés à différentes températures, Koch *et al.* (2005) ont mis en évidence que ce processus de relaxation était lié à la mobilité des adatoms (Fig. 2.8-a). La contrainte n'évolue pratiquement pas après une interruption de dépôt à T=310 K (T_s/T_M=0,17) alors qu'une relaxation notable en tension est observée à T=520 K. Le film de Fe déposé dans ces conditions (T_s/T_M=0,29) adopte alors un comportement

semblable au Cu, Al ou Au (Fig. 2.6). Il est également à noter que lors d'une reprise de croissance, la force évolue rapidement vers un état compressif et que l'on retrouve le même niveau de contrainte stationnaire que celui atteint avant l'interruption (Fig. 2.8-a et Fig. 2.14). Ces résultats montrent que ce phénomène de relaxation est transitoire et *réversible* ; il semble donc lié à un effet de surface plutôt qu'à une relaxation de volume (dans la couche enterrée). Ils suggèrent également que la contrainte de compression dans le stade de post-coalescence est liée à la dynamique de la croissance, par exemple à un flux d'adatoms vers les joints de grains (Chason *et al.*, 2002), à une évolution de la population d'adatoms (Friesen et Thompson, 2002), ou à une évolution de la morphologie de surface (Koch *et al.*, 2005). Ces différents mécanismes seront explicités plus en détail ci-après.

Friesen et Thompson (2002, 2004^b) ont montré qu'une forte proportion de la contrainte de compression se relaxait également de façon réversible lors d'une interruption de croissance dans le stade de pré-coalescence de films de Cu (Fig. 2.7-b), c'est-à-dire en l'absence de joints de grain. Cette observation invaliderait ainsi le modèle de Chason *et al.* d'incorporation d'atomes en excès dans les joints de grain. En s'appuyant sur la constatation que le dépôt d'un dixième de monocouche conduit à une variation de contrainte instantanée de ~ 1 GPa, ces auteurs ont proposé que la contrainte compressive était le résultat d'une interaction entre les adatoms et la surface du substrat ou la surface des îlots (pour plus de détails, Cf. §.2.2.3).

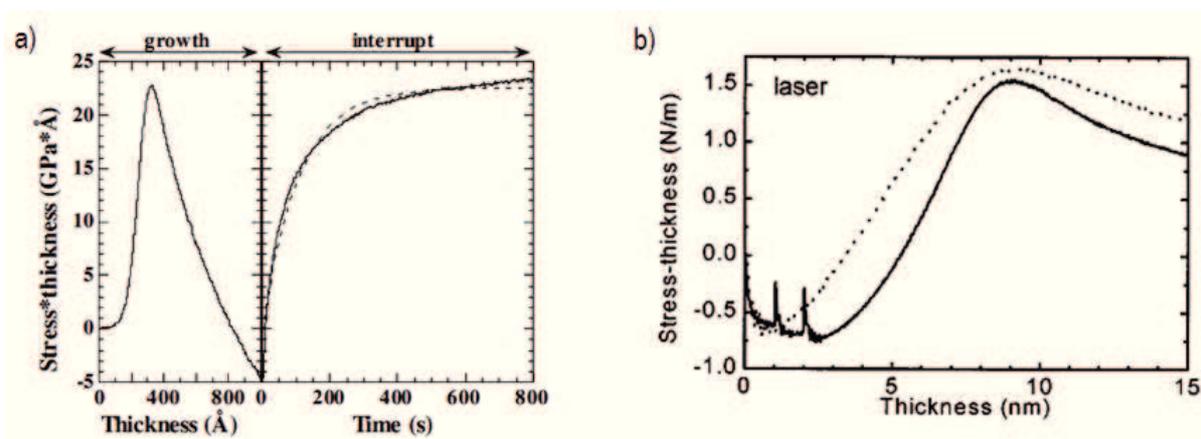


FIGURE 2.7 – a) Evolution de la force par unité de longueur durant et après la croissance d'un film d'Ag déposé sur verre à température ambiante. La courbe en trait pointillé correspond à une relaxation exponentielle après l'interruption du flux, b) évolution de la force par unité de longueur lors de la croissance continue (en pointillés) et discontinue, suite à deux interruptions du flux (trait plein), d'un film de Cu.

Il serait aussi légitime de s'interroger sur une possible contribution des contraintes thermiques, surtout lorsque les dépôts sont réalisés par évaporation thermique à partir d'une source à effusion portée à haute température. Dans le cas de films métalliques déposés sur des substrats de verre, Si ou SiO₂, la différence de coefficient de dilatation thermique entre film et substrat va générer une contrainte thermique en compression lorsque la température chute suite à l'interruption de dépôt. Cette hypothèse avait été avancée par Abermann et Koch (1985). Shull et Spaepen (1996) ont réalisé des mesures précises des variations de température durant et après le dépôt de films de Cu et Ag et ont conclu que les contraintes thermiques ne pouvaient à elles seules expliquer l'amplitude de la relaxation observée. Dans le cas de la pulvérisation magnétron, la présence du plasma peut conduire à une élévation de température pendant le dépôt et il conviendra donc d'être prudent lors de l'interprétation des évolutions de courbure.

Influence de la température

Nous venons de voir, dans le cas du Fe, qu'une augmentation de température de ~ 200 K permet d'augmenter de façon suffisante la mobilité de surface et ainsi d'obtenir un comportement de type CTC. A l'inverse, dans le cas de Ag, une diminution de la température homologue de 0,24 à 0,16 conduit à une contrainte stationnaire en tension dans le stade III (Floro *et al.*, 2002). La valeur de $T_s/T_M=0,20$ semble donc bien correspondre à une valeur critique au-delà de laquelle on bascule vers un comportement CTC.

Dans le cas de l'Ag, l'influence de la température sur l'évolution de la force par unité de longueur en fonction de l'épaisseur déposée est reportée sur la figure 2.8-b (Seel *et al.* 2000). Un décalage du maximum de tension vers les plus fortes épaisseurs est observé lorsque la température augmente. Ceci indique que le film devient continu plus tardivement, en raison d'une plus forte mobilité des adatoms et de tailles latérales d'îlots plus grandes. La diminution du pic tension entre 30 et 100°C est aussi liée à la taille grandissante des îlots ; ceci est confirmé par des calculs par éléments finis et des observations par microscopie électronique. Ce résultat est d'ailleurs prédit par les différents modèles analytiques décrivant le développement de contrainte à l'étape de coalescence (Cf. §.2.2.2). Ces travaux prouvent que la contrainte de tension qui se développe dans le stade II est indiscutablement liée au mécanisme de coalescence.

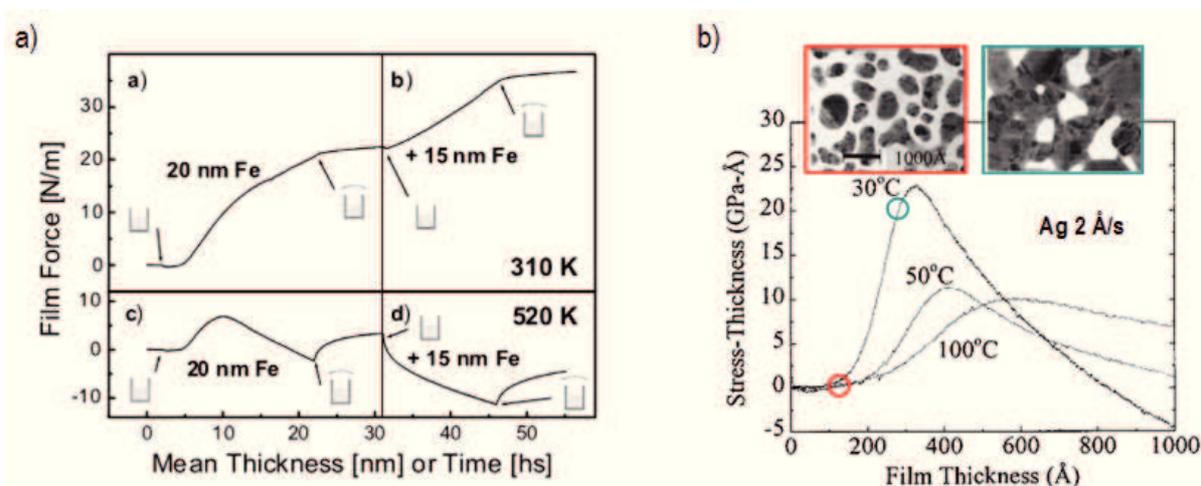


FIGURE 2.8 – a) Evolution de la force par unité de longueur lors de la croissance successive de films de Fe (20 et 15 nm, respectivement) par évaporation thermique à $T=310$ et 520 K ; une interruption de croissance de 15min sépare les deux dépôts (Koch, 2005), b) Evolution de la force par unité de longueur lors de la croissance Volmer-Weber de films de Ag par évaporation thermique à différentes températures. Les images MET en vue plane pour un film de Ag déposé à 30°C sont données en insert pour deux épaisseurs – 120 et 260Å – (Seel *et al.*, 2000).

Influence de la vitesse de dépôt

Si l'on examine les différents travaux publiés au cours des 20 dernières années, on s'aperçoit que la grande majorité des études ont été réalisées à vitesse de dépôt constante, dans une gamme autour de $1,0\text{Å/s}$ (Cf. Tab. 2.1 et 2.2). Même s'il est possible de faire varier la vitesse de dépôt lors d'une croissance par évaporation thermique ou pulvérisation magnétron en contrôlant les paramètres du procédé (pression, puissance des cibles, etc) les gammes accessibles restent toutefois limitées par rapport à celles que l'on peut atteindre (quelques centaines d'Å/s) par électrodéposition. Del Vecchio et Spaepen (2007) ont étudié l'influence de la vitesse de dépôt, R , dans le stade de coalescence (stade II) et de post-coalescence (stade III) de films de

Cu et Ag déposés par évaporation thermique. Dans le stade II, la vitesse de dépôt n'a que peu d'effet sur le maximum du pic de tension : une légère diminution est observée dans le cas de l'Ag (Fig. 2.9-a) lorsque R augmente, les résultats sont même très dispersés dans le cas du Cu si bien qu'aucune tendance ne peut être dégagée. De telles observations sont difficilement explicables par un modèle de nucléation homogène et aléatoire d'îlots (Thompson, 1999). Il faudrait alors considérer un mécanisme de nucléation hétérogène ou bien une croissance non uniforme d'îlots. Ces auteurs constatent parallèlement que l'épaisseur du film à la coalescence, h_c , augmente légèrement avec R , ce qui pourrait expliquer la diminution de contrainte de tension si l'on fait l'hypothèse que la taille des grains augmente avec h_c .

Dans le stade III, où les films croissent de façon continue, les résultats obtenus sont plus nets : une augmentation de la contrainte compressive est systématiquement observée lorsque la vitesse de dépôt R diminue. Ceci est illustré sur la figure 2.9-b dans le cas de la croissance de films de Cu à trois vitesses de dépôts différentes (0,3 ; 0,5 et 1,0 Å/s). La figure 2.9-c montre la variation de la contrainte compressive stationnaire σ_{ss} en fonction d'une large gamme de vitesses de dépôt pour une série de films de Sn électrodéposés (Shin et Chason, 2009). La contrainte diminue en valeur absolue de 20MPa à $R=2,7$ nm/s à ~3 MPa à $R=50$ nm/s.

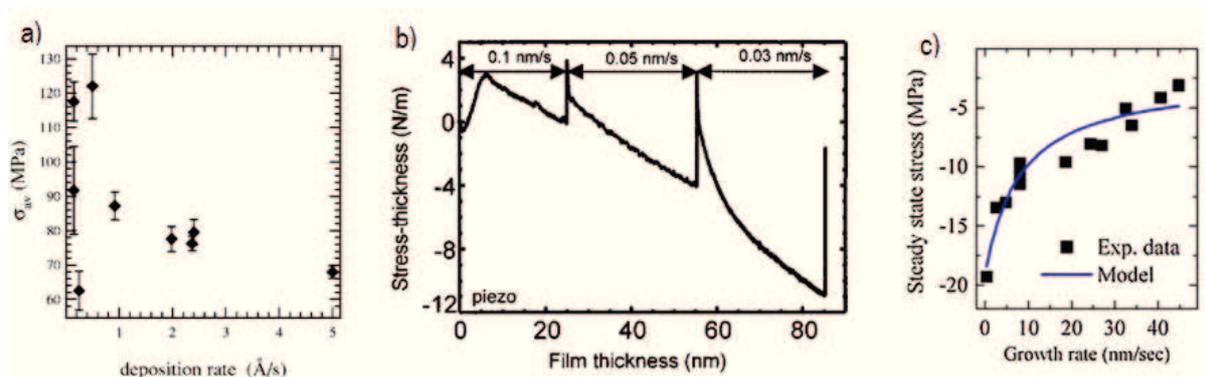


FIGURE 2.9 – a) Evolution de la contrainte moyenne au maximum de tension (stade II) en fonction de la vitesse de dépôt de films de Ag élaborés par évaporation thermique (Del Vecchio et Spaepen, 2007), b) Evolution de la force par unité de longueur durant la croissance d'un film de Cu à différentes vitesses de dépôt (Friesen *et al.*, 2004) et c) évolution de la contrainte stationnaire σ_{ss} dans le stade III en fonction de la vitesse de dépôt de films de Sn élaborés par électrodéposition (Shin et Chason, 2009),

2.2.2 Contraintes de tension : origine et mécanismes bien identifiés

Coalescence d'îlots - Modèles de Hoffman (1976), Nix-Clemens (1999), Freund-Chason (2001)

La coalescence entre deux îlots adjacents conduit à la formation d'un joint de grain. Ce processus est piloté par la réduction des énergies de surface et d'interface mises en jeu, à savoir la quantité $\Delta\gamma = \gamma_{gb} - 2\gamma_s$ ($\Delta\gamma < 0$), où γ_{gb} et γ_s représente l'énergie libre de formation du joint de grain et l'énergie libre de surface de l'îlot, respectivement. Hoffman (1966) fut le premier à postuler que la création du joint de grain se faisait par déformation élastique des surfaces de deux îlots voisins lorsque que ces derniers « entrent en contact », *i.e.* s'approchent à une distance critique Δ (Fig. 2.10-a), dont l'ordre de grandeur est typiquement de quelques

distances atomiques. En quelque sorte, lors de cette étape les îlots proches voisins vont être « étirés » l'un vers l'autre pour former le joint de grain. La déformation biaxiale correspondante est $\varepsilon = \Delta/2r$, où r est le rayon de l'îlot, et la contrainte associée, en tension, s'écrit (Hoffman, 1976) :

$$\sigma = \frac{E}{1-\nu} \frac{\Delta}{2r} \quad (2.1)$$

où $E/(1-\nu)$ représente le module biaxial du film. Ainsi, d'après le modèle de Hoffman, le fait de combler l'écart entre deux îlots adjacents induit une contrainte de tension. La formation d'un joint de grain s'accompagne d'un gain en énergie libre interfaciale aux dépens d'un coût en énergie élastique.

Bien qu'Hoffman fût le premier à introduire ce concept, il n'utilisa pas son idée pour estimer l'ordre de grandeur de la contrainte de tension ainsi générée à la coalescence. Nijhawan *et al.* (1998), puis Nix et Clemens (1999), dérivèrent une expression simple de la contrainte maximale de tension, σ_{\max} , à partir d'un simple bilan énergétique du processus de coalescence, selon :

$$\sigma_{\max} = \sqrt{\frac{E}{1-\nu} \frac{(-\Delta\gamma)}{r}} \quad (2.2)$$

A noter que l'équation (2.2) correspond à une limite haute de la contrainte de tension car cette expression est obtenue en supposant que le gain d'énergie $\Delta\gamma$ est entièrement converti en énergie élastique. Les contraintes de cisaillement à l'interface cristallite/substrat sont supposées nulles et, en particulier, les mécanismes de relaxation ne sont pas pris en compte dans cette description. En utilisant les valeurs numériques typiques suivantes, $\Delta\gamma = -2 \text{ J/m}^2$, $E/(1-\nu) = 100 \text{ GPa}$ et $r = 10 \text{ nm}$, une contrainte $\sigma_{\max} = 4,5 \text{ GPa}$ est obtenue, valeur relativement élevée. On constate également, d'après (2.2), que σ_{\max} diminue lorsque r augmente, en bon accord avec les résultats de la figure 2.8-b et les calculs par éléments finis de Seel *et al.* (2000).

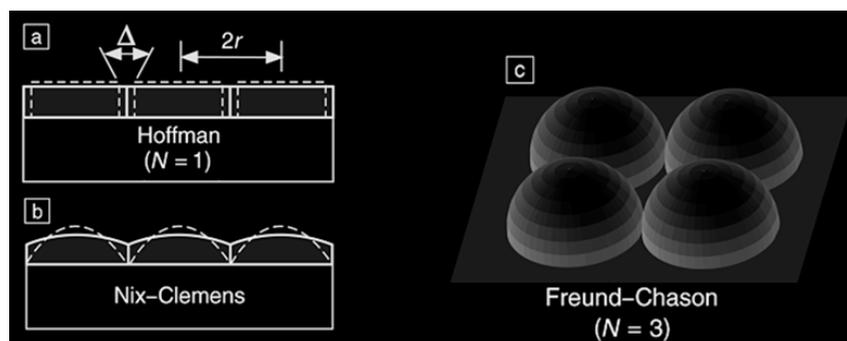


FIGURE 2.10 – Configuration géométrique considérée pour décrire le processus de coalescence entre îlots lors de la croissance d'un film : a) forme hexagonale à face parallèle représentative du modèle de Hoffman à une dimension ($N=1$), b) forme semi-cylindrique représentative du modèle de Nix-Clemens à deux dimensions ($N=2$) et c) forme hémisphérique utilisée par Freund et Chason (modèle à trois dimensions, $N=3$).

Nix et Clemens (1999) ont proposé une description physique plus élaborée en considérant que le processus de formation du joint de grain s'apparente à la « fermeture » d'une fissure. En utilisant un ensemble d'îlots de géométrie elliptique, qui après coalescence forment une surface de forme cycloïde (Fig. 2.10-b), ces auteurs ont pu dériver une expression de la contrainte maximale de tension en appliquant un critère analogue à celui de Griffith pour la propagation d'une fissure. Le terme de « zipping » est ainsi employé dans la littérature pour décrire ce phénomène.

Selon ce formalisme, la contrainte maximale de tension s'écrit :

$$\sigma_{max} = \sqrt{E \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{(-\Delta\gamma)}{r}} \quad (2.3)$$

Cette expression est similaire à celle donnée par l'éq. (2.2). Afin de rendre compte de géométries d'îlots plus réalistes, Freund et Chason (2001) ont développé une autre approche du processus de « zipping » en considérant un contact élastique de type Hertzien et une attraction cohésive entre îlots. Pour une géométrie d'îlots hémisphériques et de rayon r , la contrainte moyenne σ_{av} dans l'îlot s'écrit :

$$\sigma_{av} = 2 \frac{(-\Delta\gamma)}{r} \quad (2.4)$$

De manière surprenante, cette expression est indépendante des propriétés élastiques du film. En utilisant les mêmes valeurs numériques que précédemment, cela conduit à $\sigma_{av} = 400$ MPa. En généralisant leur approche, suivant la dimensionnalité $N=1, 2$ ou 3 du modèle géométrique utilisé, Freund et Chason ont proposé d'exprimer la valeur de σ_{av} en fonction de la variable sans dimension, $\gamma^*/(E.r)$, selon :

$$\frac{\sigma_{av}^{(N)}}{E} = A_N \left(\frac{\gamma^*}{E.r} \right)^{c_N} \quad (2.5)$$

avec $c_1 = \frac{1}{2}$, $c_2 = \frac{2}{3}$, $c_3 = 1$, $A_1 = 0,82$, $A_2 = 0,44$, $A_3 = 4$, et $\gamma^* = \gamma_s - \frac{1}{2} \gamma_{gb}$. La valeur du terme $\gamma^*/(E.r)$ est en général faible devant 1 pour la plupart des métaux ($\sim 5 \cdot 10^{-4}$ en considérant les données d'un film de Ag correspondantes à la figure 2.8-b). On constate alors que la valeur de contrainte de tension chute d'un facteur ~ 20 entre les cas $N=1$ et $N=3$.

Les valeurs de contrainte prédites par le modèle de Chason et Freund sont bien plus faibles que celle prédites par les modèles de Hoffman ($N=1$, îlots de forme hexagonale) ou de Clemens et Nix ($N=2$, îlots semi-cylindriques), et en meilleur accord avec les résultats expérimentaux reportés pour les films de forte mobilité (Ag, Cu). Elles sont aussi en bon accord avec les résultats issus de calculs par éléments finis utilisant la géométrie adoptée par Nix-Clemens (Seel *et al.*, 2000) ou prenant en compte un angle de contact îlot/substrat différent de 90° (Seel et Thompson, 2003). En particulier, cette dernière étude montre que la valeur de σ_{max} diminue lorsque l'angle de contact avec le substrat diminue, et suggère ainsi, pour un matériau donné, l'importance de la nature du substrat sur le développement des contraintes de coalescence, *i.e.* en fonction du type de mouillage film/substrat.

Tous ces modèles considèrent que la contrainte de tension se développe au moment même où les îlots entrent en contact, *i.e.* durant la phase initiale de coalescence. Ils supposent que le même mécanisme prévaut pour la formation ultérieure du joint de grain lorsque le film s'épaissit, et ignorent toute contribution due au transport de masse des adatoms. Cela revient à considérer que la contrainte de tension ainsi établie à la coalescence se propage tout au long de l'épaisseur par un mécanisme d'épitaxie locale (« templated growth ») sur les grains déformés, ce qui pourrait se concevoir dans le cas d'une croissance de type colonnaire. Or, lorsque le film devient continu (stade III), l'évolution de la contrainte dépend fortement de la mobilité de surface, comme précédemment décrit. De plus, pour des conditions de faible mobilité, la morphologie de surface du film peut fortement évoluer et d'autres mécanismes de génération de contrainte de tension peuvent intervenir (voir ci-après). Sheldon *et al.* (2001) ont décrit le processus de « zipping » pour des matériaux de faible mobilité (cas

de la croissance par CVD de films polycristallins de carbone diamant) présentant une morphologie rugueuse et facettée. En s'appuyant sur des calculs par éléments finis (Rajamani *et al.*, 2002), ils ont mis en évidence que la contrainte de tension évolue au fur et à mesure que le joint de grain se propage.

Croissance de grains - Modèle de Chaudhari (1972)

Le processus de croissance de grains est souvent évoqué comme mécanisme de génération de contrainte de tension. Celui-ci peut se produire pendant et/ou après l'étape de coalescence. C'est un processus de grossissement de grains, piloté par des effets de capillarité (Thompson, 1990), qui conduit à diminuer la fraction de joints de grains présents dans le film. Puisque la densité atomique dans un joint de grain est inférieure à celle des cristallites, la croissance de grains entraîne une densification moyenne (contraction) de la couche, et par conséquent génère une contrainte de tension puisque les dimensions macroscopiques du film sont fixées par celle du substrat. D'un point de vue thermodynamique, il y a deux contributions à la variation d'énergie associée à une croissance de grains : i) l'énergie élastique, qui augmente lorsque la taille D des grains augmente, et ii) l'énergie par unité de surface du joint de grain, qui diminue quand D croît (Chaudhari, 1972). On peut estimer l'amplitude de la contrainte de tension associée à ce processus à partir de la relation :

$$\sigma_{cg} = 2 \frac{E}{1-\nu} \Delta a \left(\frac{1}{D} - \frac{1}{D_0} \right) \quad (2.6)$$

où Δa est l'excès de volume libre par unité d'aire de joint de grain, D et D_0 le diamètre instantané et initial des grains. Pour $E/(1-\nu) = 100$ GPa, $\Delta a = 1 \text{ \AA}$, la contrainte σ_{cg} a pour valeur asymptotique maximale 200 MPa et 2 GPa, pour des tailles initiales de grains $D_0 = 100$ nm et 10 nm, qui correspondent à une situation de forte et faible mobilité, respectivement.

La contribution du mécanisme de grossissement de grains à l'évolution de la contrainte en cours de dépôt est complexe, en particulier pour les films de forte mobilité (Fig. 2.6 et 2.7) car ce processus peut démarrer pendant l'étape de coalescence et ainsi contribuer de manière significative à l'augmentation de tension observée dans le stade II. Dans le stade III, d'autres mécanismes de génération de contrainte deviennent prépondérants puisque qu'une contrainte apparente en compression se manifeste. Koch *et al.* ont suggéré, à partir d'observations MET *ex-situ* (1986) et STM *in-situ* (2005), que l'augmentation de tension apparaissant lorsque le dépôt est interrompu était en partie due à un processus de recristallisation par croissance de grains. Cette interprétation a fait l'objet de controverse car elle n'est guère acceptable pour rendre compte d'une évolution réversible lors d'une reprise de croissance. Koch *et al.* (2005) ont évoqué une autre contribution, d'origine morphologique : lorsque le dépôt est interrompu, la surface devient plus lisse par un processus de diffusion de surface qui se produit des régions compressives (centre du grain) vers les régions en tension (joint de grain). A la reprise de croissance du film, la surface redevient rugueuse.

Le processus de croissance de grains peut également conduire à une relaxation de la contrainte, en engendrant de la *plasticité* (la contrainte d'écoulement diminue avec la taille de grains) ou en favorisant la croissance préférentielle de grains *élastiquement* plus doux (orientation (001) dans le cas des métaux CFC comme Ag ou Cu).

Effets de rugosité et porosité

Lorsque l'épaisseur déposée devient plus importante, de l'ordre du micromètre, l'évolution de la microstructure, morphologie et orientation préférentielle du film (Cf. Fig. 2.3 et 2.4) peut avoir des conséquences sur l'évolution de contrainte. Le suivi de l'évolution des contraintes intrinsèques sur des fortes épaisseurs n'a pas fait l'objet de nombreuses études, du fait de limitations pratiques (le rayon de courbure devient trop élevé), mais aussi parce que l'interprétation devient complexe étant donné la mise en compétition de plusieurs mécanismes de génération et relaxation de contrainte. Nous pouvons cependant citer l'étude récente de *Detor et al.*, (2009) sur des films de Be déposés par pulvérisation magnétron. La figure 2.11-a montre que, quelque soit l'état de contrainte initial (en compression lorsqu'une tension de polarisation de -80 V est appliquée, en tension lorsque le substrat est porté à la masse), le film développe des contraintes en tension lorsque l'épaisseur augmente. D'un point de vue morphologique, la surface aura tendance à développer un profil plus « vallonné » au fur et à mesure que la quantité de matière déposée augmente. L'augmentation de rugosité peut résulter d'instabilités de surface, d'une mobilité de surface insuffisante (dépôt à basse température) ou d'effet d'ombrage (thermalisation des espèces incidentes, faible angle d'incidence). Zepeda-Ruiz *et al.* (2009) ont examiné par simulation numérique (calculs de type Monte-Carlo cinétique) la relation entre évolution de contrainte et morphologie de surface. Ils ont observé une instabilité de surface, correspondant à la transition d'un régime de croissance bidimensionnel vers la formation d'une croissance colonnaire lorsque $\phi_{ES} > 0$ (Fig. 2.11-b). Dans ce dernier cas, la présence de porosité est observée. D'autres études, à la fois expérimentales (Boetz *et al.*, 2002) et numériques (Shim *et al.*, 2008), montrent la formation de lacunes en forte concentration (~2%) lors de la croissance en homoépitaxie et à basse température de divers métaux (Cu, Ag). Dans le cas de la croissance Ag(111), l'incorporation de ces lacunes conduit à un front de croissance constitué d'une structure pyramidale. La présence de ces lacunes conduit également à une contraction de la maille (1%) dans la direction normale à la surface.

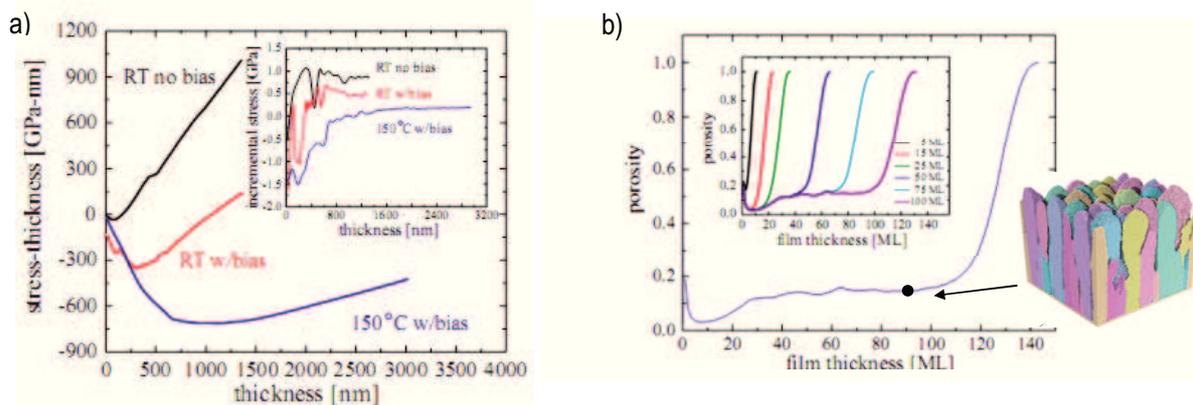


FIGURE 2.11 – a) Evolution de la force par unité de longueur durant la croissance de films de Be dans différentes conditions (température, tension de polarisation) par pulvérisation magnétron, b) évolution de la porosité (fraction de lacunes rapportée au taux de couverture) calculée par Monte-Carlo cinétique en fonction de l'épaisseur (en monocouches – ML) de films de Be (voir en insert la morphologie de croissance simulée pour $h=90$ ML).

2.2.3 Contraintes de compression : origine et mécanismes bien identifiés

Rôle des défauts de surface (Spaepen, 2000, Friesen et Thompson, 2002, 2004^b)

Comme nous l'avons noté précédemment, le phénomène de relaxation réversible de la contrainte compressive lors d'un arrêt de croissance dans le stade III apparaît très probablement lié à une variation de la structure de surface. Spaepen (2000) a émis l'idée que, lors du dépôt, la surface présente une structure dynamique pour laquelle de nouvelles terrasses, et donc des lisières de marche, se forment continuellement par apport d'atomes du flux incident. Lorsque le dépôt est interrompu, la structure peut se relaxer par diffusion de surface, ce qui réduit le nombre de lisières (Fig. 2.12). Puisque le nombre de lisières influe sur la contrainte de surface (suivant le type d'interaction, attractive ou répulsive, entre atomes en bord de lisière, la contrainte de surface sera en tension ou en compression), la variation de force par unité de longueur peut résulter d'un changement de la contrainte de surface entre un état de surface dynamique et relaxée. Puisque l'évolution se fait en tension lors de l'arrêt de croissance, cela suppose donc que les lisières sont de nature compressive. Le fait que la constante de temps associée à l'augmentation en tension lors de l'interruption soit plus grande que celle de l'évolution inverse lors de la reprise se comprend aisément à partir du modèle schématisé sur la figure 2.12 : l'élimination des lisières nécessitant une diffusion de surface sur des larges distances sera un processus plus lent que la nucléation de nouvelles lisières à partir du flux de vapeur, qui a lieu à une échelle plus locale compte-tenu de la sursaturation de la phase vapeur.

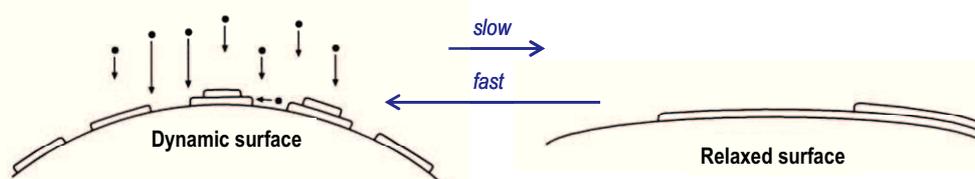


FIGURE 2.12 – Représentation schématisque de la morphologie de surface en cours de dépôt (à gauche) et après relaxation (à droite) consécutive à une interruption du dépôt. L'incorporation d'adatoms en lisière de marche induit une contrainte de surface compressive pendant le dépôt. A noter que les constantes de temps relatives aux évolutions morphologiques sont différentes à l'interruption et reprise de croissance.

Le modèle proposé par Friesen et Thompson (2002, 2004^b) rejoint celui de Spaepen (2000) puisqu'il s'appuie sur le rôle des défauts de surface, en particulier les adatoms isolés dans le stade de pré-coalescence. En remarquant que des évolutions de contrainte similaires vers un état en tension sont observées lors d'une interruption dans les stades I et III, ces auteurs postulent que les variations observées sont dues à un changement de la concentration de défauts de surface à l'échelle atomique. Les fortes variations de la contrainte instantanée (~ -10 GPa) lors d'une reprise de croissance de films de Cu sont interprétées sur la base d'un champ de déplacement résultant d'une force dipolaire adatome-substrat de la forme $u(r) \propto A/r^2$, où A caractérise l'énergie associée à cette force [$\sim 0,6$ eV pour Cu-Cu (111)]. Ce scénario permet notamment d'expliquer l'apparition d'une plus forte relaxation de contrainte lorsque la vitesse de dépôt avant interruption augmente (Friesen *et al.*, 2004). En couplant mesures de courbure et analyses RHEED (diffraction d'électrons de forte énergie) durant la croissance en homoépitaxie du Cu (111), ces mêmes auteurs établirent une corrélation entre augmentation de courbure (contrainte compressive) et rugosité de surface pendant le dépôt, ainsi qu'entre le basculement en tension et le lissage de la surface lors de l'interruption (Friesen et Thompson, 2004).

Pao *et al.* (2006) ont étudié par simulation numérique (potentiels EAM) l'influence de la présence de marches de surface, adatoms et îlots bidimensionnels sur la contrainte de surface de Cu(001) et Cu(111). La présence de marches diminue la contrainte de surface de tension. Dans le cas du Cu(111) la contrainte de surface augmente avec la densité d'adatoms, alors qu'elle diminue pour la surface du Cu(001). La présence d'une forte densité d'adatoms (isolés) n'est attendue que dans des conditions cinétiques particulières (basse température, forte vitesse de dépôt), autrement les adatoms ont une tendance naturelle à s'agglomérer pour former des îlots 2D. Si les calculs obtenus sont cohérents en terme de signe du changement de contrainte observée lors d'une interruption, ces auteurs n'en concluent pas moins que les défauts élémentaires de surface (modèles de Spaepen, et de Friesen et Thompson) n'ont pas un effet suffisamment fort sur la contrainte globale pour rendre compte des observations expérimentales (écart d'un facteur >5).

Incorporation d'atomes en excès – Modèle de Chason *et al.* (2002, 2010)

Chason *et al.* (2002) ont proposé un autre mécanisme qui permet de rendre compte à la fois du développement d'une contrainte compressive dans le stade de post-coalescence et de sa relaxation réversible lors d'une interruption de croissance. Ce modèle est basé sur l'incorporation d'atomes en excès dans les joints de grains durant le dépôt par un mécanisme diffusionnel dont la force motrice est due à la différence de potentiel chimique $\Delta\mu = \mu_s - \mu_{gb} > 0$ entre la surface et le joint de grain (Fig. 2.13). Lorsque le dépôt est interrompu, le terme $\Delta\mu$ devient < 0 , ce qui engendre un flux opposé des atomes depuis le joint de grain vers la surface.

Puisque le dépôt de la phase vapeur a lieu dans des conditions hors équilibre thermodynamique (le flux d'espèces évaporés correspond à une pression P qui est de plusieurs ordre de grandeur supérieure à la pression de vapeur saturante P_{sat}), le potentiel chimique de surface est augmenté par la présence d'adatoms en excès et peut s'écrire sous la forme :

$$\mu_s = \mu_s^0 + \delta\mu_s \quad (2.7)$$

où μ_s^0 est le potentiel chimique des adatoms à l'équilibre et $\delta\mu_s$ l'excès de potentiel chimique dû à la présence de la vapeur sursaturée. Le potentiel chimique dans le joint de grain s'écrit en fonction du temps t :

$$\mu_{gb}(t) = \mu_{gb}^0 - \sigma(t) \Omega \quad (2.8)$$

où μ_{gb}^0 est le potentiel chimique du joint de grain non déformé (à l'équilibre), $\sigma(t) = \sigma(y, t)$ la contrainte agissant sur le joint de grain (Cf. Fig.2.13) et $\Omega = a^3$ le volume atomique. L'hypothèse sous-jacente à ce modèle est que la diffusion dans le joint de grain est infiniment rapide, ce qui permet de négliger le gradient de contrainte le long de l'axe y.

Lorsque $\Delta\mu > 0$ (en cours de dépôt), le flux de diffusion atomique $J \sim -Grad(\Delta\mu)$ de la surface vers le joint de grain s'écrit (Guduru *et al.*, 2003) :

$$J_{sg} = \frac{2C_s \Gamma_s}{a} (1 - e^{-\Delta\mu/kT}) \approx \frac{2C_s \Gamma_s}{a} \frac{\Delta\mu}{kT} \quad (2.9)$$

où C_s est la concentration d'atomes en surface, $\Gamma_s = \nu_s e^{-\Delta G^*/kT}$ est la fréquence de saut des adatoms vers le joint de grain, ν_s la fréquence d'essai et ΔG^* l'énergie d'activation.

Lorsque le flux de vapeur est interrompu, l'expression du flux de diffusion J_{gs} depuis le joint de grain vers la surface peut être obtenue de façon similaire. En réécrivant $\Delta\mu$ sous la forme $\Delta\mu = [\sigma(t) - \sigma_{sd}] \Omega$, où $\sigma_{sd} (<0)$ a la dimension d'une contrainte, on peut en déduire l'expression de la contrainte σ_{ss} en régime stationnaire (la condition à satisfaire s'écrit $d\sigma/dt = 0$) selon :

$$\sigma_{ss} = \frac{\sigma_0 R + a \sigma_{sd} / \tau}{R + a / \tau} \quad (2.10)$$

où R est la vitesse de dépôt ($R = dh/dt$), σ_0 la contrainte de tension associée à la création du joint de grain (Cf. modèles de Hoffman, Nix-Clemens ou Freund-Chason) et τ une constante de temps, inversement proportionnelle au coefficient de diffusion. Cette expression montre que la contrainte stationnaire dépend de la vitesse de dépôt et est bornée par σ_0 et σ_{sd} . Aux fortes vitesses de dépôt, la contrainte dans le film tend vers $\sigma_{ss} = \sigma_0$, les adatoms n'ayant pas le temps de diffuser dans le joint de grain. Aux faibles vitesses de dépôt, $\sigma_{ss} = \sigma_{sd}$, l'équilibre de diffusion des adatoms est atteint entre la surface et le joint de grain.

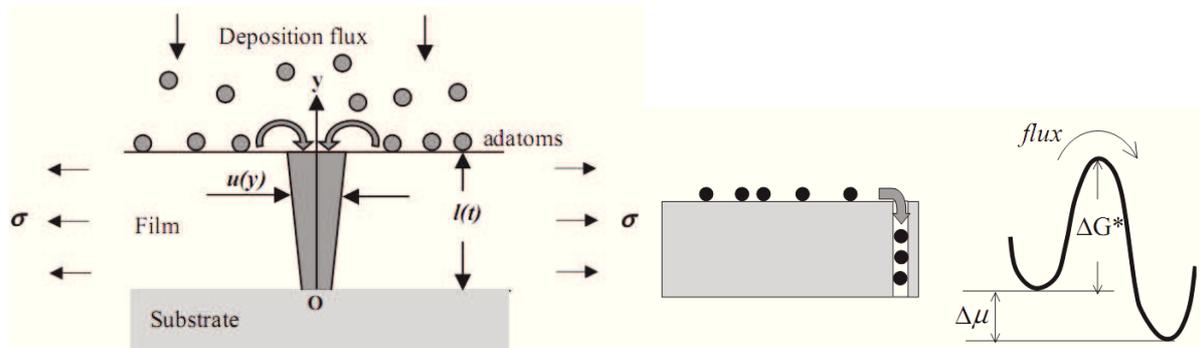


FIGURE 2.13 – Représentation schématique de l'incorporation d'atomes de surface dans les joints de grain, pilotée par la différence de potentiel chimique $\Delta\mu = \mu_s - \mu_{gb}$ qui est >0 en présence du flux de vapeur incidente (Chason *et al.*, 2002, Guduru *et al.*, 2003, Bhandakkar *et al.*, 2010). La région foncée sur le schéma de gauche représente la quantité de matière incorporée dans le joint de grain, $u(y)$ sa largeur et σ la contrainte induite. ΔG^* représente l'énergie d'activation que les adatoms doivent franchir pour être incorporés dans le joint de grain.

Ce modèle reproduit correctement l'influence de la vitesse de dépôt sur l'amplitude de la contrainte de compression en régime stationnaire (Chason *et al.*, 2002). Dans le cas d'un dépôt électrolytique de films de Sn (conditions de forte mobilité, $T_s/T_m = 0,60$), l'expression (2.10) permet de reproduire avec un bon accord les données expérimentales pour R variant de 2.7 à 50 nm/s (Cf. fig. 2.9). Une variation similaire de $\sigma_{ss} = f(R)$ est aussi reportée par Hearne et Floro (2005) lors de l'électrodéposition de films de Ni. En revanche, le modèle de Chason *et al.* ne prend pas en considération les deux points suivants : i) lorsque R augmente, une plus forte concentration d'adatoms est attendue, ce qui n'implique pas forcément que le nombre d'atomes incorporés dans les joints de grain diminue, ii) on s'attend également à ce que l'excès de potentiel chimique de surface $\delta\mu_s$ augmente lorsque R augmente (le dépôt a lieu dans des conditions encore plus éloignées de l'équilibre thermodynamique).

Une expression analytique de l'évolution de la contrainte lors d'une interruption de croissance a récemment été proposée par Bhandakkar *et al.* (2010) :

$$\sigma(t) = (\sigma_{0i} - \sigma_{si}) e^{-t/\tau_{relax}} + \sigma_{si} \quad (2.11)$$

où σ_{si} est la contrainte asymptotique atteinte après relaxation de la contrainte σ_{0i} au moment où le dépôt est stoppé (σ_{si} est relié au potentiel chimique de surface par la relation $\mu_s = -\sigma_{si} \Omega$) et τ_{relax} un temps de relaxation caractéristique qui s'écrit sous la forme $\tau_{relax} = t_i h / a$. Ce modèle analytique prédit une relaxation de la contrainte de type exponentielle, en très bon accord avec les mesures expérimentales (Cf. Fig. 2.7), et montre que le temps de relaxation augmente avec l'épaisseur déposée h , ce qui est confirmé par les résultats expérimentaux obtenus sur des films de Sn (Shin et Chason, 2009). Cette étude montre également que l'amplitude de l'évolution transitoire de la contrainte lors d'une interruption du flux augmente avec l'épaisseur déposée (Fig. 2.14). Les effets de surface (modèle de Cammarata *et al.*, 2000 ou Friesen *et al.*, 2002, 2004) ne peuvent donc pas expliquer à eux seuls ces observations, il faut donc invoquer un transport de matière le long du joint de grain.

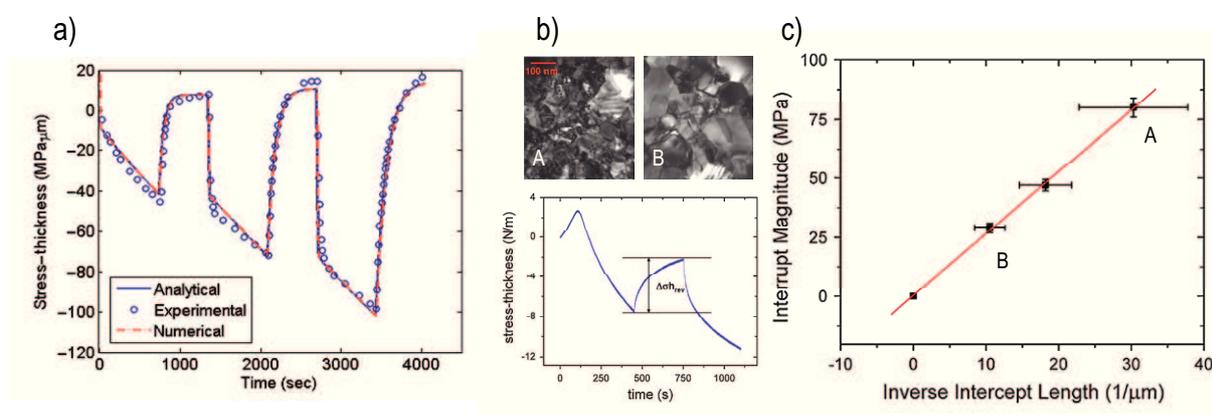


FIGURE 2.14 – a) Comparaison des évolutions de la force par unité de longueur prédites par le modèle et mesurées lors de trois séquences dépôt/interruption sur des films de Sn électrodéposés (Bhandakkar *et al.* 2010), b) évolution de la force par unité de longueur lors de la croissance par évaporation de films de Au de tailles latérales différentes (voir insert A et B), c) évolution de la variation réversible de contrainte $\Delta\sigma_{rev}$ lors d'un arrêt de croissance en fonction de l'inverse de la taille des grains (Leib *et al.*, 2009).

Enfin, le modèle de Chason *et al.* est le seul pour lequel la taille des grains peut avoir une importance sur l'évolution de contrainte. Une étude comparative portant sur des films de Pd déposés sur du Pt polycristallin ou monocristallin (Ramaswamy, 2000) a montré que les joints de grain jouaient un rôle majeur sur le développement d'une contrainte compressive dans le stade III. Les résultats obtenus par Koch *et al.* (2005) sur des films de Fe montrent, au contraire, que la taille de grains n'influe pas ou peu sur la contrainte stationnaire. Une étude récente (Leib *et al.*, 2009) apporte cependant de fortes preuves en faveur du modèle de Chason *et al.* : en faisant varier la taille latérale des grains d'un film de Au (épaisseur totale fixée à 50 nm) ayant subi différentes histoires thermiques, ces auteurs ont montré que la variation réversible de la contrainte lors d'un arrêt de croissance était inversement proportionnelle à la taille latérale des grains (Fig. 2.14-b et c), et qu'aucune variation n'était observée pour une taille de grain infinie correspondant à un film homoépitaxial de Au. Dans le cas de films nanocristallisés de C diamant, il a été démontré que la présence d'atomes d'hydrogène dans les joints de grain augmente les distances C-C et favorise l'incorporation d'atomes supplémentaires, ce qui induit une contrainte de compression (Qi *et al.*, 2009). Les effets chimiques peuvent également influencer ce mécanisme, comme reporté très récemment par Fu *et al.* (2010) lors de la croissance par pulvérisation magnétron d'alliages Fe-Pt ordonnés selon la phase L1₀.

Effet de capillarité (surface stress) – Modèles de Abermann (1979) et Cammarata (2000)

Le modèle proposé par Abermann *et al.* (1979) et formalisé plus tard par Cammarata *et al.* (2000) est basé sur l'existence d'une contrainte de surface ou « surface stress », f , qui dans le cas d'un îlot de faible dimension entraîne une contraction du paramètre de maille (pour une surface métallique libre, f est généralement positif et de l'ordre de 1 N/m). D'un point de vue thermodynamique, la contrainte de surface f est reliée au travail réversible W qu'il faut exercer pour déformer élastiquement une surface d'aire A de $d\varepsilon$, à savoir $dW = A f d\varepsilon$. Cette grandeur diffère donc du travail de création d'une surface plane d'aire dA , $dW = \gamma dA$, où γ représente l'énergie de surface. La relation de Shuttleworth appliqué à un solide isotrope s'écrit $f = \gamma + \frac{d\gamma}{d\varepsilon}$, relation qui dans le cas d'un liquide conduit à l'égalité des deux grandeurs f et γ (Müller et Saul, 2004). Dans le cas d'un cristal, l'existence d'une contrainte de surface (qui peut être vue comme la grandeur d'excès de la contrainte de volume) provient du fait que les liaisons entre atomes de surface diffèrent de celles entre atomes de volume. En d'autres termes, on peut concevoir que le solide en volume exerce une contrainte sur les atomes de surface de manière à garder leurs positions en registre avec le cristal sous-jacent.

Pour un cristal sphérique et de rayon r , l'équilibre des forces de surface et de volume conduit à la suppression de Laplace $\Delta P = P_s - P_v = 2f/r$, où P_s et P_v sont la pression régnant à l'intérieur de la sphère solide et de la phase vapeur environnante, respectivement. De la même manière, pour un disque d'épaisseur h , la contrainte de surface agissant sur les deux surfaces de base (dessus et dessous) conduit à une pression radiale de $2f/h$, si l'on suppose $r \gg h$. Dans le cas où $f > 0$, on obtiendra donc une contraction des distances à l'intérieur du disque (la déformation élastique s'écrit $\varepsilon = -2f/(M.h)$, où M est le module biaxial du disque). Tant que ce disque est libre de se déformer librement, les contraintes à l'intérieur du disque sont compensées par les contraintes de surface et le disque reste à l'équilibre mécanique.

Dans le cas d'un îlot de forme cylindrique (de rayon initial r_0 et d'épaisseur h_0) reposant sur un substrat infiniment épais, dès lors que cet îlot devient *rigidement attaché* sur le substrat, son grossissement vers une valeur $r > r_0$ et $h > h_0$ va engendrer une contrainte biaxiale du fait que son paramètre de maille est désormais fixé. L'expression de cette contrainte est donnée par (Cammarata *et al.*, 2000) :

$$\sigma_{capil} = (f_1 + f_2) \left(\frac{1}{h} - \frac{1}{h_0} \right) + \beta f_3 \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right) \quad (2.12)$$

où f_1 est la contrainte de surface associée à la surface libre, f_2 la contrainte d'interface îlot/substrat, f_3 la contrainte de surface associée à la surface latérale du cylindre (Fig. 2.15) et $\beta = (1 - 3\nu)/(1 - \nu)$ un nombre sans dimension, fonction des constantes élastiques du film. La valeur de β est < 0 pour les métaux CFC, ce qui signifie que les termes reliés à l'effet de taille de grain (r) et à l'épaisseur (h) ont des répercussions opposées sur la contrainte ainsi générée.

Cette contrainte biaxiale va entraîner une courbure du substrat pour toutes valeurs $(h, r) > (h_0, r_0)$. Si l'on suppose f_1, f_2 et $f_3 > 0$, alors la contrainte biaxiale sera compressive et augmentera d'autant plus que l'épaisseur déposée augmente. Dans le cas où $r \gg h$ (film), la valeur asymptotique de la contrainte de compression serait

donnée par $\sigma_{capil}^{max} = -\frac{(f_1 + f_2)}{h_0}$. La valeur de h_0 correspond à l'épaisseur critique à partir de laquelle les îlots deviennent solidaires du substrat, *i.e.*, qu'il n'y a plus de cisaillement possible à l'interface îlot/substrat ; elle dépend donc du type d'interaction îlot-substrat. Dans le cas de faibles interactions (exemple, Ag sur verre), aucune variation de courbure n'est donc attendue en-dessous de h_0 , ce qui est confirmé par les observations expérimentales.

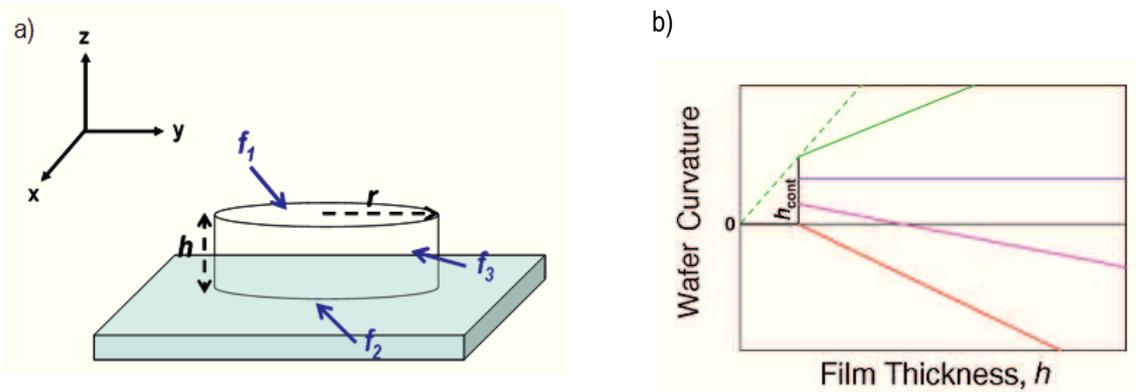


FIGURE 2.15 – a) Représentation schématique des contraintes de surface (f_1 et f_3) et d'interface (f_2) s'exerçant sur un îlot de forme cylindrique (h, r) ; b) Evolution de la courbure du substrat en fonction de l'épaisseur déposée

Ce modèle permet donc d'expliquer la présence d'une contrainte initiale compressive dans le stade de pré-coalescence. Une application numérique dans le cas de la croissance d'un film Au (111) sur un substrat amorphe d'alumine conduit à $\sigma_{capil}^{max} \approx -2$ GPa, en prenant $f_1 = 2$ N/m, $f_2 = 1$ N/m et $h_0 \sim 1,5$ nm. Cette valeur est en bon accord avec l'ordre de grandeur des variations de contraintes expérimentales. Au moment de la coalescence, la formation du joint de grain entraîne une variation de la contrainte de surface. En supposant que la coalescence intervient à $r = r_c$, alors le deuxième terme de l'éq. (2.12) devient $\beta(f_{gb}/2r_c - f_3/2r_0)$, où f_{gb} représente la contrainte d'interface associée au joint de grain. Cette contribution reste néanmoins inférieure à l'effet de tension induit par le mécanisme de zipping (Cf. Eq. 2.3). Le modèle de Cammarata *et al.* permet aussi de rendre compte du développement d'une contrainte compressive dans le stade de post-coalescence. D'après l'éq. 2.12, le terme dépendant de l'épaisseur augmente continument en amplitude lorsque h augmente. Durant la coalescence, cette contribution est masquée par l'apparition rapide d'une contrainte de tension. Suivant la valeur de la contrainte maximale σ_{max} atteinte à la coalescence ($h = h_c$), le graphe de la figure 2.15-b montre que la courbure du substrat peut évoluer vers un état compressif. La valeur limite, $\sigma_{max}^* = (f_1 + f_2)/h_c$, correspond à la courbe bleue ; en prenant $f_1 + f_2 = 3$ N/m et $h_c = 10$ nm, une valeur de 300 MPa est obtenue, de l'ordre de grandeur des contraintes de tension observée à la coalescence dans les métaux de forte mobilité. Koch *et al.* (2005) précisent que la persistance de ce mécanisme lorsque le film est continu implique une propagation de la déformation cristalline due à la suppression Laplace de grain à grain, *i.e.*, une croissance en homoépitaxie à l'échelle locale. Puisque la déformation de Laplace est faible, typiquement $\sim 0,1\%$, on peut concevoir qu'elle soit transmise sur de fortes épaisseurs.

Concept d'atomic peening (d'Heurle 1970)

Il est désormais bien établi que l'origine des contraintes de compression dans les films élaborés par condensation d'ions ou d'atomes énergétiques est intimement liée à la forte énergie des particules mises en jeu lors de la croissance et au phénomène de martèlement atomique ou « atomic peening » (D'Heurle, 1970). Nous avons vu dans le chapitre précédent dans le cas de la pulvérisation magnétron que les espèces arrivant au niveau du substrat sont les atomes pulvérisés, les neutres rétrodiffusées et éventuellement des ions extraits du plasma par l'application d'une tension de polarisation. Ces espèces ont une énergie suffisante pour s'insérer dans la couche de surface, voire pénétrer le film sur plusieurs distances interatomiques via des séquences de collisions. Le concept d'atomic peening traduit l'idée que, lors de la croissance du film, le bombardement par les particules énergétiques force certains atomes à s'insérer dans des volumes plus petits que le volume atomique du matériau considéré (Fig. 2.16-a), ce qui provoque une dilatation du système à l'échelle microscopique et engendre ainsi une contrainte de compression macroscopique dans le plan du film par effet de fixation par le substrat. Ainsi, suivant les transferts énergétiques mis en jeu, des défauts de type interstitiel peuvent être créés en volume, soit par implantation, soit via des séquences de remplacement, ou bien être incorporés au niveau des joints de grains. Les films peuvent contenir également une certaine quantité de gaz de pulvérisation piégé, dont la concentration augmente avec l'énergie et le rapport des masses M_2/M_1 (Kornelsen, 1964).

Plusieurs auteurs se sont penchés sur la question consistant à déterminer si l'origine des défauts créés était liée à un transfert d'énergie ou un transfert de moment (dépendant de la masse de l'ion). La modélisation de l'effet d'atomic peening est basée sur le concept des cascades linéaires de déplacement se produisant lors du phénomène de pulvérisation (Sigmund, 1969). Le premier modèle quantitatif a été proposé par Windischmann (1987). Ce modèle est basé sur trois hypothèses fondamentales : 1) les atomes sont déplacés de leur position d'équilibre suite à une série de collisions avec les particules incidentes (primaires) ou par effet de cascades (secondaires), ce qui génère une distorsion de volume du réseau, 2) pour des conditions de basse mobilité ($T_s/T_M < 0,25$), la diffusion en volume et la mobilité des défauts sont suffisamment faibles pour que la distorsion demeure, et 3) la déformation est proportionnelle à la fraction d'atomes déplacés de leur position d'équilibre, n/N , où n est le nombre d'atomes déplacés et N la densité atomique par unité de volume. L'expression de la contrainte s'écrit alors :

$$\sigma \propto \frac{E}{1-\nu} \frac{\phi \sqrt{E_b}}{N} \quad (2.13)$$

Ce modèle permet ainsi de relier le niveau de contrainte avec les caractéristiques du flux ϕ de particules énergétiques tout en tenant compte des propriétés physiques du matériau déposé (par l'intermédiaire de N). La dépendance en $(E_b)^{1/2}$ de la contrainte suggère que le mécanisme d'atomic peening est dû à un transfert de moment, ce qui a été vérifié expérimentalement par Hoffman et Gaertner (1980), Nix (1987) et Targove et Macleod (1988). Néanmoins, ce modèle a ses limites : en effet la théorie de la pulvérisation de Sigmund n'est plus valable pour des ions très légers, ni pour de très faibles énergies (< 100 eV). De plus il ne permet pas d'expliquer la réduction des contraintes de compression à plus forte énergie (Fig.2.16-b).

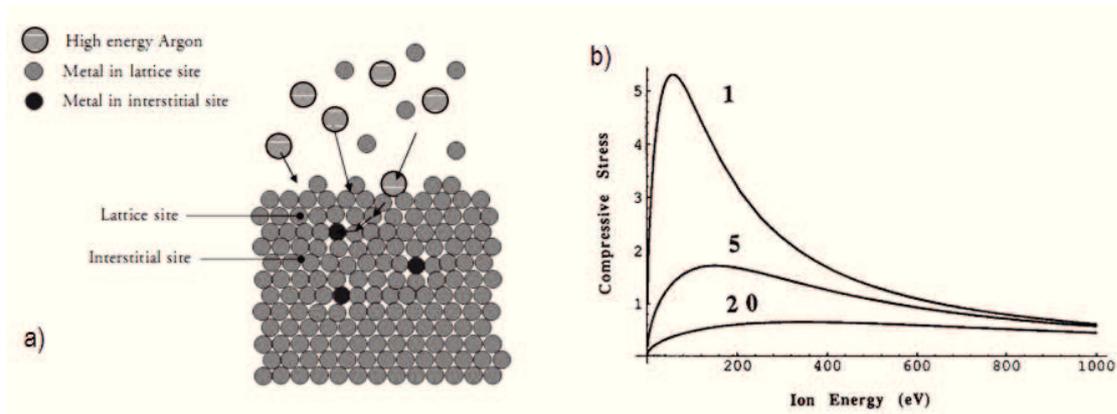


FIGURE 2.16 – a) Représentation schématique de l'effet d'atomic peening lors de la croissance d'un film mince impliquant des particules énergétiques (atomes pulvérisés, Ar rétrodiffusés), d'après Ramaswamy (2000), b) Evolution de la contrainte de compression en fonction de l'énergie des ions incidents, calculée d'après le modèle de Davis (1993) pour différentes valeurs du rapport $R/j=1$ à 20, où j est le flux d'ions.

Quelques années plus tard, Davis (1993) a proposé une amélioration du modèle de Windischmann en considérant la relaxation possible des contraintes de compression. Le modèle traduit une compétition entre formation de défauts par le processus d'atomic peening et une relaxation de ces défauts par un effet de pointe thermique opérant dans les cascades de collisions (Seitz et Koehler, 1956). Le résultat obtenu montre une dépendance de la contrainte de la forme :

$$\sigma \propto \frac{E}{1-\nu} \frac{(E_b)^{1/2}}{a + b(E_b)^{5/3}} \quad (14)$$

Ce modèle s'applique directement aux films dont la croissance s'effectue sous assistance par un faisceau d'ions d'énergie incidente E_b . Il prédit l'existence d'un maximum de la contrainte de compression pour une énergie donnée (fonction des caractéristiques de l'ion et du film) et une décroissance lente de la contrainte au-dessus de cette valeur (Fig. 2.16-b). D'autres modèles ont été proposés dans la littérature pour rendre compte des effets de relaxation des contraintes de compression dus à la contribution des espèces les plus énergétiques ($>0,5-1$ keV). Citons en particulier les travaux du groupe australien de David McKenzie dans des films de carbone ou de nitrure d'aluminium déposés par immersion plasma ou PIII (Bilek et McKenzie, 2006). Ces auteurs proposent que le volume affecté par le dépôt d'énergie varie comme $(E_b)^{2/3}$, ce qui est confirmé par des simulations atomistiques (Marks *et al.*, 2003). Ainsi lorsque l'énergie augmente, le volume affecté augmente mais aussi le temps de relaxation nécessaire pour dissiper l'énergie déposée, ce qui laisse le temps au système d'accéder à des configurations de plus basse énergie et ainsi de minimiser la contrainte.

En simulant l'influence de l'énergie des particules incidentes sur l'état de contrainte et la microstructure de films de carbone par DM, Zhang *et al.* (2003) ont proposé un modèle où le niveau de contrainte résulte de la compétition entre la création de paires de Frenkel et leur recombinaison. L'amplitude de la contrainte varie alors linéairement avec l'énergie incidente jusqu'à une énergie critique, au delà de laquelle elle diminue selon une loi en puissance. Ces résultats sont en très bon accord avec le modèle de Davis. D'autres études récentes, toujours par DM, ont été effectuées essentiellement afin de déterminer la nature exacte et la localisation des défauts créés lors du bombardement d'un film selon l'énergie des particules incidentes. Karetta et Urbassek (1992) ont étudié l'endommagement d'un film de cuivre provoqué par le bombardement d'atomes énergétiques (30 et 100 eV). Trois types de défauts ont été identifiés : lacunes, interstitiels et adatoms. Un schéma

relativement simple en a été donné : les défauts lacunaires sont créés uniquement près de la surface (~1 plan atomique) alors que les défauts interstitiels sont produits beaucoup plus en profondeur (de 3 à 13 plans atomiques, la valeur maximale étant ici fixée par le volume de simulation). Cette séparation spatiale résulte de la création d'interstitiels par des séquences de collisions de remplacement à longue distance. Aucun défaut interstitiel n'a été observé en surface, ceci étant a priori la conséquence d'une recombinaison avec les lacunes, mais, en revanche, il a été trouvé un grand nombre d'adatoms. Enfin, le nombre de paires de Frenkel créées apparaissait étroitement lié à l'énergie des particules incidentes. Ces observations ont été confirmées par d'autres simulations numériques, en particulier celle de Gilmore et Sprague (2002) durant le dépôt énergétique (5 à 80 eV) de Cu sur substrat Cu. La création de défauts interstitiels, par des séquences de collisions de remplacement, est observée pour des énergies égales ou supérieures à 20eV. Ces interstitiels se trouvent, soit sous forme de défauts isolés, soit rassemblés en amas. Les auteurs ont postulé que certains amas pouvaient être immobiles et empêcher ainsi d'autres défauts, initialement mobiles, de migrer vers la surface; les contraintes de compression résulteraient alors de la présence de ces défauts de nature interstitielle.

Cas des films déposés par pulvérisation

Une des caractéristiques communes observées par Thornton et Hoffman (1977, 1989) sur une large gamme de films minces déposés par pulvérisation est l'existence d'un changement du niveau de contrainte, qui évolue d'un état en tension vers un état en compression lorsque la tension de polarisation appliquée augmente ou la pression partielle du gaz de pulvérisation diminue. La figure 2.17 ci-dessous illustre ces effets dans le cas d'un film de Mo. La transition tension /compression dépend étroitement des conditions opératoires utilisées (pression, tension de polarisation, rapport de masse cible/gaz, distance et orientation cible/substrat, etc...) qui vont influencer deux grandeurs fondamentales que sont le flux ϕ et la distribution en énergie des particules bombardant le film (Cf. Chap. 1). Plus l'énergie déposée sera élevée, plus le nombre de défauts microstructuraux créés sera important et plus la contrainte sera compressive. Ainsi une augmentation de la tension de polarisation se traduit par une augmentation des contraintes de compression (Fig. 2.17-a). Lorsque la pression partielle du gaz résiduel augmente, alors la probabilité de collisions des particules augmente (Cf. Chap. 1). Ces dernières perdent donc leur énergie, ce qui contribue à diminuer les contraintes de compression. Il existe d'ailleurs une pression critique correspondant à la transition compression/tension (Fig. 2.17-b), dont la valeur dépend de la nature du gaz de pulvérisation (Fig. 2.17-c) mais aussi évidemment du type de matériau.

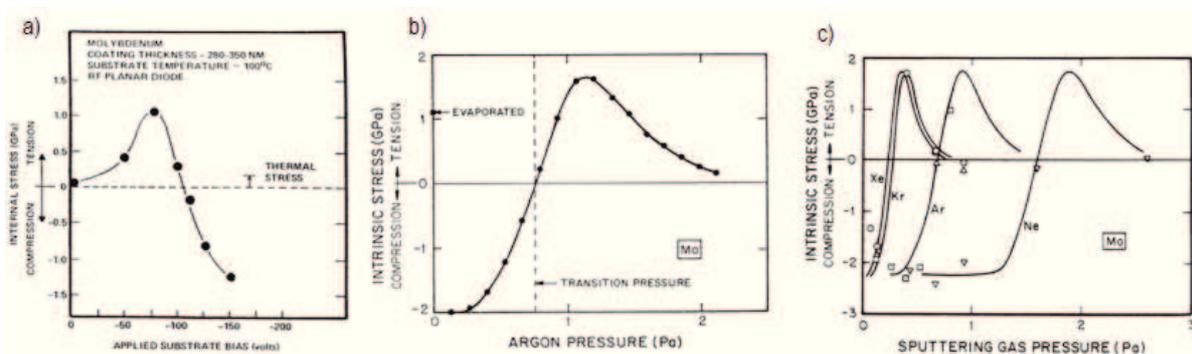


FIGURE 2.17 – Evolution de la contrainte intrinsèque dans des films de Mo élaborés par pulvérisation en fonction de la tension bias appliquée (a), de la pression partielle d'argon (b) et de la pression partielle de différents gaz – Xe, Kr, Ar et Ne – (c), d'après Windischmann (1992).

2.2.4 Contrainte et croissance par épitaxie

Il est également possible à partir d'un suivi *in-situ* et en temps réel de la courbure du substrat d'obtenir de précieuses informations sur les contraintes de cohérence, les changements structuraux et les mécanismes de relaxation prenant place lors de croissance en épitaxie. Le groupe de Koch fût l'un des premiers à aborder la question, en s'intéressant à la croissance épitaxiale de films de Ag et Cu déposés sur un monocristal de mica (001) à haute température (Koch *et al.*, 1991 ; Winau *et al.*, 1991). Par rapport à la croissance 3D de films de Ag polycristallins (Cf. Fig. 2.6-a), la force par unité de longueur présente une toute autre évolution, caractérisée par l'établissement d'une forte contrainte compressive qui atteint un maximum à ~ 60 nm (Fig. 2.18-a). On peut également noter que dans les tous premiers stades aucune variation de courbure n'est détectée, ce qui signifierait que les îlots de Ag ne sont soumis à aucune contrainte de cohérence (ils adoptent leur paramètre de maille d'équilibre). L'explication avancée par les auteurs est que lorsque les îlots vont coalescer la formation de parois de domaine entre îlots générerait une contrainte de compression, à l'inverse de la contrainte de tension induite lors de la création de joints de grain de faible désorientation dans les films polycristallins. Après la coalescence, une partie de cette contrainte compressive serait relaxée par l'introduction de dislocations de misfit (Matthews, 1962). Enfin, aucune relaxation significative n'est observée après interruption de croissance, ce qui marque là encore un comportement fort différent de celui observé dans les films polycristallins.

A l'inverse de la situation précédente, la croissance en épitaxie d'un métal A sur un substrat B se fait le plus souvent selon un mode Frank van der Merwe, en raison d'une forte interaction à l'interface A/B des réseaux cristallins. Le cas de Fe sur MgO (001) en est une bonne illustration (Wedler *et al.*, 2004). Une forte variation en tension de la courbure est observée en dessous de 2-3 nm, dont l'amplitude est en bon accord avec la contrainte de cohérence (+6,8 GPa) calculée à partir du désaccord paramétrique (3,5%). En couplant mesure de courbure en fonction de l'épaisseur déposée à des analyses structurales (LEED, RHEED, DRX) ou topologiques (STM, AFM) de surface, les mécanismes de relaxation des contraintes de cohérence peuvent être étudiés (Labat *et al.*, 1999 ; Wedler *et al.*, 2004 ; Sander *et al.*, 2009). Dans l'exemple précédent, la relaxation plastique du Fe observée au-delà de 2-3 nm est supérieure à l'épaisseur critique prédite par Matthews et Blakeslee (1974) pour l'introduction de dislocation de misfit, ce qui peut s'expliquer, dans le cas des métaux de structure CC, par la forte barrière de potentiel associée au glissement des dislocations. La figure 2.18-b montre les variations de force par unité de longueur lors de la croissance de couches de Fe sur Ir(001) ainsi que les clichés de diffraction LEED pris à différentes épaisseurs (Sander *et al.*, 2009). Une évolution complexe de la force est observée : compression initiale ($h < 0,5$ ML) due au changement de surface stress, suivi d'une tension jusqu'à $h \sim 2$ ML, puis d'un brusque changement vers un régime en compression, qui relaxe au-delà d'une épaisseur de 10-11 ML. Le basculement T-C à $h = 2$ ML a été relié à la transition structurale CFC-CC du Fe, et les contraintes mesurées sont en bon accord avec une croissance pseudomorphe de Fe CFC ($\epsilon_m = +7,4\%$, à l'origine de la génération d'une contrainte de tension) puis de Fe CC ($\epsilon_m = -5,3\%$, à l'origine du développement d'une contrainte de compression) sur Ir (001) ; ϵ_m étant le désaccord paramétrique. La relaxation des contraintes de cohérence au-delà de 10ML est corrélée à l'apparition d'une intensité diffuse autour des taches de diffraction, qui s'interprète par la formation d'un réseau de dislocations de misfit.

La méthode de la courbure est aussi parfaitement adaptée à l'étude des systèmes multicouches, car elle offre la possibilité de remonter aux contributions des contraintes d'interface (Shull et Spaepen, 1996 ;

Ramaswamy *et al.*, 2004). Néanmoins, il convient d'être prudent dans les interprétations, surtout dans le cas de systèmes métalliques à fort désaccord de paramètre de maille, où d'autres mécanismes de relaxation peuvent opérer. Citons en particulier le cas de la croissance de Ni sur Au (Fig. 2.18-c), ou un mélange chimique interfacial a été mis en évidence (Labat *et al.*, 1999 ; Abadias *et al.*, 2001). L'influence d'une ségrégation de surface sur la mesure d'une contrainte de surface est discutée dans les papiers de Clemens *et al.* (2000) et Thomas *et al.* (2002).

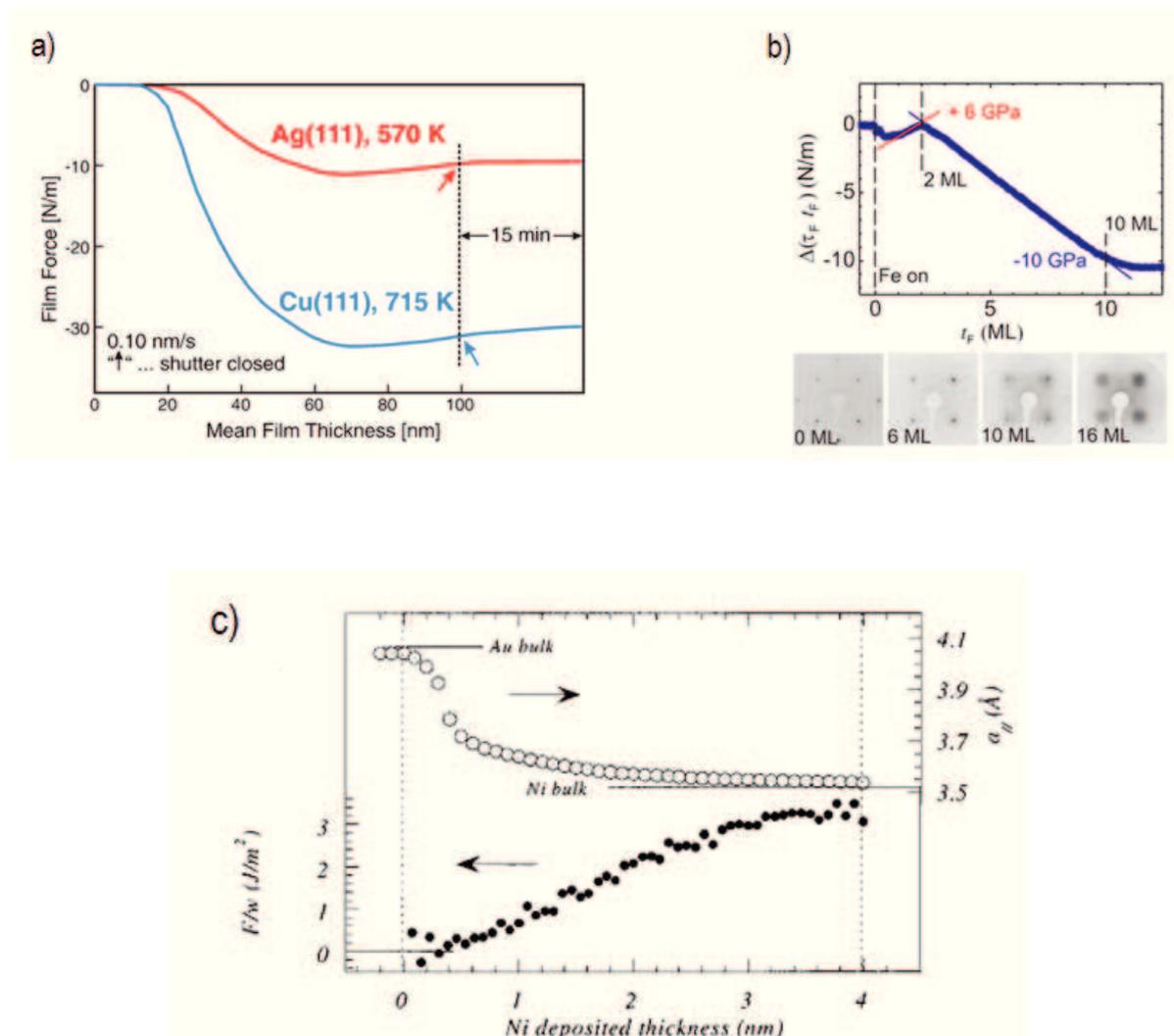


FIGURE 2.18 – a) Evolution de la force par unité de longueur lors de la croissance épitaxiale de Ag et Cu sur mica (001), d'après Wedler *et al.* (2004), (b) Evolution de la force par unité de longueur lors de la croissance épitaxiale de Fe sur Ir (001) et clichés LEED correspondants, d'après Sander *et al.* (2009) ; et (c) Evolution du paramètre de maille dans le plan et de la force par unité de longueur lors de la croissance de Ni sur Au(111), d'après Labat *et al.* (1999).

Chapitre 3

Comment mesurer la contrainte dans des films minces ?

3.1 Introduction

Pour comprendre et contrôler les contraintes résiduelles qui s'exercent dans un film mince, le premier pas est de les quantifier et de suivre leur évolution au cours de la croissance. Différentes approches permettent d'estimer l'amplitude des contraintes résiduelles dans les films minces.

La première approche consiste à mesurer la contrainte intrinsèque dans un film par la mesure de la courbure du substrat (profilométrie mécanique, mesure de la capacité, interférométrie, ...). Dans la première partie de ce chapitre nous nous attacherons à mesurer la courbure du substrat à partir de la réflexion de faisceaux lumineux à la surface de l'échantillon. Cette technique optique rapide et précise est adaptable à de nombreux environnements expérimentaux (CVD, implantation,...) rendant possible les mesures *in-situ* à la croissance et en temps réel. Elle s'applique aussi bien aux films cristallins qu'aux milieux très désordonnés.

Une seconde approche, la plus communément utilisée, est basée sur la mesure des déformations élastiques dans le film mince cristallin, elle sera présentée dans la seconde partie de ce chapitre. La méthode consiste à mesurer les paramètres de maille à l'aide des techniques de diffraction X pour différentes familles de plans inter-réticulaires orientés selon différentes directions relativement aux plans de croissance. De l'analyse des déformations du réseau cristallin, et en utilisant les constantes élastiques appropriées et la loi de Hooke, il est possible de déduire les contraintes résiduelles du film. Les contraintes ainsi mesurées sont des contraintes de volume et spécifiques à la phase cristalline sondée.

3.2 Une mesure directe des contraintes résiduelles dans un film mince supporté : la méthode de la courbure du substrat

3.2.1 Présentation générale

Lorsqu'un film est rigidement attaché à un substrat mince, c'est à dire lorsque l'on a une bonne adhésion du film au substrat, les contraintes biaxiales s'exerçant dans le film conduisent le substrat à se courber élastiquement. La courbure du substrat résulte par conséquent d'une distribution du moment de flexion non nulle, associé à la présence d'une force par unité de longueur F/w s'exerçant dans le film. Parce que le film est étroitement lié au substrat, il est contraint par les dimensions latérales du substrat qui lui sont imposées, ce qui entraîne le développement de contraintes internes sur toute l'épaisseur de film déposé. Il ne s'agit donc pas d'une force appliquée de l'extérieur, mais d'une force correspondant à la somme des contraintes induites dans le film. Dans le cas d'un film libre, l'équilibre des forces conduit à $F/w=0$ et la contrainte moyenne dans le film sera par conséquent nulle.

On comprend ainsi que la courbure du substrat reflète la contrainte induite dans le film. C'est le principe de la méthode de la mesure de la contrainte proposée par Stoney dès 1909.

La première partie de ce chapitre décrit le principe de la méthode de la courbure du substrat permettant de quantifier les contraintes qui s'appliquent dans les films minces et les multicouches supportés par un substrat. La relation liant contrainte moyenne dans le film et courbure du substrat est développée en considérant le substrat comme une fine plaque soumise à de petites déformations élastiques infinitésimales et en utilisant l'équilibre des forces et des moments de flexion du système composite film/substrat. Les différentes techniques de mesure de la courbure du substrat seront brièvement présentées. En particulier, la mesure *in-situ* de la courbure du substrat par la méthode optique multi-faisceaux, utilisée dans cette étude, sera décrite en détails : le montage expérimental, l'étalonnage et la résolution de cette instrumentation ainsi que le traitement des données seront discutés, les avantages que présente cette technique seront également soulignés.

3.2.2 Relation entre la contrainte dans un film mince supporté et la courbure du substrat

Flexion biaxiale d'une plaque mince et isotrope

En considérant le substrat comme une fine plaque isotrope, une relation entre la contrainte développée dans le film et la courbure du substrat peut être établie. Les hypothèses suivantes découlent de la théorie des plaques minces élastiques ou théorie de Love-Kirchhoff :

- l'épaisseur de l'ensemble film/substrat est très faible devant les dimensions latérales.
- l'épaisseur du film représente quelques pourcents de celle du substrat.
- le système film/substrat possède un plan moyen appelé plan neutre pour lequel il n'y a pas de déformation additionnelle lorsque le substrat se courbe.

- La contrainte σ_z dans la direction transversale est nulle. La plaque composite supporte uniquement des contraintes dans le plan.
- Les sections droites initialement normales au plan neutre, restent planes et normales à celui-ci. La déformation en cisaillement transverse est négligée.
- Les termes non linéaires du déplacement sont négligés : l'inertie de rotation est négligée, seul le déplacement transversal est considéré.

Dans un premier temps, nous introduirons la relation entre contrainte et déformation, et définirons le moment de flexion d'une fine plaque courbée. Puis, nous nous placerons dans le cas d'un film mince rigidement attaché au substrat, et nous verrons que la courbure du substrat induite est fonction de l'épaisseur et de la contrainte du film.

La flexion biaxiale d'une fine plaque isotrope sous l'application d'une distribution uniforme du moment de flexion est représentée sur la figure 3.1-a. Une section de la plaque dans le plan (yOz) est montrée sur la figure 3.1-b. La déformation étant nulle par définition dans le plan neutre et variant linéairement avec l'épaisseur h de la plaque, nous pouvons exprimer la déformation dans la direction y selon la relation :

$$\varepsilon_{yy}(z) = \frac{z}{R_0} \quad (3.1)$$

avec R_0 le rayon de courbure du plan neutre.

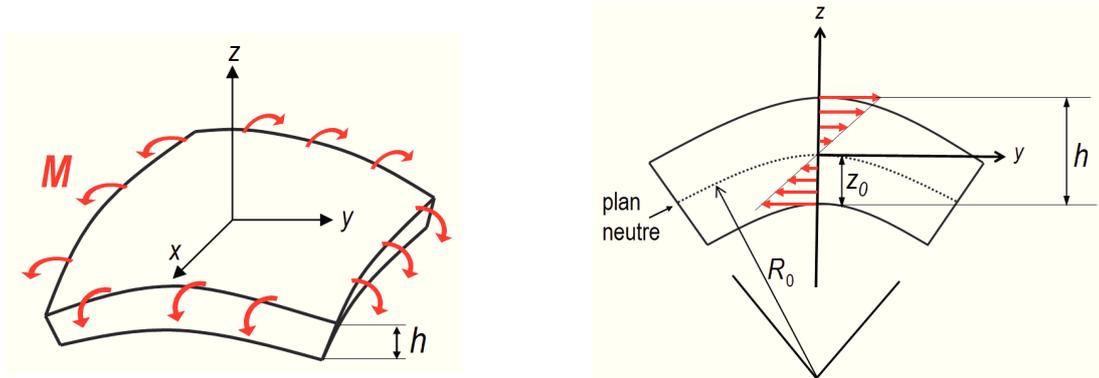


FIGURE 3.1 – Représentation de la flexion d'une fine plaque isotrope soumise à l'application d'une distribution uniforme du moment de flexion (a) ; Représentation schématique d'une section transverse de la fine plaque dans le plan (yOz) en (b). Les flèches indiquent les variations linéaires avec l'épaisseur h des déformations de part et d'autre du plan neutre ($z=z_0$) : en tension pour la partie supérieure de la plaque ($z > z_0$) et en compression pour la partie inférieure ($z < z_0$), en passant par une déformation nulle dans le plan neutre ($z=0$).

Pour une flexion equi-biaxiale, nous obtenons $\varepsilon_{xx}(z) = \varepsilon_{yy}(z) = \varepsilon(z)$. Dans un matériau supposé isotrope, la déformation dans le plan à une position z est liée aux contraintes de flexion selon la loi de Hooke :

$$\varepsilon(z) = \frac{1}{E} \sigma_{xx}(z) - \frac{\nu}{E} \sigma_{yy}(z) - \frac{\nu}{E} \sigma_{zz}(z) \quad (3.2)$$

avec E le module d'Young et ν le coefficient de Poisson. Due à la symétrie, $\sigma_{xx}(z) = \sigma_{yy}(z) = \sigma(z)$, en raison de la faible épaisseur de la plaque et parce qu'elle est libre dans la direction (Oz), $\sigma_{zz}(z) = 0$. La déformation dans un plan quelconque de la plaque fine s'écrit finalement :

$$\varepsilon(z) = \frac{1-\nu}{E} \sigma(z) \quad (3.3)$$

où la quantité $E/(1-\nu)$ représente le module biaxial M de la plaque fine.

En supposant que le plan neutre z soit situé à une valeur $z = z_0$, le moment de flexion B , par unité de longueur, appliqué à la plaque s'exprime selon :

$$B = \int_{-z_0}^{h-z_0} \sigma(z) \cdot z \cdot dz = M \int_{-z_0}^{h-z_0} \varepsilon(z) \cdot z \cdot dz \quad (3.4)$$

En substituant $\varepsilon(z)$ par son expression donnée par l'équation (3.1), on obtient :

$$B = M \int_{-z_0}^{h-z_0} \frac{z^2}{R_0} dz \quad (3.5)$$

Flexion biaxiale d'une plaque composite : approximation du film mince

Un film mince supporté par un substrat se trouve généralement dans un état contraint. La contrainte qui s'exerce dans le film mince en croissance sur un substrat résulte des dimensions latérales du substrat qui lui sont imposées. Un film libre de contrainte (auto-porté) et un substrat sont schématisés sur la figure 3.2-a, avec des épaisseurs respectives h_f et h_s , telles que $h_f \ll h_s$. Une force par unité de longueur, F/w , est appliquée en tension sur le film et l'étire de manière à ajuster les dimensions latérales du film à celles du substrat et s'écrit :

$$\frac{F}{w} = \int_0^{h_f} \sigma_f(z) \cdot dz = \bar{\sigma}_f \cdot h_f \quad (3.6)$$

où F/w est alors définie comme la "vraie" force qui s'exerce dans le film lorsque ce dernier s'attache rigidement sur une surface incompressible ou sur un substrat suffisamment épais pour que la déformation de ce dernier soit négligeable. $\sigma_f(z)$ est la contrainte à une distance z et $\bar{\sigma}$ est la contrainte moyenne qui s'exerce dans le film d'épaisseur h_f . Lorsque le film est rigidement attaché au substrat, on conçoit alors que si l'on veut maintenir le système composite film/substrat dans un état de courbure nulle, il faudrait appliquer dans le plan du film une force compressive s'opposant à F/w (Fig. 3.2-b).

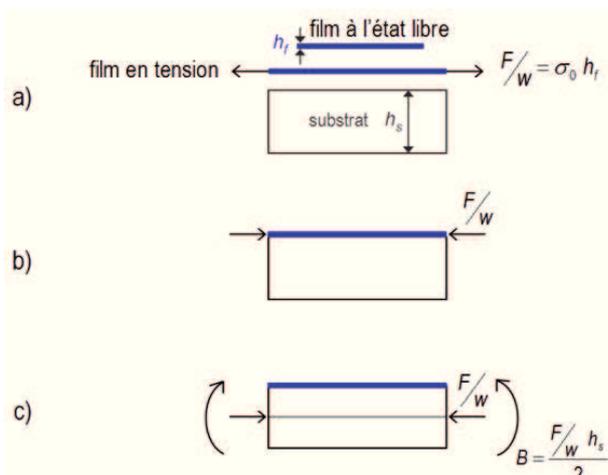


FIGURE 3.2 – Représentation schématique de la force F/w et du moment de flexion B appliqués au substrat lors de la croissance d'un film mince en **tension** sur le substrat.

Si l'ensemble film/substrat est maintenant libre de se courber, le système minimise son énergie en se fléchissant. Ces deux effets sont représentés sur la figure 3.2-c qui est un schéma mécanique équivalent de la figure 3.2-b. La force $F = -F/w$ qui s'exerçait dans le plan du film (Fig 3.2-b) est remplacée par une force F agissant dans le plan neutre du système composite et donnant lieu à un moment de flexion B égal mais de signe opposé à celui du film.

De cette discussion, nous retiendrons que la présence dans le film de contraintes en tension (valeurs conventionnellement positives) courbe l'ensemble film/substrat telle que la surface du film soit concave, tandis que la présence de contraintes compressives (valeurs conventionnellement négatives) tend à fléchir l'ensemble film/substrat de telle façon que la surface du film se trouve convexe (Fig. 3.3)

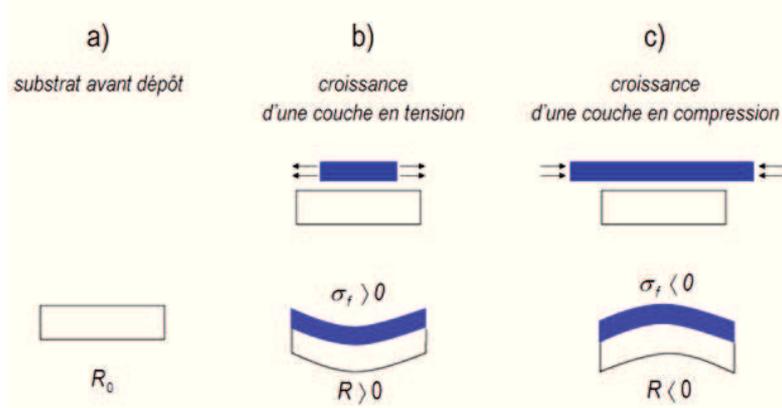


FIGURE 3.3 – Représentation schématique des déformations de l'ensemble film/substrat lors du dépôt d'une couche mince sous contraintes et conventions associées.

La courbure du système composite - Equation de Stoney

Nous avons montré que les contraintes dans un film mince supporté par un substrat flexible induisent une courbure κ du substrat. Usuellement l'épaisseur du film ne représente que quelques pourcents de celle du substrat générant de faibles déformations, purement biaxiales, dans le substrat ; il devient alors en retour possible de déterminer la contrainte dans le film σ_f par mesure de la courbure du substrat. Cette méthode avait été mise au point dès 1909 par Stoney. En posant les conditions d'équilibre mécanique du système, on peut établir la relation générale entre courbure et contrainte. Deux approches sont utilisées pour décrire l'équilibre mécanique, la première consiste à écrire l'équilibre des forces et des moments appliqués au système (Timoshenko *et al.*, 1926 ; Hoffman, 1976), la seconde caractérise l'équilibre par une minimisation de l'énergie totale (Flinn *et al.*, 1987 ; Marcus, 1996).

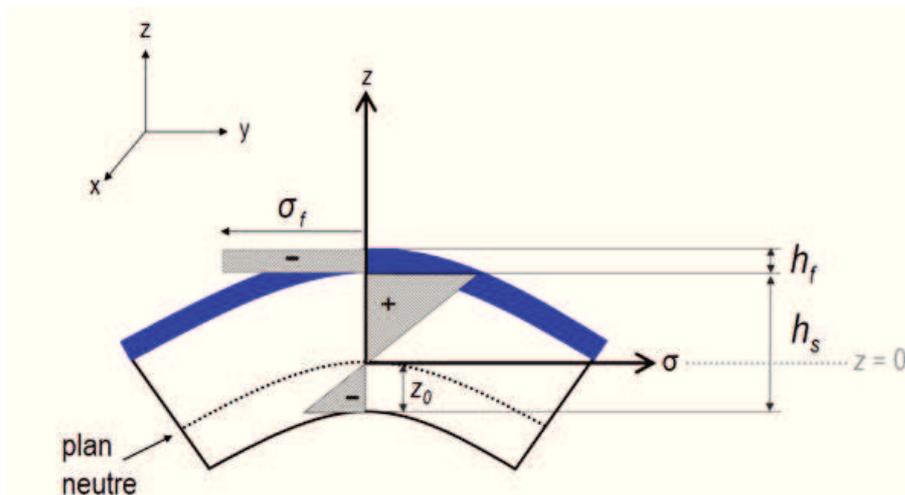


FIGURE 3.4 – Représentation schématique de la flexion de l'ensemble film/substrat induite par la contrainte compressive $\bar{\sigma}_f$. Le gradient des contraintes au sein du substrat est directement lié simultanément à l'équilibre des forces et à l'équilibre des moments.

Dans le cas où le film possède, à l'état libre, des dimensions latérales plus grandes que celles du substrat, une force en compression par unité de longueur

$$\frac{F}{w} = \bar{\sigma}_f h_f \quad (3.7)$$

est appliquée sur le film d'épaisseur h_f , lui permettant d'adopter les dimensions latérales du substrat. Dans le cas où la contrainte varie avec l'épaisseur du film, F/w ne correspond pas au produit de la contrainte par l'épaisseur du film mais au produit de la contrainte intégrée sur toute l'épaisseur du film par h_f .

Le système est soumis à l'équilibre des forces et des moments de flexion. La courbure du substrat est induite par un moment de flexion hors équilibre. Le film soumis à une force compressive entraîne le substrat à se courber de telle sorte que la partie du substrat (Fig. 3.4) adjacente au film s'étire tandis que l'autre partie plus éloignée du film mince se contracte. La déformation s'écrit :

$$\varepsilon = \frac{z}{R} \quad (3.8)$$

avec R le rayon de courbure du substrat.

Puisque l'ensemble film/substrat est un système isolé, libre dans la direction (Oz), il n'y a pas de contraintes selon cette dernière, $\sigma_{zz}(z) = 0$. Dans l'hypothèse de matériaux élastiquement isotropes dans le plan, présentant des contraintes résiduelles biaxiales et isotropes, nous avons vu (éq. 3.2 et 3.3) que la contrainte induite par la courbure du substrat peut s'écrire selon la loi de Hooke :

$$\sigma(z) = M \cdot \varepsilon(z) = M \frac{z}{R} \quad (3.9)$$

Pour atteindre l'équilibre mécanique, l'ensemble composite film/substrat doit satisfaire deux conditions d'équilibre : pour tout axe appartenant à n'importe quel plan (xOy) du système film/substrat, *i*) la somme des forces longitudinales appliquées est nulle, autrement dit les forces internes en tension sont égales aux forces internes compressives ; *ii*) le moment de flexion du substrat doit être également nul. En prenant l'origine des z sur le plan neutre au sein duquel la déformation reste nulle lors du fléchissement du substrat et en notant $-z_0$ l'ordonnée de la surface non revêtue du substrat, ces conditions s'écrivent :

$$\sum \vec{f} = 0 \quad \int_{-z_0}^{h_s - z_0} -M_s \frac{z}{R_0} dz + \int_{h_s - z_0}^{h_s + h_f - z_0} -M_f \frac{z}{R_0} dz + \bar{\sigma}_f h_f = 0 \quad (3.10)$$

$$\sum \vec{B} = 0 \quad \int_{-z_0}^{h_s - z_0} -M_s \frac{z^2}{R_0} dz + \int_{h_s - z_0}^{h_s + h_f - z_0} -M_f \frac{z^2}{R_0} dz + \bar{\sigma}_f h_f \left(h_s - z_0 + \frac{h_f}{2} \right) = 0 \quad (3.11)$$

Dans ces équations, les indices f et s sont reliés au film et au substrat, respectivement, et la quantité $\bar{\sigma}_f h_f$ représente en fait la force résultante par unité de longueur F/w s'exerçant sur le film. La résolution de ce système d'équations nous permet de déterminer la courbure $\kappa = 1/R_0$ du substrat et la position du plan neutre :

$$\kappa \equiv \frac{1}{R_0} = \frac{6M_s h_s \sigma_0 (h_f^2 + h_f h_s)}{h_f^4 M_f^2 + 4h_f^3 h_s M_f M_s + 6h_f^2 h_s^2 M_f M_s + 4h_f h_s^3 M_f M_s + h_f^4 M_s^2} \quad (3.12)$$

$$z_0 = \frac{h_s^2 M_s (3h_f + 2h_s) - h_f^3 M_f}{6h_s M_s (h_f + h_s)} \quad (3.13)$$

En posant maintenant $\delta = h_f/h_s$ et $\eta = M_f/M_s$ dans les expressions de κ et z_0 , nous obtenons :

$$\kappa = \frac{6\bar{\sigma}_f h_f}{M_s h_s^2} \frac{1 + \delta}{1 + 4\eta\delta + 6\eta\delta^2 + 4\eta\delta^3 + \eta^2\delta^4} \quad (3.14)$$

$$z_0 = \frac{h_s}{6} \frac{(2 + 3\delta - \eta\delta^2)}{1 + \delta} \quad (3.15)$$

A l'ordre zéro, c'est-à-dire dans la limite des films minces ($\delta \approx 0$), on retrouve la fameuse formule établie par Stoney en 1909 :

$$\kappa_{Stoney} \approx \frac{6\bar{\sigma}_f h_f}{M_s h_s^2} \quad (3.16)$$

et la distance du plan neutre à :

$$z_0 \approx \frac{h_s}{3} \quad (3.17)$$

L'approximation des films minces $\delta \approx 0$ reste valable pour de très faibles déformations du substrat (termes d'ordre supérieur ou égal à 1 négligeables). Il est important de souligner qu'il n'est alors pas nécessaire de connaître le module du film pour déterminer son état de contrainte.

En développant jusqu'à l'ordre 2, κ s'écrit :

$$\kappa \approx \kappa_{Stoney} \{1 + (1 - 4\eta)\delta\} - 10\eta\delta^2 \quad (3.18)$$

Si le substrat présente une courbure initiale κ_i , notons que κ devra être remplacée dans les équations (3.16) et (3.18) par $\Delta\kappa = \kappa - \kappa_i$, le changement de courbure du substrat.

Ordres de grandeur

Equation de Stoney – Application et limites

L'estimation de la courbure par l'équation de Stoney nécessite le choix d'un substrat. Dans tout ce travail nous avons pris du silicium monocristallin orienté (001). Le module biaxial M_s s'exprime alors en fonction des constantes de souplesse du référentiel cristallographique, $s_{11} = 7,67 \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$; $s_{12} = 2,14 \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ (McSkimin et Andreach, 1964) :

$$M_s^{Si(001)} = \frac{1}{s_{11} + s_{12}} \approx 180,3 \text{ GPa}$$

Ainsi, si nous considérons un film soumis à une contrainte moyenne $\bar{\sigma}_f = 1 \text{ GPa}$, le substrat Si(001) d'épaisseur $h_s = 100 \mu\text{m}$ se courbera avec un rayon R_0 qui évoluera de l'infini à une valeur de 2 m lorsque h_f atteint 150 nm. Notons cependant que les études sur ces substrats fins ont souvent été limitées à des épaisseurs de films de quelques dizaines de nanomètres, si nous prenons $h_f = 50 \text{ nm}$, alors $R_0 = 6 \text{ m}$.

Pour un substrat d'épaisseur $h_s = 200 \mu\text{m}$, les valeurs de R_0 reportées ci-dessus sont multipliées par un facteur 4 ; un suivi jusqu'à $h_f = 300 \text{ nm}$ va entraîner un rayon de courbure $R_0 = 4 \text{ m}$. Nous retiendrons donc que, dans nos conditions les plus sévères, R_0 atteint quelques mètres et que, lors du suivi des tous premiers stades de la croissance, R_0 est de l'ordre de la dizaine de mètres et souvent même au-dessus.

Lorsque l'épaisseur du film devient une fraction appréciable de l'épaisseur de l'ensemble film/substrat, les contraintes générées dans le substrat deviennent significatives et peuvent induire dans le film des contraintes non négligeables (deuxième terme de l'équation (3.10)). L'équation de Stoney (eq. 3.16) qui néglige en fait ces effets n'est plus appropriée à la détermination des contraintes dans le film mince et il devient nécessaire d'inclure les termes d'ordre 1. Examinons l'erreur commise si nous les négligeons, elle s'écrit :

$$\frac{\kappa}{\kappa_{\text{Stoney}}} - 1 = \delta(1 - 4\eta) \quad (3.19)$$

La figure 3.5 montre l'évolution de cette erreur en fonction du rapport des épaisseurs, $\delta = h_f/h_s$, pour différents rapports des modules $\eta = M_f/M_s$.

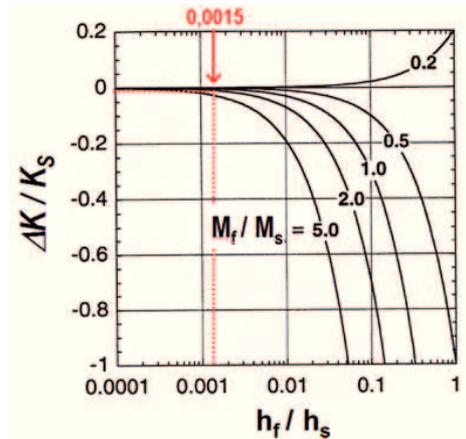


FIGURE 3.5 – Estimation de l'erreur sur les mesures de la courbure du substrat issues de l'équation de Stoney (ordre 0) par rapport à l'équation d'ordre 1, en fonction du rapport h_f/h_s , et pour différentes valeurs du rapport M_f/M_s .

Il est également intéressant d'estimer l'erreur relative maximale associée à l'utilisation de cette équation. Prenons référence à des films minces de Mo déposés sur des substrats Si(001), $h_f < 150\text{nm}$ pour $h_s = 100\mu\text{m}$ et $h_f < 300\text{nm}$ pour $h_s = 200\mu\text{m}$. La valeur maximale de δ atteinte est la même pour ces deux types de substrat et égale à $1,5 \cdot 10^{-3}$, $\eta = \frac{M_f}{M_s} = \frac{414}{180,3} = 2,3$; ce qui nous donne :

$$\frac{\Delta\kappa}{\kappa_{\text{Stoney}}} \approx -1,2 \% \quad (3.20)$$

L'erreur commise sera donc toujours inférieure à cette valeur maximale. L'application de l'équation de Stoney surestime donc légèrement la courbure et ainsi l'amplitude de la contrainte engendrée dans le film.

Contrainte induite dans le substrat

On peut évidemment se demander, dans de telles situations extrêmes de nos études, quelles sont alors les valeurs maximales des contraintes induites dans le substrat. Reportons nous pour cela à l'équation (3.10) donnant l'équilibre des forces. Le premier terme est relatif au substrat et fait bien apparaître la variation de la déformation et donc de la contrainte avec z , celle-ci sera maximale à la distance z la plus éloignée de la ligne neutre, soit en se référant à la position de celle-ci (Cf. Eq. 3.15), pour $z = 2h_s/3$, on en déduit :

$$\sigma_s^{\text{max}} = -M_s \frac{z_s^{\text{max}}}{R_0} = -M_s \frac{2h_s}{3R_0} \xrightarrow{\text{Stoney}} = -M_s \frac{2h_s}{3} \frac{6\sigma_f h_f}{M_s h_s^2} = -4\sigma_f \frac{h_f}{h_s} \quad (3.21)$$

Par conséquent :

$$\sigma_s^{\max} \approx -4\sigma_f\delta \quad (3.22)$$

On obtient ainsi, dans la limite $\delta = 1,5 \cdot 10^{-3}$, $\sigma_s^{\max} / \sigma_f \approx -4\delta \equiv -0,6 \cdot 10^{-2}$, soit pour un film soumis à une contrainte moyenne de -1 GPa, une valeur $\sigma_s^{\max} \approx 6$ MPa, valeur bien inférieure à la limite d'élasticité des matériaux utilisés comme substrat.

Contrainte induite dans le film

Examinons à présent l'influence de la flexion du substrat sur l'état de contrainte du film. Reportons-nous à nouveau à l'équation (3.10). La force induite dans le film par la flexion du substrat est donnée par le second terme de cette équation. La contrainte induite est fonction de l'épaisseur du film ($h_f \ll h_s$), elle s'exprime par :

$$\sigma_f^{\text{induite}}(h = h_f / 2) = -M_f \frac{2/3h_s + h_f / 2}{R_0} \xrightarrow{\text{Stoney}} \approx -M_f \frac{2h_s}{3} \frac{6\sigma_f h_f}{M_s h_s^2} = -4 \frac{M_f}{M_s} \left(\frac{h_f}{h_s} \right) \sigma_f \quad (3.23)$$

soit :

$$\frac{\Delta\sigma_f}{\sigma_f} = -4\eta\delta \quad (3.24)$$

En considérant la valeur limite atteinte dans nos expériences, $\delta = 1,5 \cdot 10^{-3}$, et pour $\eta = 2,3$, on obtient une variation relative maximale de la contrainte, $\Delta\sigma_f / \sigma_f = -1,4$ %. La flexion du substrat s'oppose par conséquent à la contrainte prenant naissance dans le film, cet effet est cependant très léger. On peut comprendre que lors de la croissance de multicouches, le développement d'une contrainte dans une couche A, par exemple $\sigma_A = -2$ GPa, va induire dans la couche B enterrée de même épaisseur (par exemple 10 nm) une contrainte de signe opposée et d'amplitude, $\sigma_B \sim 2$ MPa, cette faible contrainte induite se cumulera cependant lors de la croissance ultérieure de multicouches.

Courbure des plaques en régime de forte flexion

Finot *et al.* (1997) ont mis en évidence que l'écart sur la courbure vraie relativement à la valeur donnée par l'équation de Stoney augmente tout d'abord progressivement avec la flexion de la plaque, il se produit, dans un régime de très forte flexion, un changement brutal de forme de la plaque ; cette instabilité fait basculer la plaque initialement en calotte sphérique vers une forme « tuilée ». Il en résulte une anisotropie de la courbure quelles que soient les directions orthogonales du plan. Cette bifurcation est observée lorsque la flèche b (fonction de la dimension d de la plaque) devient de l'ordre de l'épaisseur du substrat, plus précisément lorsque le rapport b/h_s dépasse une valeur critique (Cf. cours de O. Thomas, 2003) :

$$\frac{b}{h_s} = \frac{3}{4} \frac{F/w}{M_s} \frac{d^2}{h_s^3} = \frac{3}{4M_s} A \geq \frac{3}{4M_s} A_c, \quad \text{avec } A_c = 680 \text{ GPa pour Si (001)} \quad (3.25)$$

Pour $h_s = 100 \mu\text{m}$, $d = 1 \text{ cm}$ et $F_{\max}/w = \sigma_f h_f = 150 \text{ N/m}$, nous obtenons $A/A_c = 2,2 \cdot 10^{-2}$, nous sommes donc très loin de ce régime. Nous avons cependant constaté, pour de fortes valeurs de la contrainte et plus particulièrement lorsque se produisait une inversion du signe de la courbure, une anisotropie des mesures de la courbure selon les deux axes orthogonaux de notre plaque. Ce phénomène n'est jamais observé avec une rotation du porte-substrat, ce qui suggère que la présence de gradients (épaisseur, composition et donc contrainte) dans le film déplace en quelque sorte la bifurcation dans un régime de plus faible courbure.

En résumé, dans l'approximation des films minces (Stoney), il est donc possible :

- de déterminer avec une bonne précision la force induite dans le film F/w à partir d'une mesure de la courbure κ en se référant à l'équation de Stoney, indépendamment des propriétés élastiques du film ; en effet, la contrainte du film n'est pas significativement modifiée par la flexion du substrat ;
- d'en déduire la contrainte moyenne dans le film σ_f si l'épaisseur h_f est connue; les contraintes induites dans le substrat étant très faibles, bien en dessous de la limite élastique d'un substrat de Si, et par conséquent, ne perturbent pas la mesure.

3.2.3 Evolution des contraintes durant la croissance d'un film mince

Suivi *in-situ* et en temps réel de la force intrinsèque

L'équation de Stoney (Eq. 3.16) montre que la courbure du substrat κ est proportionnelle à la force intrinsèque F/w qui s'exerce dans le film mince par unité de longueur, autrement dit proportionnelle au produit de la contrainte moyenne du film $\overline{\sigma}_f$ par son épaisseur h_f .

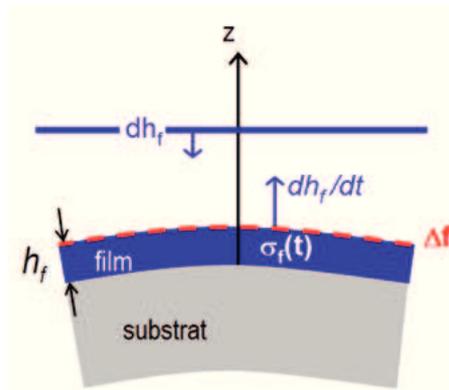


FIGURE 3.6 – Représentation schématique des contributions au changement de la courbure du substrat : croissance, évolution de la surface, effets de relaxation dans les couches de film enterrées.

La force intrinsèque par unité de longueur dans un film mince peut s'exprimer :

$$\frac{F(t)}{w} = \overline{\sigma}_f h_f = \int_0^{h_f(t)} \sigma_f(z,t) dz + \Delta f \quad (3.26)$$

et $\Delta f = f_f + f_{\text{interface}} - f_s$ exprime les variations des contraintes de surfaces et d'interface. Lors de la croissance d'un film mince sur un substrat, les mesures en temps réel nous permettent de suivre la variation de la force intrinsèque au cours du temps :

$$\frac{d(F(t)/w)}{dt} = \sigma_i(h_f(t),t) \frac{dh_f}{dt} + \int_0^{h_f} \frac{d\sigma_i(z,t)}{dt} dz + \frac{d(\Delta f)}{dt} \quad (3.27)$$

Le premier terme dans le membre de droite représente la contribution liée à la contrainte instantanée ou contrainte incrémentale $\sigma_i(h_f(t),t)$ induite lors de l'apport d'une couche élémentaire d'épaisseur dh_f à une épaisseur donnée $h(t)$. Le second terme traduit une modification de la force dans les couches enterrées (à épaisseur donnée du film), provenant notamment d'effets de relaxation. Le troisième terme contient le

changement de la contrainte de surface (« *surface stress* ») lors de la création d'une nouvelle surface et interface (Cammarata, 1994 ; Spaepen, 1996 ; Ibach, 1997). Cette contribution n'induit certes pas de contrainte détectable en volume, elle s'établit cependant sur une longueur caractéristique ξ , fonction du mode de croissance (Müller et Thomas, 2000). Ce dernier terme peut également intervenir lors d'une évolution de la cristallographie de surface, de la morphologie ou de la chimie de surface en cours de croissance.

Les résultats des mesures de la courbure du substrat lors de la croissance du film mince seront présentés sous la forme d'un graphe donnant l'évolution de la force intrinsèque F/w en fonction de l'épaisseur du film h_f . A titre d'exemple, la figure 3.7 montre la croissance d'un film de molybdène sur une couche Ag(111).

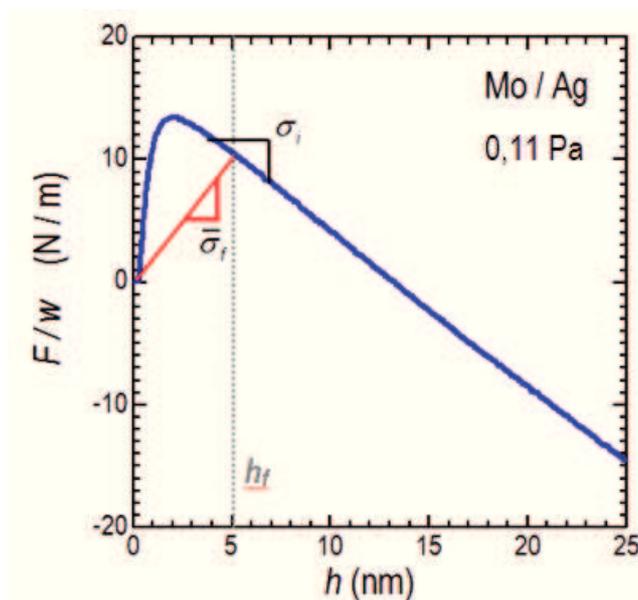


FIGURE 3.7 – Evolution de la force intrinsèque par unité de longueur F/w en fonction de l'épaisseur h d'un film de Mo, lors de la croissance sur une sous-couche Ag(111). $\bar{\sigma}_f$ et σ_i sont respectivement la contrainte moyenne et la contrainte instantanée pour une épaisseur de film h donnée.

L'évolution de la contrainte dans le film mince de Mo n'est clairement pas monotone avec l'épaisseur du film. On distingue deux régimes, un premier très abrupt corrélé à un changement de la contrainte de surface et/ou d'une contrainte de cohérence, puis un second caractérisé par le développement d'une contrainte stationnaire de compression, c'est-à-dire d'une contrainte en volume. Graphiquement, la contrainte moyenne $\bar{\sigma}_f$ et la contrainte instantanée, σ_i , peuvent être extraites pour n'importe quelle épaisseur de film. Dans cet exemple, la contrainte moyenne à l'épaisseur h est en tension tandis que la contrainte instantanée est en compression. La contrainte moyenne dans le film s'exprime en effet selon :

$$\bar{\sigma} = \frac{F(t)/w}{h_f} = \frac{1}{h_f} \int_0^{h_f(t)} \sigma_i(z,t) dz + \frac{\Delta f}{h_f} \quad (3.28)$$

La contrainte instantanée est obtenue à partir de la pente $d(F/w)/dh$ (Schull et Spaepen, 1996), elle correspond à la contribution à la contrainte d'une nouvelle couche incrémentale déposée à la surface du film et/ou à une éventuelle modification de la contrainte dans les couches enterrées. L'interprétation de son évolution n'est donc pas toujours directe si de tels effets de relaxation sont présents.

3.2.4 Techniques de mesures en temps réel de la courbure du substrat

Les techniques de mesure de la courbure du substrat sont de façon générale un bon compromis entre simplicité, robustesse, souplesse, sensibilité et adaptabilité avec l'environnement des divers procédés de dépôt. Les mesures en temps réel fournissent des informations uniques sur l'évolution de l'état de contrainte d'un film qui ne peuvent être obtenues de façon *ex-situ*. En pratique, il existe diverses approches expérimentales pour mesurer la courbure du substrat (profilométrie mécanique, mesure de capacité, interférométrie, diffraction de rayons X, ...). Nous ne relatons dans cette section que les techniques reposant sur le suivi de la déflexion d'un faisceau laser après réflexion à la surface du film.

Une technique répandue de la mesure de la courbure du substrat consiste à balayer la surface de l'échantillon par un simple faisceau laser. Considérons un substrat initialement plat, à la surface duquel vient se réfléchir un faisceau laser en incidence normale. La position du faisceau réfléchi est enregistrée sur un détecteur situé à une distance L de la surface de l'échantillon. En balayant linéairement la surface de l'échantillon, la position du faisceau laser se trouve translatée d'une distance D_0 et les faisceaux réfléchis vont se déplacer d'une distance identique D_0 dans le cas particulier d'un substrat plan (Fig. 3.8-a).

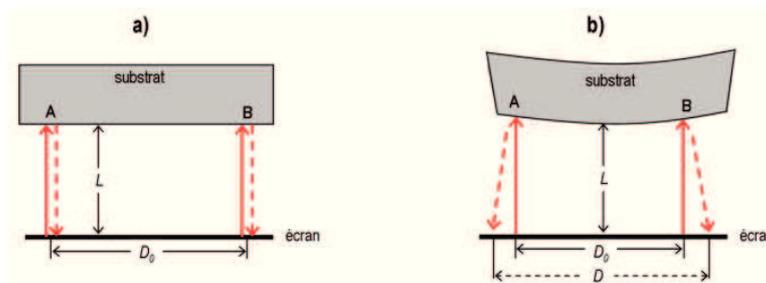


FIGURE 3.8 – Représentation schématique de la mesure locale de la courbure d'un substrat à partir de la déflexion d'un faisceau laser : a) le faisceau incident est translaté d'une distance D_0 le long de la surface d'un substrat plan, les faisceaux réfléchis associés se déplacent d'une distance identique ; b) même expérience sur un substrat courbé, $D \neq D_0$.

Considérons à présent un substrat courbe, la même expérience est répétée : le faisceau laser est toujours translaté d'une distance D_0 tandis que les faisceaux réfléchis à la surface de l'échantillon se déplacent sur le détecteur d'une distance D différente de la distance D_0 , en raison de la courbure du substrat. Le changement de courbure $\Delta\kappa$ est déduit de la relation $\Delta\kappa = \frac{1}{2L} \frac{D - D_0}{D_0}$. Cette relation est vérifiée tant que

$$D_0/L \ll 1 \text{ et } D_0 \cdot \Delta\kappa \ll 1.$$

Différentes approches expérimentales ont été développées pour réaliser de telles mesures de la courbure du substrat. La technique la plus simple conceptuellement est de déplacer latéralement l'ensemble laser et détecteur, ou bien de translater uniquement la position de l'échantillon (Pan et Blech, 1984). Toutefois un déplacement de l'échantillon au cours du dépôt n'est pas souhaité et les mouvements de translation ne permettent pas d'optimiser les mesures en temps réel lors de la croissance d'un film d'autant plus que dans le cas où la vitesse de balayage du faisceau laser est comparable à la vitesse de croissance du film mince, les mesures ne permettront pas de détecter les changements de courbure associés à une variation incrémentale de l'épaisseur du film.

Un autre montage d'optique géométrique permet de garder cette fois-ci les positions du laser et de l'échantillon fixes : le faisceau laser balaye la surface de l'échantillon après avoir été réfléchi sur un miroir rotatif placé dans le plan focal d'une lentille mince, elle-même étant située entre le miroir et le substrat (Flinn *et al.*, 1987). Le faisceau réfléchi sur la surface du film passe à travers la lentille mince et sa position est enregistrée sur un écran situé dans le plan focal de la lentille. Il s'agit d'une technique très sensible permettant de mesurer dans des conditions idéales des rayons de courbure pouvant atteindre 40 km. Ce montage a été installé avec succès sur des machines de dépôt et a permis de réaliser des mesures *in-situ* et en temps réel durant la croissance de films minces (Schull et Spaepen, 1996). L'inconvénient majeur de ce dispositif est qu'une fois installé dans un environnement vibrationnel tel une chambre de dépôt, la sensibilité de la technique est considérablement réduite à la détermination de rayons de courbure inférieurs au kilomètre (Volkert, 1991 ; Schull and Spaepen, 1996).

Une approche optique de la mesure de la courbure du substrat par une méthode à deux faisceaux laser, envoyés simultanément à la surface de l'échantillon, a permis de s'affranchir de ces soucis de bruit. Différents montages ont été réalisés dans un premier temps avec deux sources laser, puis en utilisant une seule source et un séparateur optique. Lorsque le substrat se courbe au cours de la croissance, il entraîne la convergence ou la divergence des faisceaux réfléchis à la surface du film, selon que la surface du film devient respectivement concave ou convexe. Les faisceaux réfléchis sont interceptés par un détecteur et lors de la flexion du substrat, la variation de distance entre les deux rayons lumineux réfléchis simultanément peut être ainsi suivie au cours du dépôt, mesurée et directement reliée au changement de la courbure du substrat. Les conséquences directes d'une telle méthode sont, d'une part des mesures de courbure instantanées et, d'autre part, il n'est plus nécessaire de mesurer la courbure absolue du substrat, puisque ce sont des changements de courbure que nous déterminons. Des mesures en temps réel et *in-situ* à la croissance du rayon de courbure ont été reportées avec une sensibilité sur R jusqu'à 10 km (Martinez *et al.* 1990), ou une sensibilité sur la force meilleure que 0,01 N/m (Sander *et al.*, 1995), permettant ainsi de détecter des variations de la contrainte de surface liée à une adsorption d'hydrogène (Sander *et al.*, 2009). Le point faible de cette méthode réside dans le fait que la courbure du substrat est déterminée localement et à partir d'une unique mesure.

Plus récemment, une approche à l'aide de faisceaux optiques multiples a été développée (Floro *et al.*, 1996 ; Floro *et al.* 1997). Le principe est le même que celui décrit précédemment, un séparateur divise le faisceau primaire et crée un ensemble de faisceaux laser distincts et parallèles entre eux qui vont se réfléchir simultanément à la surface de l'échantillon. La position de chacun des rayons lumineux après réflexion à la surface du film est enregistrée simultanément sur le détecteur. Cette dernière technique utilisée dans ce travail de thèse est présentée plus en détails dans la section suivante.

3.2.5 Mesure de la courbure du substrat par méthode optique multi-faisceaux

Les résultats *in-situ* et en temps réel de l'état de contrainte d'un film mince supporté par un substrat, présentés dans ce travail de thèse, ont été déterminés en mesurant la courbure du substrat par méthode optique multi-faisceaux développée récemment par Floro *et al.* (1996). Le dispositif de mesure, connu sous le nom de « Multi-beam Optical Stress Sensor » (*kSA MOSS*) a été conçu conjointement par *k-Space Associates*

(Ann Arbor, MI) et le Laboratoire National de Sandia (USA). Compte tenu de la géométrie de la chambre de dépôt, le dispositif optique a été adapté par *kSA* à notre bâti. Le multi-faisceaux traverse la chambre au centre du bouquet de magnétrons et frappe le substrat dans des conditions d'incidence quasi-normale ; une lame semi-réfléchissante permet au retour de dévier les faisceaux réfléchis vers la caméra via un miroir motorisé. Ce dispositif a été monté sur l'enceinte PUMA au laboratoire de Physique des Matériaux en juillet 2007. Une représentation schématique en est donnée sur la figure 3.9. Notons une relativement grande distance cible-substrat (18 cm) dans cette enceinte, ce qui couplé avec un système efficace de refroidissement des cibles par circulation d'eau, limite les effets thermiques par rayonnement à des élévations de $\sim 30 - 40^\circ\text{C}$ durant la croissance.

Montage expérimental

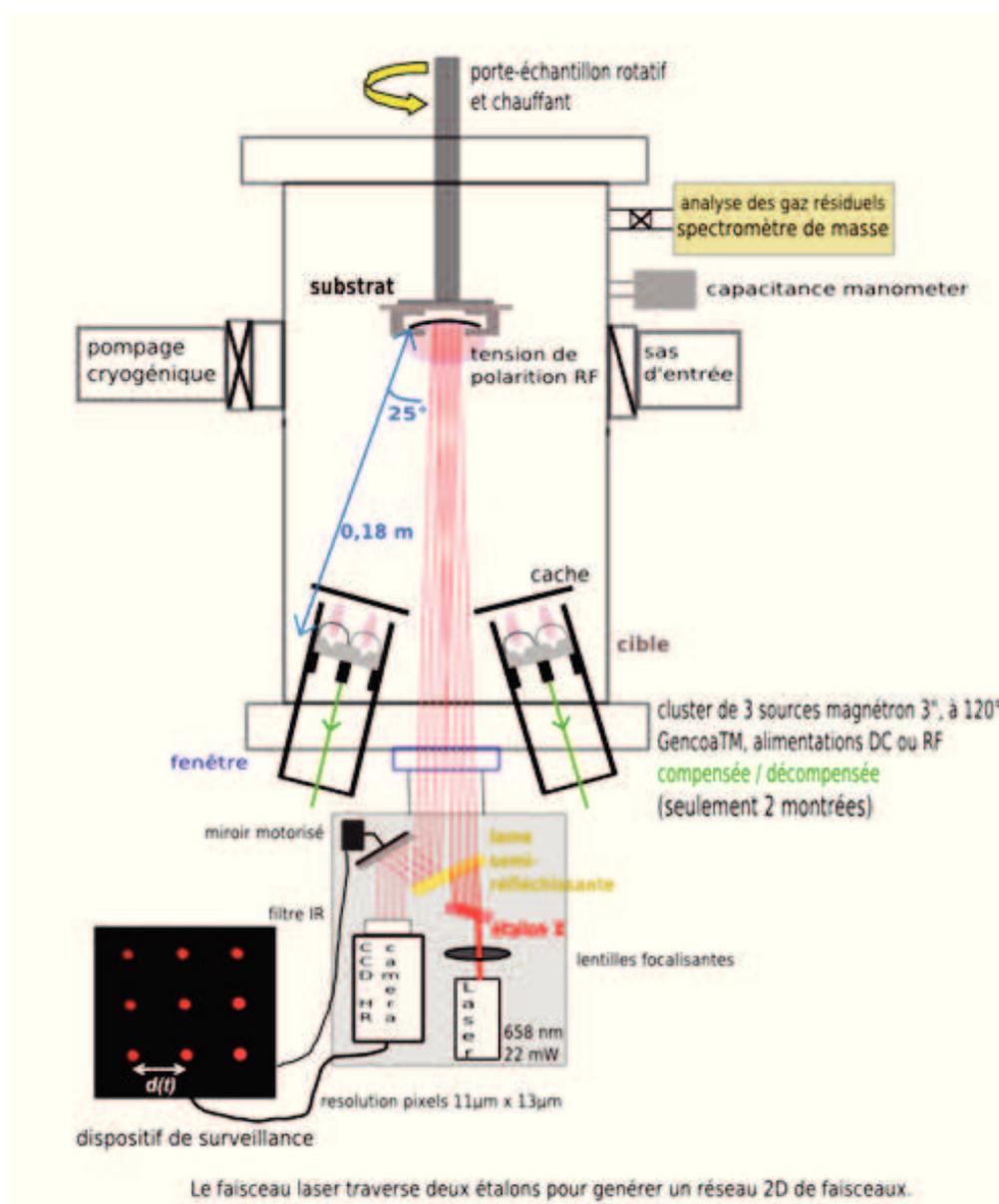


FIGURE 3.9 – Représentation schématique du dispositif de mesure *in-situ* de la courbure du substrat adapté à notre bâti de dépôt par pulvérisation magnétron.

Un faisceau primaire issu d'une diode laser (puissance 22 mW, longueur d'onde 658 nm) passe au travers d'une paire d'étalons pour générer un réseau à 2D de rayons lumineux tous parallèles entre eux. Ces deux étalons sont en fait des lames à faces parallèles présentant sur chacune des faces un revêtement optique hautement réfléchissant. Le faisceau laser primaire est divisé une première fois par transmission au travers d'un étalon en un réseau linéaire de trois faisceaux tous parallèles entre eux et équidistants tandis qu'un second étalon, orienté orthogonalement au premier, permet d'obtenir un réseau à 2D de 3x3 rayons lumineux tous parallèles entre eux. A la sortie des deux étalons, l'intensité lumineuse des neuf faisceaux ainsi formés est naturellement inférieure à celle du faisceau laser primaire et constitue un facteur limitant du nombre de faisceaux choisis pour acquérir les mesures. Les éléments optiques sont rigidement installés de manière à limiter le bruit expérimental. Le laser est stabilisé en puissance (< 0,2%) et la température de ce dernier est maintenue stable au moyen d'un système de refroidissement par cellule Peltier. L'espacement et l'alignement initial entre les faisceaux parallèles sont contrôlés en modifiant l'angle d'incidence du ou des faisceau(x) laser(s) arrivant sur chaque étalon de façon à optimiser les conditions d'acquisition : d'une part la surface analysée est limitée par la taille de l'écran de la caméra, et d'autre part les rayons lumineux doivent être suffisamment bien distincts les uns des autres. Dans le cas particulier de notre appareillage, nous avons choisi de travailler avec un réseau 3x3 de faisceaux : cette configuration nous semble être un bon compromis pour suivre aussi bien la convergence des faisceaux lors de la mesure de rayons de courbure positifs, que la divergence des faisceaux pour mesurer des rayons de courbure négatifs. La mesure consiste à suivre la variation de l'espacement entre les faisceaux réfléchis due à un changement de la courbure du substrat. Pour cela, les rayons réfléchis sont interceptés par la caméra CCD HR (12-bit, détecteur 1300 x 1030 pixels, écran 8,8mm x 6,6mm), la capture de l'image étant réalisée en 8 ms. Un filtre en énergie est disposé en avant de la caméra et élimine les radiations du domaine IR.

Le traitement informatique s'effectue en temps réel à l'aide d'un logiciel très performant mis au point par *kSA*. La carte d'acquisition permet de capturer 5,3 images par seconde soit une acquisition en moins de 0,2 seconde. Une fenêtre est placée autour de chaque tache laser et le logiciel détermine et enregistre la distribution d'intensité dans chacune d'elles (Fig. 3.10). Le traitement de ces données permet de déterminer la position du centre de gravité des différents spots détectés par la caméra en fonction du temps. La distance $d(t)$ entre chaque paire de spots voisins dans les directions X et Y est ainsi déterminée à tout instant t . A chaque acquisition, le logiciel intègre 6 distances dans la direction X et 6 distances dans la direction Y. Pour chacune des 12 paires d'intensité lumineuse adjacentes, il calcule le rapport $\delta d(t)/d_0 = (d(t) - d_0)/d_0$ où d_0 est la distance moyenne initialement mesurée entre chaque paire de spots avant le début du dépôt.

Le rapport $\delta d(t)/d_0$ est directement proportionnel au changement de la courbure du substrat $\Delta\kappa = \kappa - \kappa_0$. Cette technique permet dans nos conditions expérimentales de mesurer simultanément la courbure du substrat dans deux directions orthogonales et pour chacune de ces directions de réaliser une moyenne sur 6 mesures. Les contraintes générées lors de la croissance de films amorphes et de films polycristallins sont attendues uniformes dans le plan de croissance, ainsi les résultats finaux présentés dans ce travail de thèse, reportent uniquement la valeur moyennée du changement de courbure sur les douze paires de faisceaux analysées à chaque acquisition.

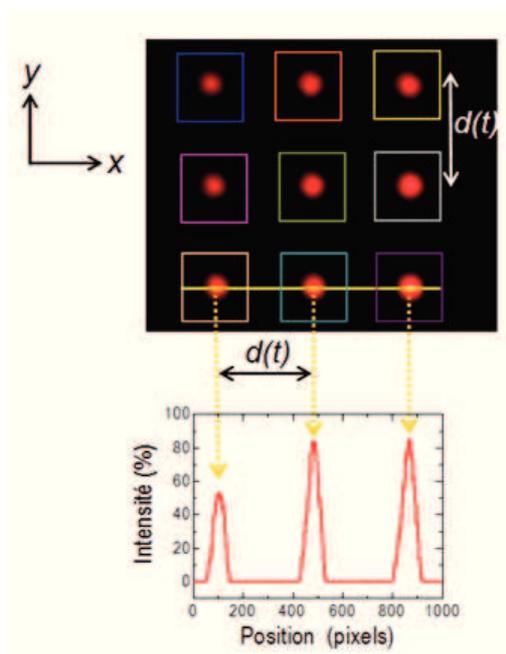


FIGURE 3.10 – Distribution de l'intensité lumineuse reçue sur la caméra CCD à un instant t , le long d'une rangée de taches parallèle à l'axe Ox .

Porte- substrat

Dans cette technique, le porte-substrat joue un rôle important, puisque idéalement il ne doit pas contraindre l'échantillon, autrement dit le substrat doit être complètement libre de se courber sous l'action des contraintes qui se développent dans le film au cours de la croissance. En ce sens, il a fallu concevoir un porte-substrat dédié.

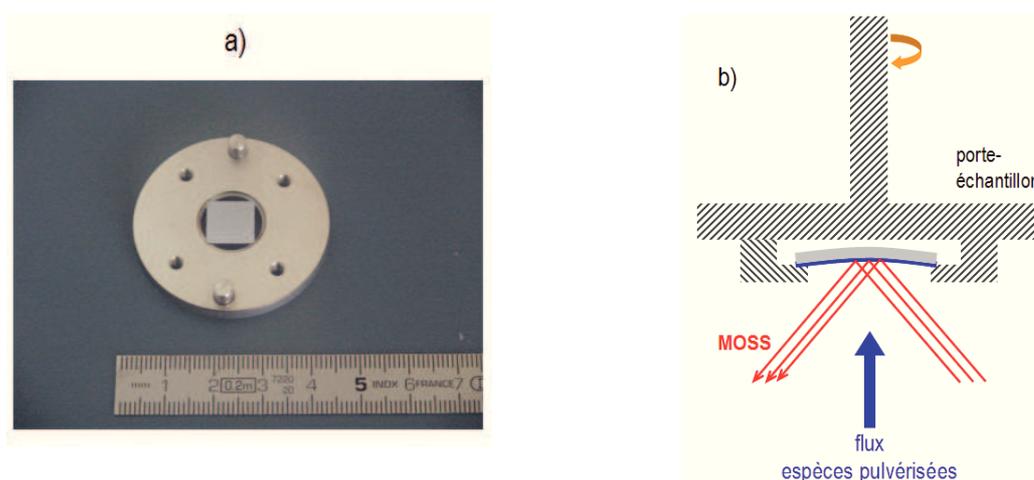


FIGURE 3.11 – a) Photo du support échantillon ; b) Représentation schématique d'une coupe transverse du porte-échantillon.

Les mesures de courbure ont été effectuées sur des substrats carrés de Si (001) d'épaisseur h_s comprises entre 100 et 200 μm et présentant des dimensions latérales de 1 x 1 cm^2 . Le porte-substrat qui les accueille est circulaire (Figure 3.11), de manière à ce que le substrat ne repose par effet de gravité que sur ses quatre coins.

Notons que nous pouvons également mesurer la courbure du substrat lors de la rotation du porte-substrat. Puisqu'il est quasi-impossible d'ajuster précisément l'axe de rotation à la normale à la surface de l'échantillon en l'absence de platine réglable, la détection des spots est alors synchronisée à la vitesse de rotation du porte-substrat, de manière à ce que les mesures soient toujours effectuées à même valeur de l'angle azimutal φ , autrement dit on réalise une acquisition à chaque tour.

Détermination de la courbure du substrat à partir des données brutes

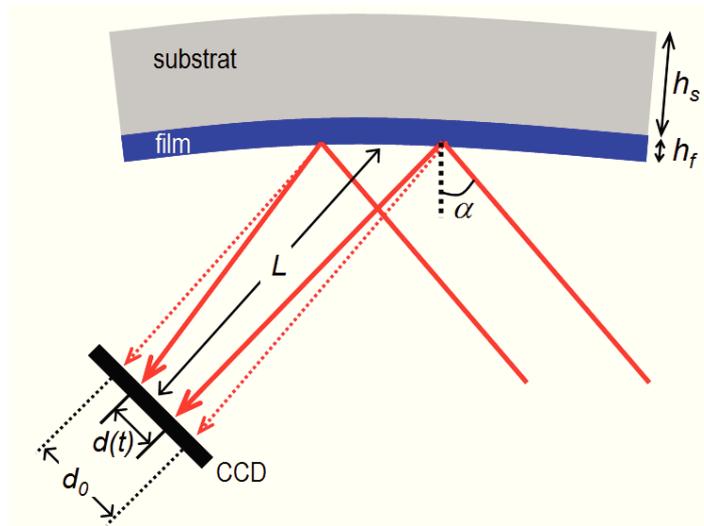


FIGURE 3.12 – Représentation schématique de la déflexion des faisceaux réfléchis au cours de la croissance d'un film en tension.

La relation liant le changement de la courbure à la déflexion des faisceaux réfléchis s'écrit :

$$\kappa(t) - \kappa_0 = -\frac{d(t) - d_0}{d_0} \frac{\cos \alpha}{2L} = -\frac{\delta d(t)}{d_0} \frac{\cos \alpha}{2L} \quad (3.29)$$

avec L le chemin optique parcouru entre l'échantillon et l'écran de caméra ; α l'angle entre la direction des faisceaux incidents et la normale à la surface du film (Fig. 3.12). L'expression (3.29) est justifiée pour $L \gg d_0$ et $d(t)$; une démonstration complète en est donnée dans l'annexe B. Ainsi $\Delta\kappa$ est proportionnelle à la variation relative de l'espacement moyen entre les spots $\delta d(t)/d_0$, via le facteur géométrique $\cos \alpha / 2L$.

Finalement, grâce à l'équation de Stoney (3.16), nous pouvons relier directement la déflexion des faisceaux réfléchis à la contrainte qui s'exerce dans le film mince selon la relation :

$$F/w = \sigma_f h_f = \frac{\Delta\kappa M_s h_s^2}{6} = -\frac{\delta d(t)}{d_0} \frac{M_s h_s^2 \cos \alpha}{12L} \quad (3.30)$$

Les évolutions des espacements $d(t)$ mesurés simultanément pour deux paires de spots lors de la croissance d'une multicouche Mo/Al sur un substrat de Si (001) sont montrées sur la figure 3.13-a. Les données brutes entre les paires de spots diffèrent seulement d'une valeur constante correspondant à la différence d'espacement initial entre les diverses paires de spots.

Une série de mesures de l'espacement initial entre chaque paire de points lumineux avant le début du dépôt est effectuée et un espacement moyen initial d_0 pour chaque paire de spot est calculé en réalisant une moyenne sur trente mesures. Après avoir enregistré la distance initiale d_0 (avant dépôt) pour chacune des douze paires de points lumineux, le logiciel s'en sert comme référence ou « ligne de fond » tout au long de la croissance pour calculer le changement d'espacement $\delta d(t) = d(t) - d_0$ entre chaque paire de spots.

A chaque instant t , la variation relative de distance $\frac{d(t) - d_0}{d_0} = \frac{\delta d(t)}{d_0}$, qui sera appelé par la suite distance différentielle, fournit une mesure indépendante du changement de la courbure du substrat à différents endroits de la surface du film (Equation 3.29). On constate que les distances différentielles mesurées sur chacune des paires de spots sont du même ordre de grandeur (Figure 3.13- b), témoignant du développement de contraintes uniformes dans le plan de croissance du film mince.

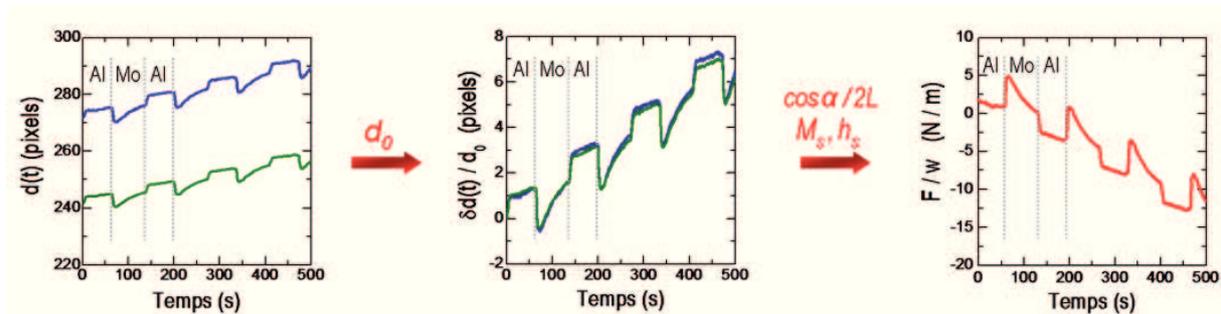


FIGURE 3.13 – a) Evolutions des espacements $d(t)$ présentées pour deux paires de spots adjacents lors de la croissance d'une multicouche Mo/Al; b) Evolutions des distances différentielles $\delta d(t)/d_0$ correspondantes pour chacune des deux paires de spots; c) Evolution de la force intrinsèque F/w correspondante après avoir moyenné les valeurs du changement de la courbure sur l'ensemble des douze paires de spots du réseau.

En fait, le logiciel calcule un changement de courbure moyen $\Delta \kappa(t)$ à partir de la moyenne sur l'ensemble des valeurs de distances différentielles $\delta d(t)/d_0$ obtenues simultanément pour chacune des douze paires de spots adjacents. Nous pouvons ensuite convertir (éq. 3.30) ces données brutes $\Delta \kappa(t)$ en force intrinsèque F/w s'exerçant dans le film, moyennant de connaître les propriétés élastiques du substrat et son épaisseur h_s (Figure 3.13-c). Connaissant la vitesse de dépôt, l'épaisseur de film déposé, $h_f(t)$, peut être calculée à tout instant t , et l'évolution F/w peut être finalement représentée en fonction de l'épaisseur du film.

Etalonnage

Une fois l'installation du montage optique sur le bâti de dépôt réalisée et après avoir obtenu un alignement satisfaisant, le facteur géométrique $\cos \alpha / 2L$ doit être connu pour mesurer la courbure du substrat (Equation 3.29). Pour cela nous avons utilisé des miroirs étalons (plat, concaves $R \sim 3$ m, 6 m et 20 m et convexes $R \sim -8$ m) pour lesquels le rayon de courbure est connu avec précision. L'espacement moyen d_0 entre chaque paire de spots après réflexion des faisceaux sur un miroir plan de référence ($R \rightarrow \infty$) est tout d'abord mesuré, puis on procède à la mesure de la distance moyenne d entre paires de spots adjacents pour les différents miroirs concaves et convexe. Un ajustement linéaire des différentes valeurs $\delta d_i / d_0$ en fonction de la courbure κ_i des miroirs fournit la valeur du facteur géométrique : $\cos \alpha / 2L = 0,712 \text{ m}^{-1}$. Notons que la résolution en courbure est d'autant meilleure que ce facteur est petit, donc que α et L sont grands.

Résolution

Nous souhaitons ici évaluer les incertitudes sur les grandeurs mesurées (position des spots, espacement entre deux spots, distance différentielle) et estimer ainsi la résolution de l'appareillage utilisé dans ce travail. Toute mesure est en effet sujette à des fluctuations (dérive de la caméra, variation de l'intensité de la source laser, dérive thermique, traitement d'images...). Contrairement aux mesures *ex-situ*, il n'y a pas de sources potentielles d'erreurs sur le positionnement et le repositionnement de l'échantillon, puisque entre deux mesures durant le dépôt l'échantillon n'est pas déplacé.

Nous allons tout d'abord estimer l'importance des erreurs susceptibles d'être commises sur la mesure absolue de la position d'une seule tache, puis sur l'espacement $d(t)$ entre deux d'entre elles. La figure 3.14 présente les enregistrements obtenus au cours du temps sur un miroir plan, pendant une durée de 200s, de la position d'un point lumineux du réseau (courbe bleue) et de l'espacement $d(t)$ (courbe orange) pour une fréquence d'acquisition de 5 Hz. Les mesures ont été réalisées dans les conditions de travail (pompes cryogéniques en marche) ; les vibrations dues à l'équipement sont en effet principalement à l'origine des fluctuations observées.

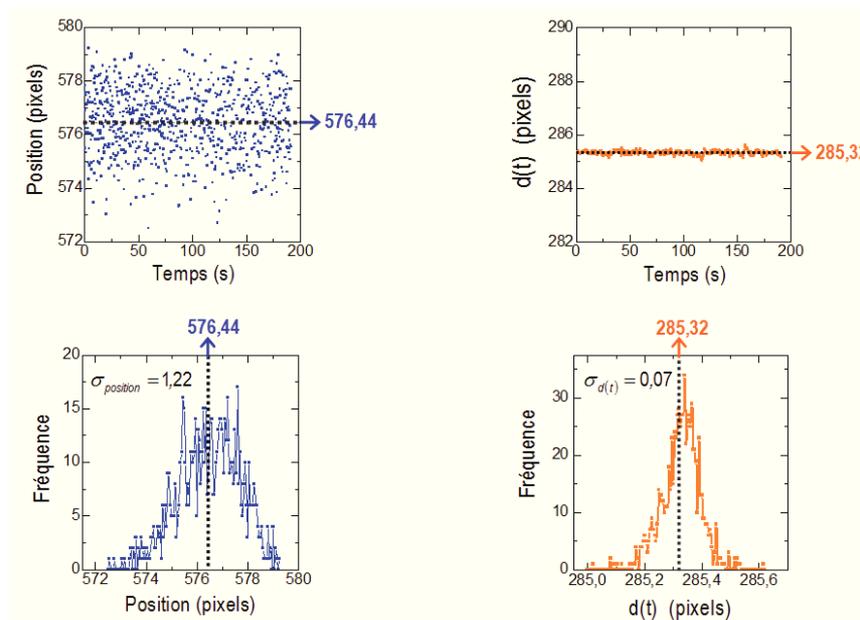


FIGURE 3.14 – Evolutions de la position d'un spot lumineux sur un miroir plan (a) et de l'espacement entre deux spots (b) en fonction du temps, pour une durée d'acquisition de 200 s (une acquisition toutes les 0,2 s = 1000 mesures). Les distributions des mesures correspondantes sont reportées au dessous ainsi que les caractéristiques: valeur moyenne et écart-type.

La comparaison de la variation de la position d'une seule tache à celle de la distance entre deux d'entre elles est éloquentes puisque les deux représentations sont données volontairement à même échelle. La dispersion des mesures est considérablement réduite lorsque l'on effectue une mesure instantanée d'espacement entre taches. Les distributions correspondantes des 1000 mesures acquises sont reportées en partie basse de la figure 3.14 selon une échelle cette fois adaptée à leur dispersion. Les données sont distribuées de façon aléatoire, c'est-à-dire selon une loi de Gauss, et l'écart-type observé par analyse des données est de 1,22 pixels pour la mesure de position d'une tache, contre 0,07 pixel en ce qui concerne les mesures d'espacement $d(t)$ entre deux taches adjacentes. Ce résultat met en évidence tout l'intérêt de procéder à des mesures instantanées de distance, les fluctuations étant réduites d'un facteur de l'ordre de 17.

Comme nous l'avons discuté précédemment, la contrainte dans le film mince est directement proportionnelle à la variation relative $\delta d(t)/d_0$. De manière analogue, nous avons représenté l'évolution de la distance différentielle sur 1000 mesures obtenues pendant 200s sur un miroir plan (Fig. 3.15-a). Puisque la courbure du miroir plan est nulle et ne varie pas avec le temps, la distance différentielle fluctue autour d'une valeur quasi-nulle. Les résultats des mesures se répartissent également selon une distribution gaussienne dont l'écart-type s'élève à $2,0 \cdot 10^{-4}$ (Figure 3.15-b) ; en conséquence, lors d'une mesure unique il y a 68% de probabilité que la distance mesurée soit comprise dans l'intervalle $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ encadrant la valeur moyenne.

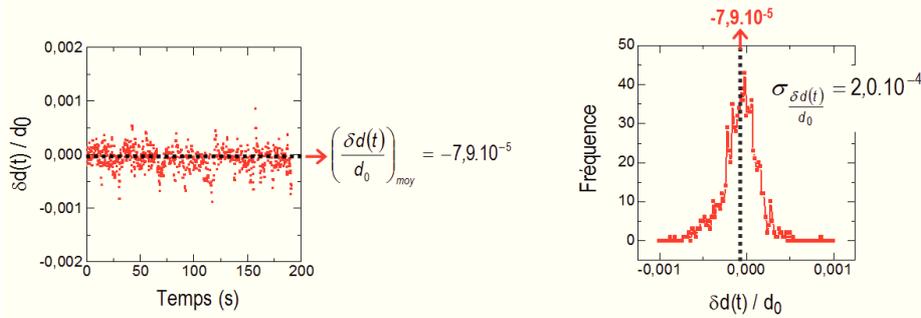


FIGURE 3.15 – Dans le cas d'un miroir plan : a) Evolution de la distance différentielle $\delta d(t)/d_0$ en fonction du temps, sur une durée de 200s (une acquisition toutes les 0,2s) ; b) Fréquence des mesures correspondantes et extraction de l'écart-type sur la dispersion des 1000 mesures acquises.

La distance différentielle moyenne $\overline{\delta d/d_0} = -7,9 \cdot 10^{-5}$ est cependant déterminée avec une bien plus grande précision. L'incertitude sur cette valeur moyenne en se fixant un niveau de confiance $\beta=0,95$ se déduit de l'écart-type observé sur l'ensemble des $N=1000$ mesures par :

$$S_{\frac{\delta d}{d_0}, 0,95} = \frac{\sigma_{\delta d/d_0}}{\sqrt{N}} \times 1,960 = 1,2 \cdot 10^{-5} \quad (3.31)$$

où le coefficient 1,960 dérive des propriétés de la gaussienne pour $\beta=0,95$. Ce résultat reflète la précision que l'on peut atteindre pour des mesures de distances différentielles dans une situation particulièrement confortable, pour laquelle la mesure a été répétée 1000 fois : $\frac{\delta d}{d_0} = -7,9 \cdot 10^{-5} \pm 1,3 \cdot 10^{-5}$.

Toutefois, le suivi *in-situ* de la distance différentielle en temps réel lors de la croissance d'un film mince rend difficile la répétition des mesures un si grand nombre de fois à une épaisseur donnée du film dans le cas où nous souhaitons avoir également une bonne résolution selon l'épaisseur du film à vitesse de dépôt fixée. Nous sommes donc limités par le temps d'acquisition de la mesure (0,2seconde par mesure) et par la vitesse de dépôt du film (typiquement dans ce travail de 0,06 à 0,12 nm/s). Une diminution du nombre de mesures retentit clairement sur l'incertitude de l'estimation de la valeur moyenne (Cf. Eq. 3.31). Par ailleurs, lorsque le nombre de répétitions est faible (typiquement < 30), la distribution des valeurs ne suit plus une loi gaussienne et il convient alors pour un niveau de confiance β d'introduire un coefficient correctif qui tient compte du nombre de mesures, il s'agit du coefficient de Student, $t_{\beta, N}$. Le tableau ci-dessous donne les incertitudes attendues sur la détermination de la distance différentielle dans un intervalle de confiance de 0,95, selon le nombre N de répétitions choisies :

$$S_{\frac{\delta d}{d_0}, \beta} = \frac{\sigma_{\delta d/d_0}}{\sqrt{N}} \times t_{\beta, N} \quad (3.32)$$

TABLEAU 3.1 – Incertitudes sur la valeur moyenne $\overline{\frac{\delta d}{d_0}}$ déduite de N mesures de la distance différentielle dans le cas du miroir plan.

	N = 2	N = 4	N = 8	N = 20
Durée d'acquisition (s)	0,4	0,8	1,6	4,0
$t_{0,95, N}$	12,706	3,182	2,365	2,080
$S_{\frac{\delta d}{d_0}, \beta=0.95}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$0,9 \cdot 10^{-4}$

Nous constatons qu'une moyenne sur quatre mesures améliore d'un facteur 5,6 la résolution des valeurs, comparée à une moyenne effectuée sur simplement deux mesures. Une moyenne sur quatre mesures signifie une acquisition toutes les 0,8s, autrement dit dans le cas de la croissance d'un film mince avec une vitesse de dépôt de l'ordre de 0,06 nm/s, l'état de contrainte du film est déterminé pour des incréments en épaisseur δh_f de l'ordre de 0,05nm, tandis que pour une vitesse de 0,12nm/s, $\delta h_f = 0,1$ nm, ce qui reste très satisfaisant et dans les deux cas en dessous de la monocouche. Ainsi, nous avons estimé qu'une moyenne sur quatre mesures était un bon compromis pour optimiser la résolution des mesures de la courbure du substrat en temps réel au cours de la croissance de films minces. Un suivi pendant la même durée (200s), mais où chaque mesure est une moyenne sur 4 acquisitions successives, montre d'ailleurs que l'écart-type de la distribution des valeurs moyennées (250 mesures) est bien réduit d'un facteur proche de 2 relativement à celui de la distribution des mesures individuelles acquises sur une durée de 200s ($\sigma_{\frac{\delta d}{d_0}} = 2,0 \cdot 10^{-4}$ sur la figure 3.15-b). Ces valeurs reportées correspondent à la résolution de nos mesures.

Les mesures réalisées en mode « dynamique » (avec rotation du porte-échantillon autour de la direction normale, 10 tours/min) nécessitent un temps d'acquisition plus long puisque les mesures ne sont effectuées qu'à chaque rotation complète du substrat (toutes les 6s). Nous avons dans ce cas-là opté pour un compromis entre résolution en épaisseur et résolution sur chaque pas de mesure : chaque mesure résultera alors d'une seule acquisition, ce qui, pour des vitesses de dépôt de 0,06 et 0,12nm/s, correspond à des incréments en épaisseur δh_f de 0,36nm et 0,72nm, respectivement.

Nous avons souhaité comparer et évaluer la résolution de nos mesures $\delta d / d_0$ dans les conditions plus réelles d'un dépôt, c'est-à-dire sur des substrats de Si(001) d'épaisseurs $h_s = 100$ et $200 \mu\text{m}$ en mode statique et dynamique (rotation du porte-échantillon : 10 tr/min). Nous avons pour cela répété les expériences déjà décrites précédemment ; les résultats sont transcrits dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU 3.2 – Incertitudes estimées sur la valeur moyenne, $S_{\frac{\delta d}{d_0}, \beta=0.95}$ (toutes les 0,8s, moyenne sur 4 mesures en mode statique et

toutes les 6 secondes sur une mesure en mode dynamique) dans le cas de substrats de Si(001) de différentes épaisseurs h_s .

Mode	Statique	Dynamique (10 trs/min)
temps d'acquisition (s)	0,8	6
$h_s = 100 \mu\text{m}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$\sim 1,0 \cdot 10^{-3}$
$h_s = 200 \mu\text{m}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$\sim 5,0 \cdot 10^{-4}$

En mode statique, nous observons une réduction de la résolution sur le substrat Si de 100 μm relativement à celle d'un miroir plan et une valeur presque équivalente pour un substrat plus épais de 200 μm . En mode dynamique, nous avons assimilé la résolution à 2 fois l'écart-type déterminé sur la distribution d'une série de 100 mesures.

Sensibilité - Incertitudes

Déterminer la sensibilité du montage expérimental revient à évaluer la contrainte minimale détectable par l'appareillage. La sensibilité en terme de mesure de la courbure est directement corrélée à la résolution $\frac{\delta d}{d_0}$ discutée ci-dessus, via la donnée du facteur géométrique ($0,712\text{m}^{-1}$). Il en est tout autrement pour la contrainte moyenne ou encore la contrainte incrémentale puisque la mesure fait intervenir l'épaisseur h_f du film ou un incrément en épaisseur δh_f .

Considérant les données du tableau 3.2, la sensibilité en mesure de courbure est donc meilleure sur un substrat de 200 μm que sur un substrat de 100 μm , elle s'avère varier en mode « statique » de $3,4 \cdot 10^{-4} \text{m}^{-1}$ à $5,7 \cdot 10^{-4} \text{m}^{-1}$, ce qui signifie que nous sommes capables en partant d'un substrat plan d'apprécier une variation du rayon de courbure de 2,9 et de 1,8 kms, respectivement. A cette sensibilité sur la courbure peut être associée une sensibilité sur la mesure de la force F/w (Cf. Eq. 3.30) qui naturellement est fonction du module biaxial du substrat de Si ($M_s = 180,3 \text{GPa}$) et de son épaisseur. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3.3.

TABLEAU 3.3 – Incertitudes sur les différentes valeurs moyennes déduite de 4 mesures de la distance différentielle, de la courbure et de la force appliquée pour des substrats Si (001) de différentes épaisseurs.

Substrat Si (001)	$h_s = 100 \mu\text{m}$	$h_s = 200 \mu\text{m}$	$h_s = 650 \mu\text{m}$
$S_{\frac{\delta d}{d_0}, \beta=0,95}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$
$S_{\bar{\kappa}, \beta=0,95} \quad (\text{m}^{-1})$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$
$S_{\frac{F}{w}, \beta=0,95} \quad (\text{N/m})$	0,12	0,29	2,9

Comme la mesure de la force F/w correspond au produit de la contrainte σ_f par l'épaisseur du film h_f , la contrainte minimale détectable peut être ainsi estimée ; sa valeur dépend de l'épaisseur h_f du film. En nous reportant aux estimations de la force minimale F/w (Cf. Tab. 3.3), nous avons calculé la contrainte minimale détectable en fonction de l'épaisseur du film, ce qui nous donne la sensibilité de la technique. Ces résultats sont représentés graphiquement selon une échelle logarithmique pour différentes épaisseurs h_s de substrat (100 ; 200 et 650 μm).

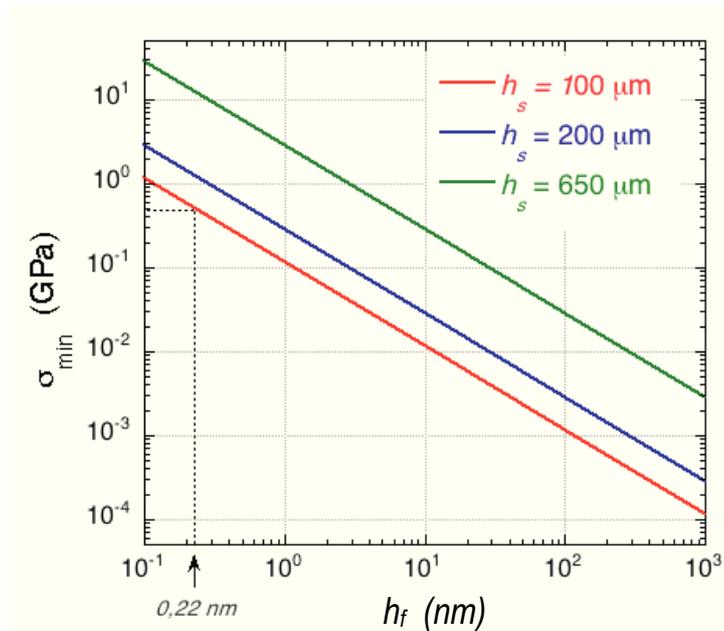


FIGURE 3.16 – Sensibilité du dispositif MOSS adapté dans l'enceinte de pulvérisation PUMA à la mesure de la contrainte générée dans un film en fonction de son épaisseur h_f pour des substrats Si (001) de différentes épaisseurs h_s .

Pour un substrat de Si(001) d'épaisseur $h_s = 100 \mu\text{m}$, nous constatons qu'une contrainte de $\sim 0,5 \text{ GPa}$ peut être détectée dans un film d'épaisseur aussi faible que $0,22 \text{ nm}$, soit une épaisseur équivalente à un plan atomique. Des contraintes plus faibles peuvent être déterminées dans des films plus épais ; par exemple, lorsque le film atteint une épaisseur de l'ordre de 100 nm , des contraintes aussi faibles que $1,2 \text{ MPa}$ sont détectables.

Nous avons ci-dessus estimé la sensibilité à détecter force et contrainte, c'est-à-dire en s'affranchissant des effets du bruit. Il est important de se pencher sur l'incertitude totale; interviennent alors différentes sources d'incertitudes : celle sur l'épaisseur du substrat et également celle sur l'épaisseur du film pour la détermination de la contrainte. La mesure de l'épaisseur du substrat est réalisée sur une colonne de mesure précise à $\pm 1 \mu\text{m}$; pour prendre en compte la présence de gradients en épaisseur pour les substrats fins, nous majorons toutefois cette incertitude : $\Delta h_s = \pm 2 \mu\text{m}$. La mesure de l'épaisseur des films par réflectométrie X effectuée sur des films dont l'épaisseur est typiquement 40 à 100 nm est meilleure que $0,5\%$, néanmoins nous considérerons une incertitude relative de 1% afin de prendre en compte les effets de gradients d'épaisseur intervenant en mode statique en raison de la géométrie non axiale des magnétons. L'analyse de la courbure est en effet réalisée au centre de l'échantillon alors que la réflectométrie intègre toute la surface de l'échantillon. Les incertitudes absolues sur la mesure F/w et les incertitudes relatives sur F/w et sur la contrainte moyenne $\bar{\sigma}$ sont présentées graphiquement (Fig. 3.17) en fonction de la force induite, pour des substrats de Si (001) d'épaisseur $h_s = 100$ et $200 \mu\text{m}$.

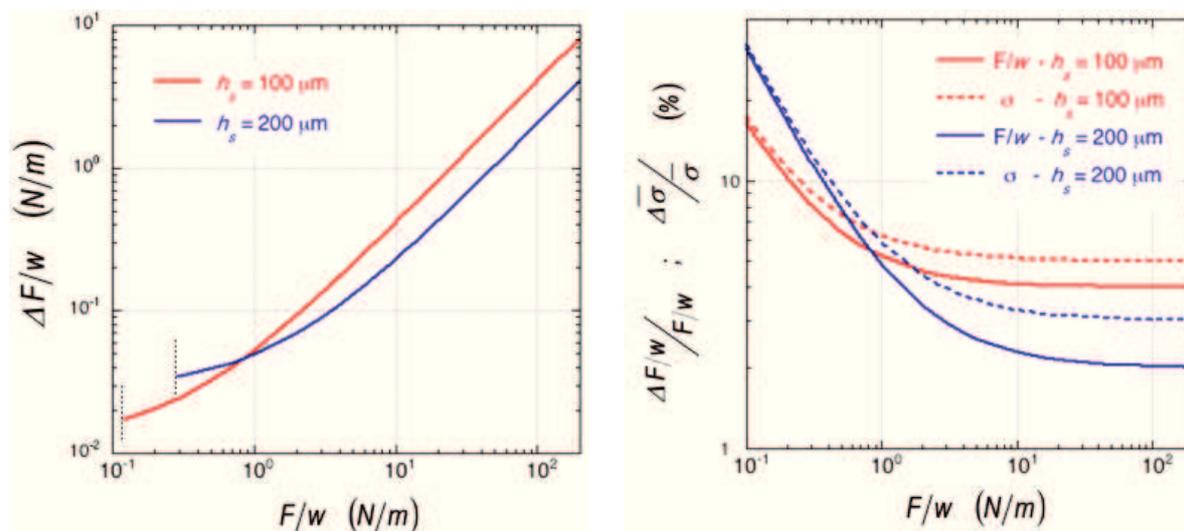


FIGURE 3.17 – Incertitudes sur la mesure de la force F/w (a) et incertitudes relatives sur la force F/w et sur la contrainte moyenne $\bar{\sigma}$ (b) représentées pour deux épaisseurs de substrat Si (001). Les courbes sont tracées pour des valeurs F/w supérieures à la valeur minimale détectable.

En conclusion, nous avons montré que le dispositif MOSS, utilisé dans l'environnement de notre enceinte de dépôt PUMA avec des substrats Si(001) de $100\mu\text{m}$ possède une *excellente sensibilité* ($\sim 1\text{MPa}$) à la mesure de la contrainte moyenne dans des films minces de 100nm , une *sensibilité tout à fait satisfaisante* à l'estimation d'une contrainte incrémentale, typiquement déterminée sur des épaisseurs de 2 à 10nm , soit $\sim 0,06$ à $0,012\text{GPa}$. Ce système est tout à fait adapté à la détection de processus mettant en jeu des épaisseurs de l'ordre du plan atomique, la force minimale détectable est $\sim 0,12\text{N/m}$ (contrainte de surface, adsorption...).

Lorsque l'on veut cependant comparer plusieurs expériences afin d'étudier l'influence d'un paramètre, il devient important de considérer les incertitudes associées à la mesure de l'épaisseur du substrat et à celle du film. Les résultats présentés en fonction de la force mesurée mettent en évidence que la précision sur la mesure de la contrainte est principalement limitée par l'incertitude associée à la mesure de l'épaisseur du substrat, et tend très vite vers des valeurs constantes, 2% et 4% , pour des substrats de 200 et $100\mu\text{m}$, respectivement.

3.3 Mesure de la contrainte par diffraction des RX

La technique de diffraction des rayons X (DRX) est une autre méthode qui permet de déduire l'état de contrainte des films minces sur un substrat. Elle permet en premier lieu de *déterminer l'état de déformation complet du film*. Cette technique est cependant réservée aux matériaux cristallisés (poudres, monocristallins, polycristallins).

Nous commencerons par exposer le principe de cette analyse dans le cas général, puis dans le cas particulier de l'étude de nos films minces de Mo polycristallins présentant une structure CC, fortement texturée (110). Nous présenterons enfin le montage expérimental utilisé.

3.3.1 Principe général de la méthode

Le principe est de prendre comme jauge de déformation la distance interplanaire $d_{\Psi,\Phi}^{hkl}$, donc le paramètre de maille $a_{\Psi,\Phi}^{hkl}$, d'une famille de plans (hkl) dans une direction (Ψ,Φ) donnée : la déformation $\varepsilon_{\Psi,\Phi}^{hkl}$, exprimée dans le repère du laboratoire est donnée par la relation :

$$\varepsilon_{\Psi,\Phi} = \frac{a_{\Psi,\Phi}^{hkl} - a_0}{a_0} \quad (3.33)$$

où a_0 est appelé le paramètre de maille libre de contrainte.

Avec cette méthode, on mesure en fait la distance interréticulaire d_{hkl} entre plans cristallographiques appartenant à une famille de plans (hkl) en utilisant la loi de Bragg sous la forme :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (3.34)$$

où n est l'ordre de la réflexion, λ la longueur d'onde du rayonnement X utilisé, du même ordre de grandeur que les distances sondées et θ l'angle d'incidence fait entre le faisceau X et la surface à l'échantillon. Lors d'une telle mesure, un faisceau de rayons X est envoyé sur l'échantillon à analyser et un détecteur reçoit le faisceau de rayon X diffracté et enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ comme indiqué schématiquement sur la figure 3.18. Pour un matériau cristallin, la périodicité conduit à l'apparition de pics intenses de la lumière diffusée à des angles pour lesquels des interférences constructives se produisent. La position de ces pics est utilisée pour la détermination de d_{hkl} et donc du paramètre cristallin a_{hkl} .

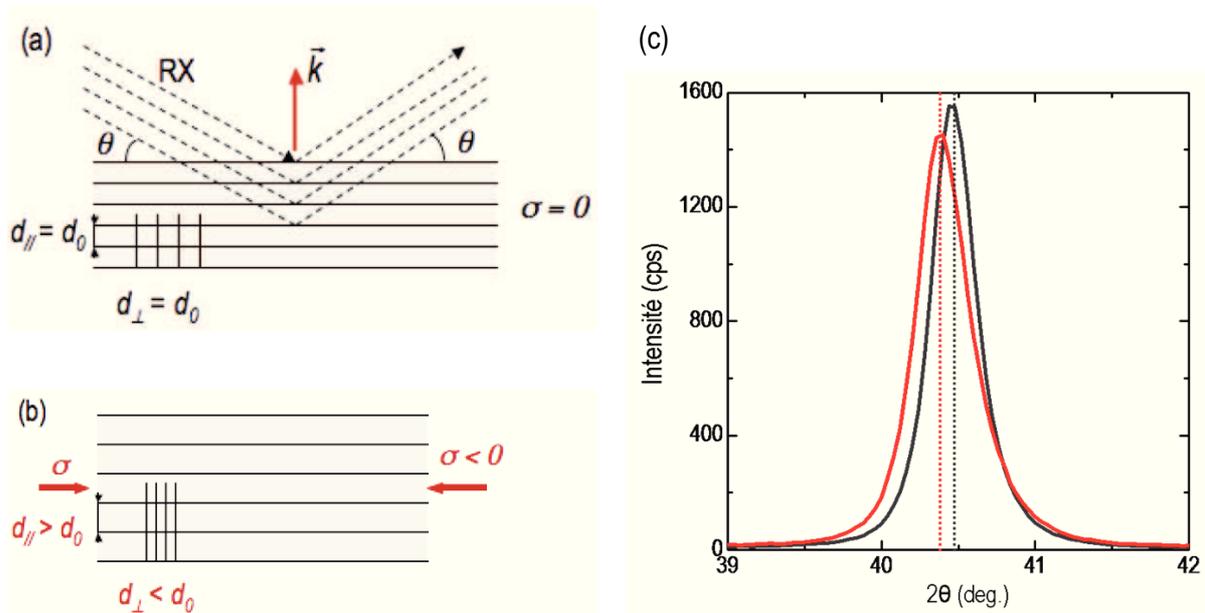


FIGURE 3.18 – Représentation schématique de la réflexion d'un faisceau de RX par des plans cristallographiques et des espaces entre plans dans le cas d'un cristal non-contraint (a) ; le même cristal soumis à une contrainte biaxiale en compression (b) et profils de diffraction d'un film non contraint (noir) et d'un film en compression (rouge) (c).

La déformation définie par l'équation (3.33) est donc reliée à un déplacement de la position du pic de diffraction que l'on peut déterminer en différenciant la loi de Bragg :

$$\varepsilon_{\psi,\phi} = \frac{a_{\psi,\phi}^{hkl} - a_0}{a_0} = -\cotan\theta_0 \Delta(\theta_{hkl}) \quad (3.35)$$

où θ_0 est l'angle de Bragg lié à a_0 . Cette équation nous apporte deux résultats importants : la déformation est proportionnelle au déplacement du pic de Bragg par rapport à sa position de référence, et l'erreur commise sur sa valeur sera d'autant plus petite que l'angle de diffraction sera grand. Le paramètre a_0 correspond au cas où la relation (3.34) s'annule, c'est-à-dire classiquement, lorsque le film n'est pas déformé. Ce paramètre est le plus souvent inconnu ; il a été montré dans différentes études qu'il pouvait différer fortement de celui du matériau massif, du fait d'une composition chimique sensiblement modifiée par la formation d'un mélange aux interfaces ou encore par l'introduction d'impuretés.

La méthode des $\sin^2 \Psi$ utilisée pour la détermination des contraintes biaxiales repose en fait sur la combinaison de deux théories différentes : la diffraction des rayons X et l'élasticité linéaire. Des ouvrages de référence dans ce domaine décrivent de manière très détaillée cette méthode (Noyan, 1987; Haük, 1997).

La théorie de l'élasticité linéaire intervient par l'intermédiaire de la loi de Hooke généralisée, qui permet de relier les déformations aux contraintes :

$$\varepsilon_{ij} = s_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (3.36)$$

avec s_{ijkl} le tenseur d'ordre 4 des compliances, constantes d'élasticité du matériau, exprimé dans le référentiel cristallographique. Une représentation simplifiée de ce tenseur est obtenue en utilisant les règles suivantes (notations de Voigt) :

$$\begin{pmatrix} 11 & 12 & 13 \\ & 22 & 23 \\ & & 33 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 6 & 5 \\ & 2 & 4 \\ & & 3 \end{pmatrix}$$

Les déformations sont mesurées dans le référentiel du laboratoire et les compliances s'expriment dans le repère cristallographique. Ainsi les contraintes, qui sont définies dans le repère échantillon, pourront être déduites de la loi (3.36) à condition de procéder à quelques manipulations sur les tenseurs. Tout d'abord, il faut exprimer le tenseur des contraintes dans le référentiel cristallographique ; puis il faut employer la relation (3.36) pour déterminer le tenseur des déformations et enfin il faut appliquer une matrice de rotation au tenseur obtenu afin de l'exprimer dans le repère du laboratoire. Cette procédure permet ainsi de relier les contraintes présentes dans l'échantillon aux paramètres de maille déterminés expérimentalement, par le biais du paramètre de maille libre de contrainte a_0 et bien évidemment des constantes d'élasticité s_{ij} du repère cristallographique :

$$a_{\psi,\phi}^{hkl} = a_0 \left[1 + f(S_{ij}, \sigma_{ij}) \sin^2 \Psi \right] \quad (3.37)$$

avec $f(s_{ij}, \sigma_{ij})$ une fonction linéaire de la forme $A\sigma_{ij} + B\sigma_{ij} \sin^2 \Psi$. Il faut donc effectuer au moins autant de mesures de paramètres de maille à différents angles Ψ que le nombre de paramètres inconnus recherchés (a_0, σ_{ij}), d'où le nom de la méthode des $\sin^2 \Psi$.

3.3.2 Définition des référentiels

La méthode des $\sin^2 \Psi$ permettant de déterminer les contraintes dans un film mince nécessite de définir trois systèmes de coordonnées différents :

- Le référentiel cristallographique est défini par les trois vecteurs de base \vec{c}_i de la maille unitaire du réseau caractérisant la structure du matériau étudié. Dans le cas des structures cubiques, le repère est : $(\vec{c}_1 = [100], \vec{c}_2 = [010], \vec{c}_3 = [001])$.
- Le repère échantillon est défini par trois vecteurs \vec{e}_i tels que l'un des vecteurs soit dirigé selon la normale à l'échantillon (par convention, il s'agit de \vec{e}_3). Il est par conséquent fonction de l'orientation cristallographique des films étudiés. Dans le cas de nos films de Mo où les plans de type (110) sont parallèles à la surface de l'échantillon, le repère approprié choisi est : $(\vec{e}_1 = [\bar{1}10], \vec{e}_2 = [001], \vec{e}_3 = [110])$.
- Le référentiel du laboratoire L est obtenu en tournant le repère e autour de l'axe \vec{e}_3 , d'un angle Φ appelé angle azimutal, puis en inclinant ce nouveau système d'un angle Ψ également par rapport à l'axe \vec{e}_3 de telle sorte que la direction du vecteur de diffraction coïncide avec l'axe \vec{L}_3 (Fig. 3.19).

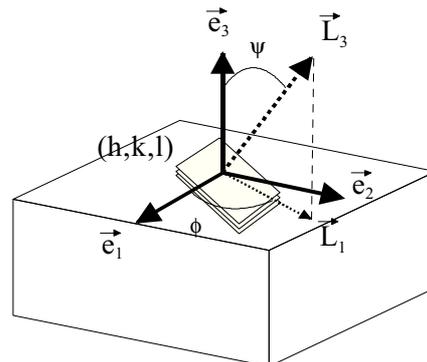


FIGURE 3.19 – Représentation des repères échantillon e et laboratoire L ; Ψ et Φ sont les angles d'Euler.

Les conventions utilisées pour les contraintes et déformations sont telles que le second indice indique la normale au plan dans lequel la quantité considérée s'exerce et le premier définit sa direction. Par exemple, σ_{33} se réfère à une contrainte qui s'exerce sur le plan (\vec{e}_1, \vec{e}_2) et défini selon l'axe \vec{e}_3 .

3.3.3 Description de l'analyse de l'état de déformation-contrainte : cas des films minces de Mo, de structure cubique centré, texturés (110)

L'application de la méthode présentée ci-dessus au cas des films minces nécessite de formuler quelques hypothèses supplémentaires. Une présentation claire et détaillée à ce sujet appliquée aux films minces texturés et de structure cubique est proposée dans l'article de Clemens *et al.* (1992).

Un film mince uniforme est libre de se dilater ou de se contracter suivant la normale à sa surface puisque cette dimension n'est pas fixée par le substrat. Ainsi, le terme σ_{33} est nul, de même que les termes de cisaillement impliquant la normale à la surface σ_{13} et σ_{23} ; le terme σ_{12} est également nul si l'on choisit un référentiel adéquat (ce qui est toujours possible). Le tenseur des contraintes prend alors la forme suivante :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

où σ_{11} et σ_{22} sont appelées les contraintes principales, définies dans les directions principales du plan. L'état de contrainte du film est dit biaxial. Le nombre d'inconnues à déterminer passe alors à 3 ; il faut donc mesurer les paramètres de maille d'une même famille de plan dans trois directions Ψ différentes.

Dans l'hypothèse généralement adoptée pour les films minces d'une contrainte purement biaxiale ($\sigma_{33} = 0$ et $\sigma_{ij} = 0$ avec $i \neq j$) la loi de Hooke s'écrit alors :

$$a_{\psi,\phi}^{(110)} = a_0 \left\{ \begin{array}{l} 1 + \frac{(\sigma_{11} - \sigma_{22})}{2} \left[\frac{J}{2} + \left(\frac{s_{44}}{2} - \frac{3J + 2s_{44}}{2} \sin^2 \phi \right) \sin^2 \psi \right] \\ \frac{(\sigma_{11} + \sigma_{22})}{2} \left[\frac{J}{2} + s_{12} + \left(\frac{s_{44}}{2} + \frac{J}{2} \sin^2 \phi \right) \sin^2 \psi \right] \end{array} \right\} \quad (3.38)$$

avec $a_{\psi,\phi}^{(110)}$ le paramètre de réseau calculé à partir de la distance interplanaire d_{hkl} , déduite de la position des pics de diffraction obtenus pour une famille (hkl) , dans une direction (ψ, ϕ) sélectionnée. Cette relation fait apparaître une dépendance de la déformation avec l'angle azimutal ϕ lorsqu'il y a anisotropie des contraintes ($\sigma_{11} \neq \sigma_{22}$) et/ou anisotropie des constantes d'élasticité (le facteur d'anisotropie $J = s_{11} - s_{12} - s_{44}/2$ est non nul). Dans le cas de nos films de Mo texturés (110), les plans de croissance présentent effectivement une légère anisotropie élastique, la direction $\langle 110 \rangle$ étant la plus douce élastiquement ($J = -0,00127 \text{ GPa}^{-1}$, avec $S_{11} = 0,00263 \text{ GPa}^{-1}$, $S_{12} = -0,00068 \text{ GPa}^{-1}$ et $S_{44} = 0,00917 \text{ GPa}^{-1}$ (Hearmon, 1984). Une représentation graphique du paramètre de maille $a_{\psi,\phi}^{(110)}$ en fonction des $\sin^2 \psi$ fera apparaître un faisceau de droites pour les différentes directions sondées, dont la pente sera proportionnelle à la contrainte. Il devient donc nécessaire de définir une origine des directions azimutales, nous avons choisi la direction la plus déformée, soit ici la direction $[\bar{1}10]$ à été prise en référence à la direction $\phi = 0^\circ$ et correspond à la contrainte principale notée σ_{11} . Ainsi, la direction $[001]$ a été prise en référence à la direction $\phi = 90^\circ$ et correspond à la contrainte principale notée σ_{22} .

Les films de Mo étudiés étant texturés (110), il a fallu sonder différents plans cristallographiques pour avoir accès à suffisamment d'angles Ψ différents. Nous avons alors utilisé la méthode des directions idéales (Haük1997), qui consiste à considérer le film comme monocristallin, c'est-à-dire qu'un plan cristallographique est défini par les trois angles d'Euler (Ψ, Φ, θ) simultanément. La liste des tâches enregistrées, ainsi qu'une projection stéréographique, sont fournies dans l'annexe D. Nous présentons dans le présent travail les tâches de diffraction les plus intenses correspondant aux réflexions de type (110), (200) et (112). Des tâches supplémentaires ont parfois été étudiées, mais cependant elles ne l'ont pas été de façon systématique, en raison d'un temps de comptage prohibitif. Toutefois, 3 directions ont été à chaque fois sondées : $\phi = 0^\circ$; $54,74^\circ$ et 90° .

Les pics de diffraction obtenus ont été ajustés par une fonction Pseudo-Voigt. La radiation $K\alpha_2$ a été prise en compte en considérant un rapport d'intensité $\frac{1}{2}$ entre la radiation $K\alpha_2$ et la radiation $K\alpha_1$. Pour la manipulation des tenseurs ainsi que pour l'analyse des données expérimentales, nous avons utilisé le logiciel de calcul *Mathematica*. Ce dernier nous a permis de tracer l'évolution du paramètre de maille $a_{\psi,\phi}^{hkl}$ déterminé expérimentalement en fonction de $\sin^2 \psi$ et d'ajuster la relation (3.38) aux données expérimentales, et par conséquent de déterminer les paramètres inconnus tels que les contraintes principales σ_{11} et σ_{22} , et le paramètre de maille libre de contrainte a_0 . Les valeurs issues de l'ajustement peuvent être données avec un niveau de confiance défini par l'utilisateur ; nous avons choisi un intervalle de confiance de 95%.

Dans le cas d'un état de contrainte équi-biaxial ($\sigma_{11} = \sigma_{22}$) des films de Mo, l'ajustement des paramètres de maille, $a_{\psi,\phi}^{hkl}$, mesurés en fonction des valeurs de $\sin^2 \psi$ dans les trois directions ϕ sondées, présentera un très faible éclatement des droites ajustées pour les trois directions ϕ sondées en raison de la légère anisotropie élastique du Mo. Le paramètre libre de contrainte a_0 peut être déduit de l'équation 3.38, en posant $a_{\psi,\phi}^{hkl} = a_0$:

$$\sin^2 \psi_0(\phi) = \frac{-J - 4S_{12}}{S_{44} + J \sin^2 \phi} \quad (3.39)$$

avec $\psi_0(\phi)$ la direction de déformation nulle en fonction de l'angle ϕ . Dans le cas du Mo en prenant la direction moyenne dans le plan de croissance, elle correspond à $\sin^2 \psi = 0,47$. La valeur du paramètre de maille correspondante est alors celle du paramètre de maille libre de contrainte.

Dans ce travail de thèse, nous avons analysé l'état de déformation-contrainte de films d'alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ riches en Mo ($x < 0,2$) par la méthode des $\sin^2 \psi$. Même si les effets de taille sont susceptibles de modifier les constantes élastiques du matériau, nous avons considéré les constantes élastiques du Mo massif dans l'analyse. En raison d'un effet d'adoucissement des constantes élastiques avec la teneur en Si (Cf. Chap. 8), l'amplitude des contraintes issue de l'analyse des $\sin^2 \psi$ sera par conséquent surestimée. Toutefois, puisque le facteur d'anisotropie ne variera pas significativement, les valeurs de a_0 ne seront que très peu affectées.

Il est important de souligner que l'analyse présentée ci-dessus s'adresse à des films soumis à un état de contrainte biaxial. Lorsque la croissance s'effectue dans des conditions très énergétiques, les effets d'« atomic peening » se traduisent par la création en volume de défauts de type interstitiel (défauts ponctuels, amas). Les rayons X sondent alors principalement une matrice déformée soumise à une contrainte de nature hydrostatique, donc dans un état triaxial, à laquelle se superpose la contrainte de « fixation » du film sur le substrat (biaxiale). Ce champ de contrainte est plus complexe et une description complète exige de disposer de données supplémentaires : connaissance initiale du paramètre libre de contrainte a_0 ou de données expérimentales portant sur un film soumis à des états de contrainte différents. L'analyse repose sur le modèle proposé par Kamminga *et al.* (1998 ; 2000), analyse qui a été adaptée et appliquée à des films Mo et à des multicouches Mo/Ni préparées par la technique IBS par Debelle *et al.* (2004 ; 2005 ; 2007). Nos films ont été préparés par pulvérisation magnétron, nous montrerons qu'un modèle biaxial est suffisant pour décrire leur état de contrainte et déterminer le paramètre a_0 . L'application d'une tension de polarisation peut cependant favoriser, comme nous le montrerons dans le chapitre 5, la création de défauts en volume, mais sur des films dont le paramètre a_0 est alors connu.

3.3.4 Diffractomètre Seifert XRD-3000

Dans ce type de montage, le détecteur est mobile et se déplace dans le plan de diffusion pour satisfaire une position de Bragg choisie, *ie.* selon un angle 2θ défini ; le mouvement de l'échantillon peut s'effectuer selon les deux angles d'Euler Φ et Ψ (Fig. 3.19). L'angle Φ représente la rotation de l'échantillon dans son propre plan, autour de la normale à la surface de l'échantillon, et l'angle Ψ représente sa rotation autour de la direction perpendiculaire à l'axe du goniomètre (axe autour duquel l'échantillon se meut dans la configuration $\theta - 2\theta$) (Fig. 3.20).

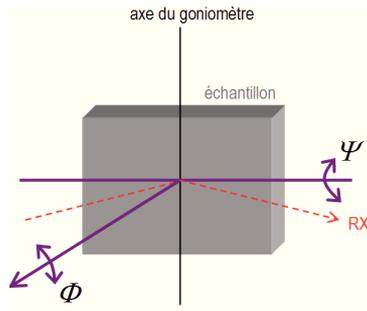


FIGURE 3.20 - Schéma représentant les mouvements de l'échantillon selon les angles Φ et Ψ .

Les mesures des déformations sur nos films minces polycristallins ont été réalisées à partir d'un goniomètre 4-cercles Seifert XRD-3000. Le faisceau de rayons X est issu d'un tube (anti-cathode de cuivre longue) à foyer ponctuel de dimensions $1 \times 1 \text{ mm}^2$. Un filtre de nickel en aval du générateur de rayons X permet l'absorption de la radiation $k\beta$ du cuivre, il est suivi d'un collimateur de diamètre 1 mm. L'intensité diffractée par l'échantillon est recueillie via une fente d'anti-diffusion, puis analysée dans le détecteur situé à 220 mm de l'échantillon via une fente de résolution définissant une ouverture angulaire de $0,13^\circ$, correspondant à une précision relative de $1,5 \cdot 10^{-3}$ sur les mesures de distances dans le domaine $2\theta \approx 40^\circ$.

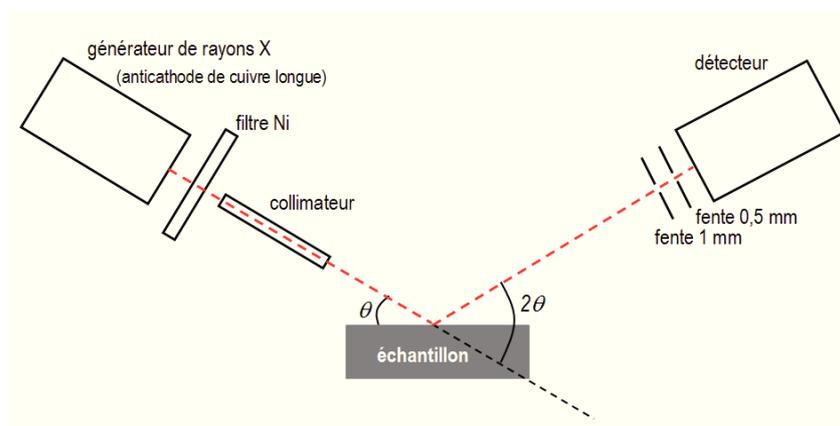


FIGURE 3.21 - Schéma de principe du montage Seifert en géométrie de diffraction aux grands angles.

Un réglage précis du diffractomètre a été réalisé en mesurant les déformations d'une poudre de Si de référence.

PARTIE 2

Présentation des résultats et discussion

Chapitre 4

Interdépendance entre contrainte, transition de phase et microstructure lors de la croissance d'un film métallique de basse mobilité sur un substrat amorphe

4.1 Introduction

L'origine des contraintes intrinsèques qui se développent dans les films minces lors de leur croissance est diverse : croissance en hétéroépitaxie de type 2D, croissance en îlots de type 3D, effets des contraintes de surface et d'interface, croissance cristalline et/ou remise en ordre des régions désordonnées, *etc...* Un grand nombre de travaux ont été consacrés sur le plan fondamental à ce sujet avec, comme nous l'avons rappelé dans le chapitre 2, un accent tout particulier porté ces dernières années à la compréhension de la croissance de films polycristallins de haute mobilité selon un mode 3D. Très peu d'études ont été dédiées à la croissance de films métalliques de basse mobilité.

Nous avons choisi d'étudier et d'analyser plus précisément la relation subtile entre le développement de la contrainte, les transitions de phase et la microstructure lors de la croissance d'un film métallique de molybdène (Mo) par pulvérisation magnétron sur une sous-couche de Si amorphe (*a*-Si). Une telle croissance n'implique évidemment aucune relation d'épitaxie. Notre intérêt pour ce système tient à plusieurs raisons. Le système Mo/Si est un système qui, en raison du très fort contraste de densité, offre de nombreuses applications dans le domaine de l'optique X et UV et plus potentiellement dans le domaine de l'acoustique. Les films à base de métaux de transition réfractaires sont aussi des matériaux utilisés comme couche barrière ou pour la réalisation d'interconnexions dans les dispositifs pour la microélectronique. Sur le plan fondamental, ce système offre l'opportunité d'étudier la relation entre transition structurale, développement des contraintes et paramètres de dépôt lors de la formation d'une interface métal/semi-conducteur amorphe.

Mo et Si sont deux éléments qui présentent, à l'équilibre, une très faible miscibilité en phase solide et un fort effet de taille, mais qui manifestent une certaine affinité chimique puisque plusieurs composés à forte enthalpie de formation sont identifiés dans le diagramme d'équilibre de phases : MoSi_2 , Mo_5Si_3 ... (Cf. Annexe A).

A ces différentes propriétés de volume, il convient de mentionner la forte différence des énergies de surface entre les deux matériaux (Cf. Tab. 4.7).

Dans ce chapitre et faisant suite à cette introduction, nous reporterons nos premières observations sur les mesures *in-situ* de la courbure obtenues lors de la croissance de multicouches *a*-Si/Mo. Une étude détaillée de la croissance d'un film de Mo sur une sous-couche *a*-Si, combinant études microstructurales et mesures *in-situ* de la contrainte sera présentée dans la section 3. L'ensemble des phénomènes, *i.e.* la stabilisation d'une phase amorphe, sa transition vers la phase d'équilibre cristalline et le développement d'une forte contrainte en tension, seront discutés à l'aide d'un modèle thermodynamique simple incluant les contributions de volume, de surface et d'interface. Dans la section 4, nous comparerons les prédictions de ce modèle aux résultats expérimentaux, en modifiant la force motrice pour la transformation polymorphe du film. Dans la section 5, nous montrerons le rôle déterminant des interfaces sur la stabilisation de phases « hors équilibre » et enfin nous conclurons.

4.2 Des films purs aux multicouches Mo/Si : résultats préliminaires

4.2.1 Films purs de Mo et Si sur un substrat de Si (001) oxydé

Une étude de l'influence de la pression de travail à température ambiante lors de la croissance des films purs de référence par pulvérisation magnétron sur substrat « neutre » (substrat Si(001) recouvert d'une couche mince (≈ 2 nm) d'oxyde natif amorphe) a été réalisée. L'objectif de cette étude préliminaire était d'optimiser les conditions de dépôt afin d'obtenir des films denses et peu rugueux tout en limitant les effets d'« atomic peening ». Pour cela, nous avons mesuré *in-situ* l'évolution de la courbure et en avons déduit la force appliquée sur le substrat, ce qui nous livre directement des informations sur l'état de contrainte du film (Cf. Chap. 3). Les figures 4.1-a et b montrent les évolutions de la force intrinsèque obtenues lors de la croissance de films de Mo et de Si amorphe (*a*-Si) pour des pressions de travail comprises dans l'intervalle 0,1 - 0,5 Pa.

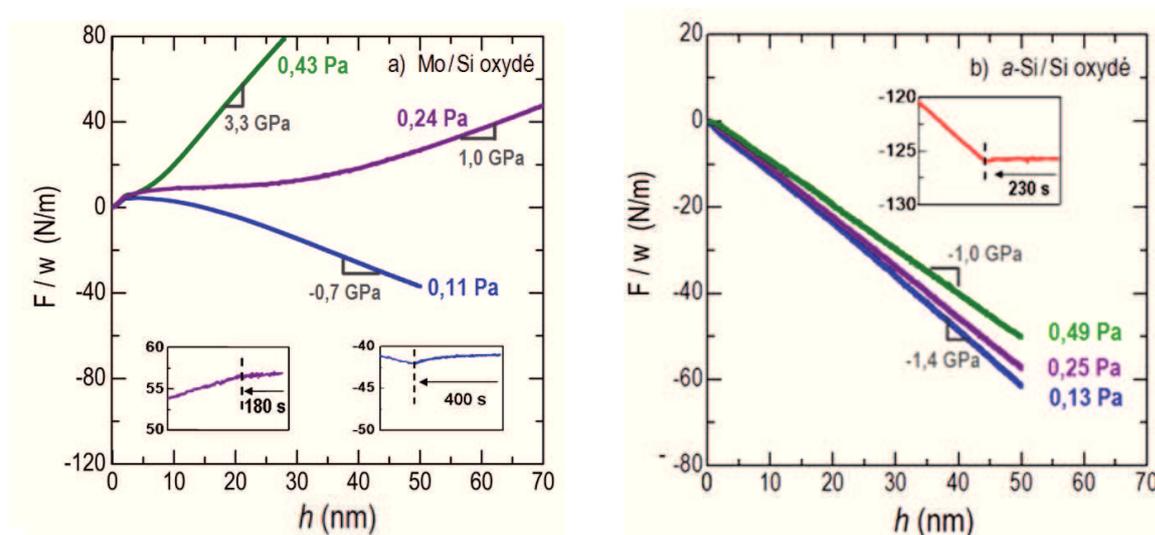


FIGURE 4.1 — Evolution de la force intrinsèque par unité de longueur en fonction de l'épaisseur à vitesse de dépôt fixée $R=0,056$ nm/s et pour différentes pressions de travail : a) films de Mo pur et b) films de Si amorphe ; sur un substrat de Si(001) recouvert d'oxyde natif.

Considérons tout d'abord les évolutions F/w relatives au Mo. Après un premier stade dominé par les effets de la *contrainte de surface*, on observe un basculement d'un état de tension à un état compressif lorsque la pression d'argon dans la chambre est réduite de 0,43 Pa à 0,11 Pa, la transition entre ces deux régimes est observée à $\sim 0,24$ Pa. L'amplitude de la contrainte incrémentale en régime stationnaire qui se développe aux plus fortes épaisseurs, évolue de 3,3 à $-0,7$ GPa. Cette contrainte est stable à l'interruption du dépôt (inserts Fig. 4.1), un très léger effet de relaxation est cependant observé dans les conditions les plus énergétiques ($P=0,11$ Pa) suggérant une possible compétition entre création de défauts et un processus d'élimination. Ce phénomène est bien connu, en particulier pour les matériaux de basse mobilité atomique, il a été reporté dans la littérature à plusieurs reprises (Thornton et Hoffmann, 1989 ; Windischmann, 1992) et est attribué à un effet de densification du film relié à l'incorporation d'atomes en excès dans le film (défauts de nature interstitielle) lorsque l'énergie des espèces pulvérisées augmente et devient supérieure à une énergie critique (Cf. Chap. 1). Le molybdène entre tout à fait dans cette classe puisque la température homologue, rapport de la température du substrat à la température de fusion, est bien inférieure à 0,25 : $\tilde{T} = T_s/T_f \approx 0,12$. En revanche, l'énergie des atomes de Mo pulvérisés et celle des argons (Ar) rétrodiffusés diminuent en raison des pertes d'énergie lors du transport de la cible au substrat, c'est le processus de *thermalisation* (Cf. Chap. 1). En se référant à la figure 1.8, on peut voir que les énergies moyennes des Mo pulvérisés ainsi que celle des Ar rétrodiffusés sont réduites d'à peine 50% en augmentant la pression de travail de 0,11 à 0,43 Pa.

Pour les films de Si, nous observons (Fig. 4.1-b) le développement d'une contrainte stationnaire dès les premiers stades de la croissance, quasi-indépendamment de la pression de travail, et en relativement forte compression ($\sim -1,2$ GPa). Le silicium est ici amorphe, il est en effet bien connu que la structure cubique diamant n'est formée que pour des températures du substrat $T > 900$ K. La génération de cette contrainte intrinsèque en compression nous interpelle à double titre : *i*) la formation d'une contrainte de compression dans une structure amorphe est difficile à concevoir dans la mesure où les mécanismes de réarrangements atomiques sont facilités relativement à une structure cristalline et *ii*) cette contrainte n'est que très peu influencée par l'énergie des adatoms ! On peut évoquer plusieurs mécanismes à l'origine de cette contrainte, soit un effet de densification par un phénomène de capillarité, soit encore un mécanisme d'incorporation d'atomes en excès sous l'impact des adatoms les plus énergétiques. Le rôle possible de chacune de ces contributions sera étudié de manière détaillée dans le chapitre 6.

4.2.2 Développement de la contrainte dans des multicouches Mo/Si : un rapide aperçu

Ces études préliminaires nous ont montré que les films de Si sont dans un état compressif indépendamment de la pression de travail et que ceux de Mo sont dans un état de contrainte influencé par les paramètres de dépôt. Par conséquent, nous pouvons imaginer qu'il est possible de contrôler assez aisément l'état de contrainte global d'une multicouche Mo/Si en ajustant la pression de travail et en adaptant le ratio d'épaisseur entre la sous-couche de Mo et celle de Si. Néanmoins, un aperçu des résultats *in-situ* obtenus lors de la croissance de multicouches Mo/Si, à diverses pressions, suffit à montrer toute la complexité et la subtilité des mécanismes de génération et de relaxation de contraintes mis en jeu.

L'évolution de la force intrinsèque par unité de longueur, F/w , mesurée lors de la croissance d'une multicouche Mo/Si de période 30 nm est reportée sur la figure 4.2. La courbe montre très distinctement une alternance d'évolutions en compression et en tension lors de la croissance respectivement des couches de Si et de Mo. Concernant les sous-couches de Si, on observe un comportement très analogue à celui discuté précédemment pour un film de Si pur sur un substrat de Si : développement d'une forte contrainte en compression (-1,2 GPa), très faiblement dépendante des conditions de pression. Cette contrainte s'avère donc être une contrainte intrinsèque à la croissance.

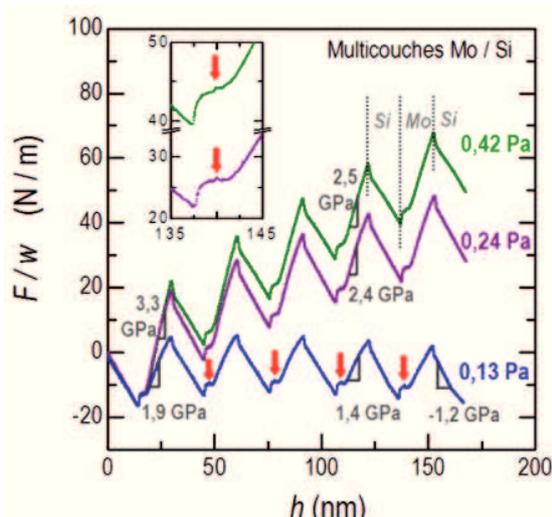


FIGURE 4.2 – Evolution de la force intrinsèque par unité de longueur lors de la croissance d'un film multicouche Mo/Si de période 30 nm x 5,5 sur un substrat de Si(001) oxydé, à différentes pressions de travail et à vitesse de dépôt fixée à $0,063 \pm 0,008$ nm/s.

Comme on peut le voir, l'évolution dans les sous-couches de Mo diffère de celle observée pour un film de Mo pur déposé sur substrat de Si oxydé. L'évolution de la force au cours des premiers stades est très complexe : elle est caractérisée initialement par un saut abrupt, elle présente ensuite au cours d'un second stade un plateau où apparaît de manière reproductible un petit transitoire (flèches rouges sur la figure 4.2), suivi d'une forte variation de la force associée au développement d'une très forte contrainte en tension ($\sim 2 - 3$ GPa), s'infléchissant cependant progressivement avec le nombre de répétitions, c'est le troisième stade. Remarquons que la contrainte de tension résiste aux conditions de dépôt les plus énergétiques : son amplitude est de 1,9 GPa pour un dépôt à pression de 0,13 Pa alors que la contrainte d'un film de Mo déposé dans des conditions équivalentes sur un substrat de Si oxydé (Fig. 4.1-a) est compressive ($-0,7$ GPa).

L'état des contraintes est d'un intérêt majeur pour l'utilisation des multicouches Mo/Si, en particulier en terme de stabilité pour des applications optiques. La caractérisation de l'état de contrainte a été le plus souvent effectuée par des mesures *ex-situ* de la courbure et donc de manière globale. Nous pouvons citer une étude récente et détaillée (Pynegin *et al.*, 2008) portant sur la caractérisation des déformations élastiques des sous-couches de Mo, donnant ainsi accès à l'état de contraintes, à l'aide de la technique de diffraction des rayons X (DRX). Enfin, l'étude *in-situ* réalisée par Freitag et Clemens (1998) sur des multicouches de période 6,7 nm est à retenir. Les conditions expérimentales de leur travail étaient très similaires aux nôtres : méthode de mesure de la courbure et conditions de pulvérisation. Nos résultats sont en bon accord avec les leurs, néanmoins le développement de la contrainte de tension dans les couches de Mo n'était pas observé dans l'étude de Freitag et Clémens en raison de la faible épaisseur des couches de Mo (2,8 nm) ; le phénomène transitoire, bien que perceptible, était assez peu visible et n'était pas relevé.

Il ressort clairement de ces résultats préliminaires que les évolutions de la contrainte dans les sous-couches de Mo ne peuvent être interprétées d'une manière directe et simple. Ils mettent en avant le rôle important des premiers stades de la croissance sur le développement de la contrainte. Pour étudier plus précisément le rôle de l'interface ainsi que les propriétés des films minces Mo et Si, il est nécessaire de compléter ces analyses *in-situ* de l'évolution de la contrainte en cours de la croissance, par des études microstructurales détaillées. Après une description de la microstructure des films de Mo sur une sous-couche de Si amorphe (*a*-Si), nous nous intéresserons au rôle important des interfaces et à leur impact sur les conditions de nucléation d'un film mince métallique déposé par pulvérisation magnétron.

4.3 Croissance d'un film de Mo sur une sous-couche *a*-Si

4.3.1 Caractérisations *ex-situ* de la microstructure

Pour décrire la microstructure des films de Mo, nous nous sommes attachés à évaluer les paramètres caractéristiques comme le degré de texture, la mosaïcité, la taille des domaines diffractants dans la direction de croissance, la densité du film et la rugosité de surface.

La figure 4.3-a montre un spectre DRX caractéristique d'un film de Mo ($h=412$ nm) déposé à 0,24 Pa, sur une sous-couche *a*-Si, elle-même pré-déposée sur un substrat de Si(001). Le spectre a été enregistré dans une géométrie asymétrique $\omega-2\theta$, avec un décalage $\theta-\omega$ de $0,7^\circ$ afin d'atténuer l'intensité de la réflexion (004) du substrat de Si. Nous n'observons sur cette large plage que deux pics de diffraction, correspondant aux réflexions Mo (110) et Mo (220) d'une structure cubique centrée (CC). Le film présente donc une texture (110) quasi-parfaite. L'analyse des profils de diffraction, en séparant les contributions provenant des raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ émises par l'anti-cathode de cuivre et en ajustant le profil avec une fonction de type « Pseudo-Voigt » (combinaison linéaire d'une lorentzienne et d'une gaussienne), conduit à des distances interplanaires moyennes $d_{110} = 2,225 \pm 0,002$ Å et $d_{220} = 1,113 \pm 0,001$ Å, soit une distance proche de la distance d'un matériau massif (2,2254 Å), ce qui suggère que la contrainte moyenne aux très grandes épaisseurs du film est très faible.

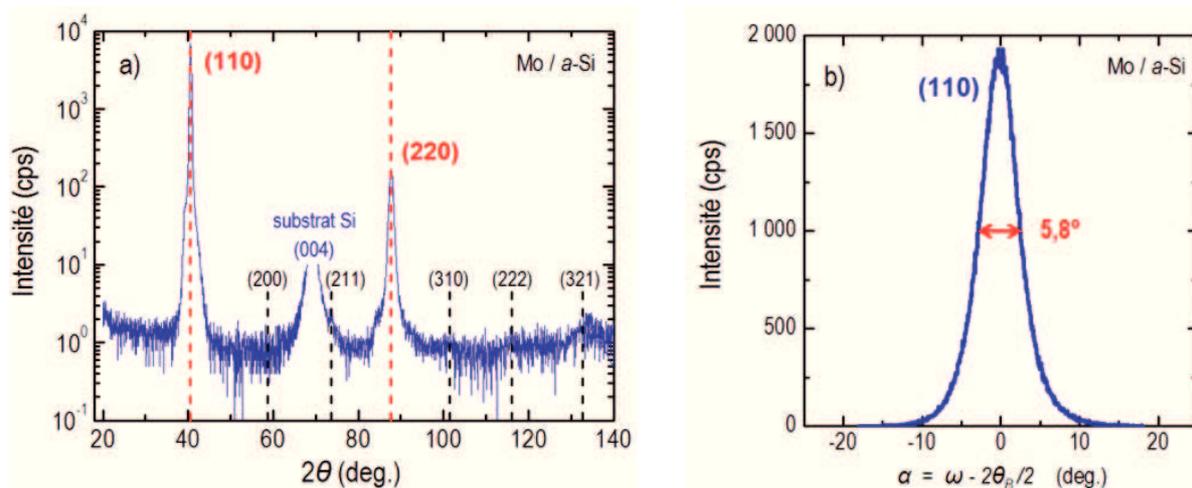


FIGURE 4.3 – a) Diffractogramme de rayons X aux grands angles, en géométrie asymétrique $\omega-2\theta$, décalé de $0,7^\circ$, d'un film de Mo ($h = 412$ nm) déposé par pulvérisation magnétron sur une sous-couche *a*-Si. Les traits pointillés indiquent la position des pics d'une poudre de Mo de référence présentant la structure CC ; b) Balayage en ω sur le maximum du pic (110) pour un film Mo/*a*-Si ($h = 123$ nm).

Nous présentons sur la figure 4.3-b un profil d'intensité typiquement obtenu sur des films de Mo pur lors de balayages ω ou « rocking curves » en fixant le vecteur de diffraction sur le maximum des pics (110). La distribution d'intensité ajustée à une gaussienne présente une largeur de $\sim 6^\circ$ (Fig. 4.3-b), elle est centrée à la position $2\theta_B/2$ et diffère peu entre les deux ordres, ce qui tend à prouver qu'elle provient essentiellement de la mosaïcité, c'est-à-dire de la distribution angulaire des plans diffractants autour de la direction de croissance, et peu de la taille des domaines cohérents dans les plans de croissance.

Enfin, nous avons également réalisé des balayages en ϕ au cours desquels nous avons fait tourner l'échantillon dans son plan tout en maintenant les angles d'incidence θ_B et d'émergence $2\theta_B$ de façon à ce que les plans cristallographiques sondés soient en position de Bragg. Cette méthode permet de caractériser les désorientations dans le plan du film. Nous avons observé des balayages en ϕ d'intensité constante, confirmant une texture de fibre de type $\langle 110 \rangle$.

Afin d'obtenir des informations plus précises sur le mode de croissance, nous avons souhaité caractériser la taille moyenne des domaines cohérents dans la direction de croissance. Ces films étant soumis à de fortes contraintes intrinsèques, la largeur des pics de diffraction comporte une contribution liée aux microdéformations et par conséquent la loi de Scherrer ne peut nous donner cette information. Nous avons ici utilisé une méthode directe d'analyse, dite de la largeur intégrale, des pics de diffraction, nommée encore méthode de Williamson et Hall (1953). Cette méthode suppose que l'élargissement des pics de diffraction provient d'une contribution instrumentale et d'une contribution intrinsèque à l'échantillon résultant, d'une part de la présence de microdéformations dans l'échantillon, et d'autre part de la taille finie des domaines cohérents dans la direction du vecteur de diffraction, donc ici dans la direction normale à la surface de l'échantillon. L'ajustement des profils de diffraction a été réalisé à l'aide d'une fonction de type Pseudo-Voigt, nous avons ainsi pu déterminer la largeur intégrale $\beta(2\theta)$, cette grandeur normalisée est le rapport de l'aire intégrée du pic à sa hauteur. Cette largeur (en radians) peut être convertie en fonction du module du vecteur de diffusion $q = 4\pi \sin(\theta) / \lambda$ selon :

$$\beta(q) = \frac{2\pi}{\lambda} \cos \theta \cdot \beta(2\theta) \quad (4.1)$$

La contribution de la dimension finie des grains à la largeur intégrale est bien connue, elle est donnée par la loi de Scherrer : $\beta_{\text{taille}}(q) = 2\pi/\bar{L}$ où \bar{L} est la taille apparente des cristallites. Cette contribution est indépendante de q . Dans l'approche de Williamson et Hall, l'élargissement de la raie due à des déformations inhomogènes augmente linéairement avec q :

$$\beta_{\text{def}}(q) = 2eq \quad (4.2)$$

où e est l'écart-type de la distribution des déformations, grandeur caractérisant les microdéformations.

Dans la version linéaire de la représentation de Williamson et Hall, il est supposé que la largeur intégrale d'un pic de diffraction résulte de la somme linéaire des largeurs intégrales des distributions de taille et de microdéformations. La distribution de déformations étant plutôt soumise à une loi gaussienne, il est alors plus exact de considérer sa contribution sous une loi d'additivité de type quadratique, ce qui est assez inapproprié pour la contribution provenant de la taille finie des domaines diffractants. Certains auteurs

proposent alors une analyse mixte, souvent nommée analyse de type « Cauchy-Gauss » (Warren 1959). Cette variante consiste à considérer un profil lorentzien pour l'effet de taille et un profil gaussien pour les déformations ; cette approche conduit à la loi d'additivité suivante :

$$\beta(q) = \frac{2\pi}{\bar{L}} + \frac{(2eq)^2}{\beta(q)} \quad (4.3)$$

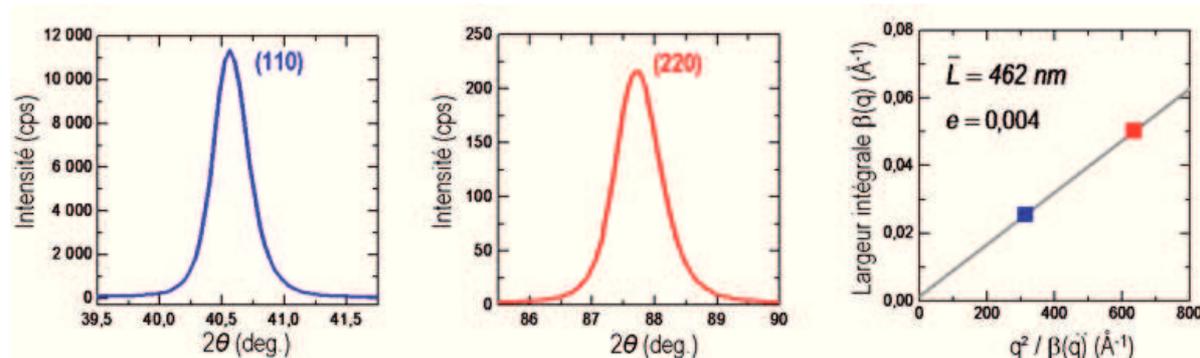


FIGURE 4.4 – Pics de diffraction obtenus en géométrie symétrique θ - 2θ correspondant aux plans d'empilement (110) et (220) d'un film de Mo ($h = 412$ nm) déposé sur une sous-couche a-Si ; microdéformations e et longueur de cohérence \bar{L} associées.

Les variations de $\beta(q)$ en fonction de $q^2/\beta(q)$, représentées pour un film Mo sur la figure 4.4-c, permettent d'estimer \bar{L} et e . On peut noter le poids considérable des microdéformations à la largeur intégrale. L'estimation de $2\pi/\bar{L}$, et donc de \bar{L} , est par conséquent entachée d'une forte incertitude atteignant près de 100 %. Nous obtenons ici $\bar{L} = 462$ nm alors que l'épaisseur du film est $h = 412$ nm. L'analyse des profils de diffraction réalisée sur une série de films de Mo purs de différentes épaisseurs, montre que la taille moyenne des domaines diffractant dans la direction de croissance $\langle 110 \rangle$ est supérieure ou est de l'ordre de l'épaisseur du film. La longueur de cohérence est en quelque sorte limitée par l'épaisseur du film. Les microdéformations sont importantes $e = 0,4\%$, mais néanmoins d'un niveau bien plus bas que celles des films de Mo élaborés par pulvérisation directe par faisceau d'ions Ar : $e = 2\%$ (Debelle, 2005).

Les films de Mo obtenus lors de la croissance sur une sous-couche a-Si présentent une texture quasi-parfaite (110) et la taille moyenne des domaines cohérents est approximativement égale à l'épaisseur du film : la microstructure peut être assimilée à une structure colonnaire, toutes les colonnes étant orientées selon la direction $\langle 110 \rangle$. Par référence au diagramme de Thornton, cette microstructure est assez caractéristique d'un mode de croissance de type II, mode observé lors d'une croissance par évaporation thermique à des températures homologues bien plus élevées, $T_s/T_f > 0,4$.

Les observations plus locales en Microscopie Electronique à Transmission (MET) sur une multicouche Mo/Si (25nm x 8 bicouches) confirment les résultats précédents. L'image HR obtenue selon l'axe de zone [110] du Si montre bien la texture (110) du Mo et une croissance cohérente sur toute l'épaisseur de la sous-couche de Mo (Fig. 4.5). On notera aussi sur cette image l'existence d'une couche d'alliage amorphe d'épaisseur quasi-constante ($\sim 1,8$ nm) à l'interface Mo/Si et la présence d'une plus forte rugosité à l'interface Si/Mo, corrélée à la structure colonnaire. Cette interface semble également bordée d'un alliage amorphe, ce contraste peut

néanmoins provenir d'un effet de projection sur cette interface rugueuse. Ces interfaces asymétriques constituent une propriété intrinsèque des multicouches Mo/Si bien connue (Stearns *et al.*, 1990 ; Bajt *et al.*, 2001 ; LARGERON *et al.* 2006). Des études, antérieures sur les multicouches Mo/Si, ont mis en évidence la forte réactivité aux interfaces et notamment ont révélé la présence d'un alliage riche en Si à l'interface Mo/Si de composition proche de MoSi_2 formé quel que soit la méthode de dépôt (évaporation thermique ou pulvérisation).

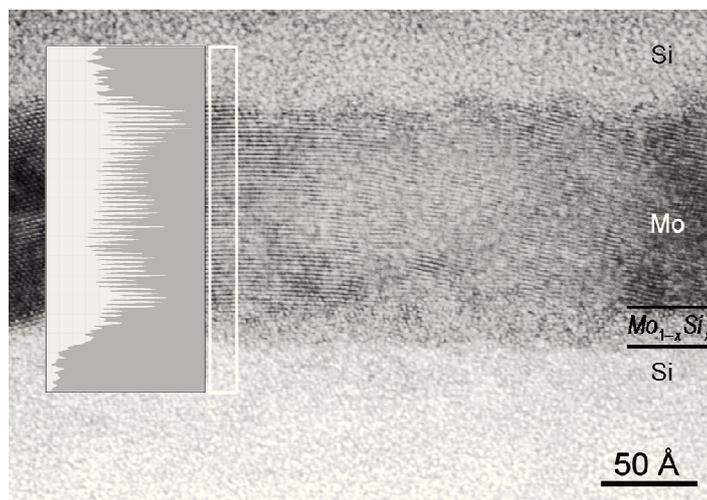


FIGURE 4.5 – Micrographie METHR présentant une période d'une multicouche Mo/Si (25 nm x 8 bicouches). On notera sur cette figure l'empilement régulier des plans (110) de la couche de Mo bien révélé par l'analyse des contrastes ainsi que la présence d'un alliage interfacial riche en Si à l'interface Mo/Si.

Les profils de densité des films ont été étudiés par réflectométrie de rayons X (XRR). Les spectres XRR ont été comparés à des spectres théoriques calculés à partir d'un formalisme optique basé sur les lois de Fresnel, modélisant l'interaction des rayons X avec la matière aux petits angles de diffusion (Parrat, 1954). En sondant les modulations de densité électronique dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon, il permet de déterminer les caractéristiques du film telles la densité, les rugosités et l'épaisseur.

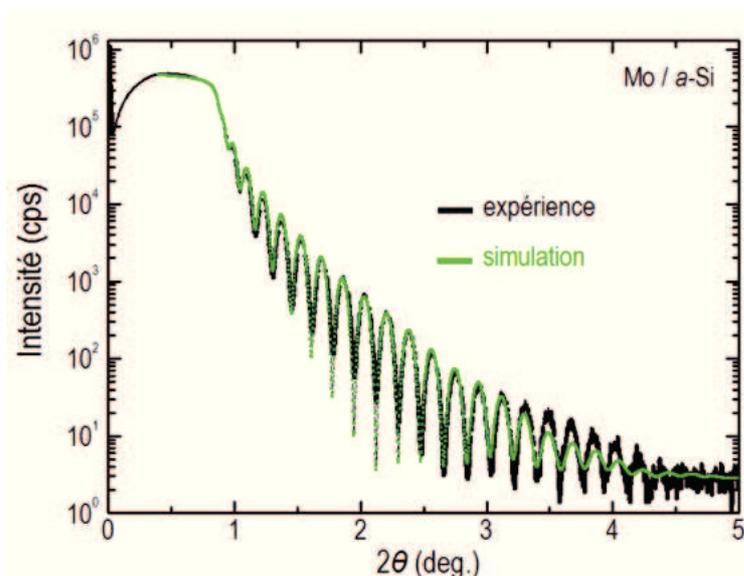


FIGURE 4.6 – Spectre de réflectométrie X, et simulation correspondante, d'un film de Mo élaboré par pulvérisation magnétron sur une sous-couche a-Si.

La figure 4.6 montre un spectre XRR obtenu pour un film de Mo et pour comparaison le meilleur ajustement correspondant. Les données de la figure montrent des franges d'égale épaisseur, appelées franges de Kiessig dues aux interférences entre les ondes réfléchies à l'interface vide/film et celles qui sont réfléchies à l'interface film/substrat. Une bonne modélisation nécessite de prendre en compte les rugosités de surface et d'interfaces et finalement en tout dernier lieu l'existence d'une couche de surface légèrement oxydée. Les films de Mo ainsi formés sont denses, leur masse volumique est de $10,20 \pm 0,10 \text{ g.cm}^{-3}$, équivalente à celle d'un Mo massif. Les épaisseurs de films déduites de l'ajustement au modèle, nous permettent d'étalonner les vitesses de dépôt. Les valeurs de rugosité sont de l'ordre de 0,6 nm à l'interface Mo/a-Si, et 0,9 nm pour la couche de surface.

En résumé, les films de Mo déposés sur a-Si sont denses et de structure de type cubique centré ; ils présentent une croissance texturée (110) avec une mosaïcité $\sim 6^\circ$, l'extension des grains sur toute l'épaisseur leur confère un aspect colonnaire.

4.3.2 Transition de phase et développement de la contrainte lors de la croissance d'un film de Mo sur a-Si

Mesures *in-situ* de la courbure – Présentation générale de l'évolution

L'évolution de la force intrinsèque lors de la croissance d'un film de Mo sur une sous-couche a-Si est présentée sur la figure 4.7, pour différentes conditions énergétiques de dépôt.

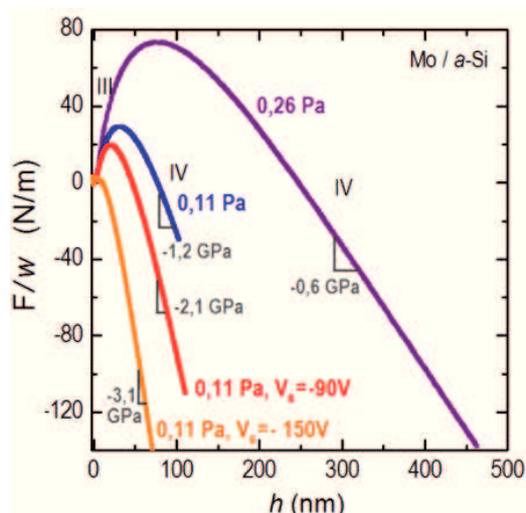


FIGURE 4.7 – Evolutions de la force intrinsèque par unité de longueur lors de la croissance d'un film de Mo sur une couche a-Si pour différentes conditions énergétiques de dépôt (vitesse de dépôt fixée à 0,120 nm/s).

D'une manière générale, les courbes de force montrent une allure commune caractérisée par le développement d'une forte contrainte en tension, tandis qu'aux très fortes épaisseurs, la contrainte bascule vers un régime stationnaire en compression, ceci d'autant plus rapidement que la pression de travail est basse. Ce régime (stade IV) est fortement influencé par les conditions énergétiques. Un affaiblissement de la contrainte de tension est parallèlement observé (stade III). L'application d'une tension de polarisation V_s au substrat, couplée

à une décompensation des aimants à la cathode, provoque le bombardement du film par des ions Ar^+ d'énergie $e(V_p - V_s)$ où V_p est le potentiel plasma (quelques volts) qui sera supposé ici négligeable devant V_s , renforçant la contribution compressive.

Lors de la croissance du film métallique sur une sous-couche *a*-Si, l'évolution présente donc un passage de tension à compression (T-C), donnant à l'évolution le caractère d'une courbe « en cloche ». Cette allure rappelle le comportement « Compression-Tension-Compression » (C-T-C) observé lors de la croissance tridimensionnelle (3D), ou croissance selon un mode Volmer-Weber (VW), de films métalliques polycristallins à haute mobilité (Abermann et Koch, 1985; Shull et Spaepen, 1996; Floro *et al.*, 2001, Chason *et al.*, 2002; Friesen et Thomson, 2002; Leib *et al.*, 2009). Ce dernier comportement est bien identifié et couplé à une évolution microstructurale spécifique : les contraintes initiales en compression sont générées par des effets de la contrainte de surface durant la nucléation d'îlots discrets, cette phase initiale est suivie d'un régime en tension durant l'étape de coalescence des îlots, et puis lorsque le film devient continu, d'un stade compressif dont l'interprétation est plus controversée (Cf. Chap. 2).

Afin de caractériser le mode de croissance du Mo, nous avons réalisé des observations *ex-situ* en microscopie à champ proche (AFM) immédiatement après dépôt des films. La morphologie de surface d'un film de Mo ($h = 7$ nm) à 0,24 Pa est montrée sur la figure 4.8-a, elle est caractérisée par une très faible rugosité *rms* (0,29 nm) et l'absence d'îlots 3D, ce qui évoque une croissance bidimensionnelle. Cette croissance de type quasi « couche par couche » se poursuit aux fortes épaisseurs (Fig. 4.8-b), la rugosité *rms* n'est que de 0,50 nm à $h = 34$ nm. Afin de nous en convaincre, nous présentons les images 4.8-c et 4.8-d de la surface d'un film d'argent élaboré également par pulvérisation magnétron à une pression de 0,77 Pa. Ces images mettent distinctement en évidence à $h = 3$ nm une forte rugosité associée à la formation d'îlots discrets, première étape d'une croissance selon un mode Volmer-Weber (VW), et d'autre part à $h = 30$ nm, une coalescence de ces îlots.

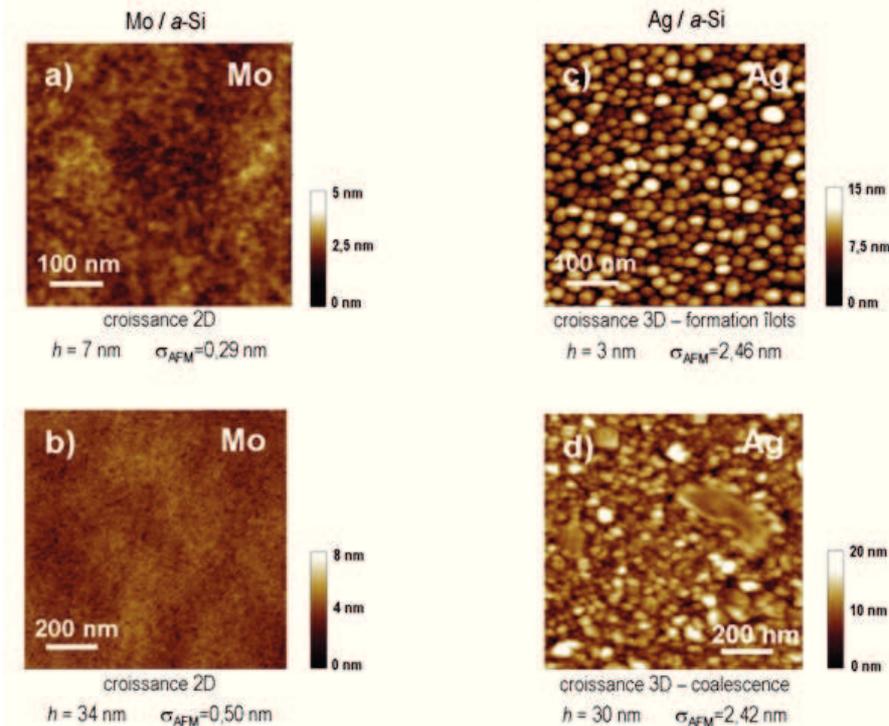


FIGURE 4.8 – Images AFM de la topographie de surface de films minces élaborés par pulvérisation magnétron a) Mo $h = 7$ nm ; b) Mo $h = 34$ nm ; c) Ag, $h = 3$ nm ; d) Ag $h = 30$ nm ; les valeurs de la rugosité *rms*, σ_{AFM} , sont aussi reportées.

La comparaison des courbes d'évolution de la force, déduites des mesures *in-situ* pour des films de Mo et d'Ag, est également intéressante (Fig. 4.9). L'épaisseur à laquelle apparaît l'inversion T-C dans le film de Mo varie selon la pression de 30 à 75 nm (Fig. 4.9-a) ; de telles épaisseurs sont bien trop grandes pour être attribuées à la fin du régime de coalescence et donc à la formation d'un film continu. Le comportement du film d'Ag préparé par pulvérisation magnétron est globalement assez similaire à celui des films préparés par évaporation thermique que ce soit lors de la croissance, de l'interruption ou de la reprise (Cf. Chap. 2) ; il présente cependant quelques particularités : la transition vers un régime compressif (T-C) est observée à une épaisseur d'un ordre de grandeur plus basse (14 nm), l'évolution en compression est par ailleurs plus abrupte, et par conséquent la contrainte incrémentale qui est générée dans ce stade plus forte. Toutes ces observations semblent indiquer que le taux de nucléation des films élaborés par la méthode de pulvérisation est plus élevé que par évaporation thermique.

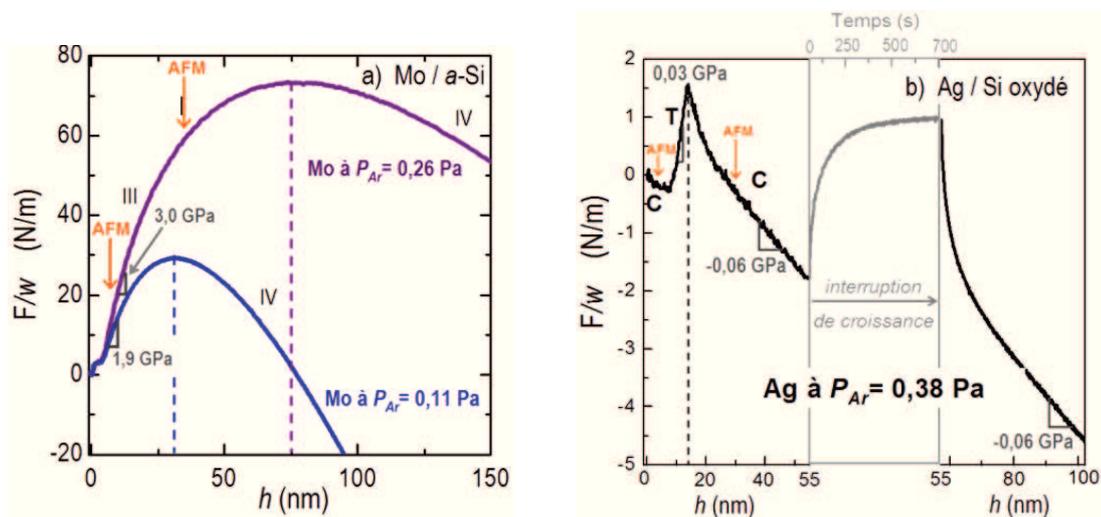


FIGURE 4.9 – Evolution de la force intrinsèque par unité de longueur lors des premiers stades de la croissance de films minces élaborés par pulvérisation magnétron : a) films de Mo élaborés à 0,119 nm/s et à différentes pressions de travail, b) film d'Ag élaboré à 0,120 nm/s et à 0,38 Pa.

Premiers stades de croissance : analyse des évolutions de la microstructure et de la contrainte

Dans le présent paragraphe, nous allons nous intéresser aux tous premiers stades de la croissance d'un film de Mo sur une sous-couche *a*-Si. Le mode de croissance quasi-bidimensionnelle de ce film peut être favorisé par la faible mobilité des adatoms, mais peut également résulter de la forte affinité chimique avec le Si donnant lieu à la formation d'une couche d'alliage d'épaisseur finie, très riche en Si. Il est bien connu que les effets interfaciaux (forte affinité chimique entre le film et le substrat, hétéroépitaxie, ségrégation, effet surfactant...) se manifestent de façon plus critique dans les premiers stades de la croissance d'un film sur un substrat.

Sur la figure 4.10, nous présentons l'évolution de la force intrinsèque en fonction de l'épaisseur du film au cours des premiers stades de la croissance d'un film de Mo sur une sous-couche *a*-Si, et parallèlement nous reportons une série de diffractogrammes de rayons X obtenus en mode Bragg-Brentano et en géométrie symétrique θ - 2θ , pour des multicouches Mo/Si de différentes périodes. Ces spectres correspondent aux profils

de diffraction des sous-couches de Mo. Le Si étant amorphe, aucune interférence constructive de couche à couche ne se produit, ces spectres sont caractéristiques d'une diffraction par une couche unique avec cependant l'intensité multipliée par le nombre de répétitions. On distingue de part et d'autre du pic central, des pics satellites dont l'espacement est inversement proportionnel à l'épaisseur de la couche cristalline ; ce type de profil qui peut être décrit par une fonction de Laüé est la signature de couches d'épaisseur finie et cohérentes sur toute leur épaisseur. Ces spectres portent différentes informations relatives à la microstructure des couches, une analyse détaillée sera donnée dans le chapitre 7 dédié aux multicouches Mo/Si. Nous voulons ici souligner l'existence d'une transition structurale des couches de Mo : pour des épaisseurs h_{Mo} inférieures ou égales à 2 nm, les sous-couches de Mo sont amorphes alors qu'à $h_{Mo} = 2,2$ nm le signal de diffraction indique la formation d'une couche cristalline. Cette transition de phase a déjà été identifiée dans la littérature, l'épaisseur critique comprise entre 2 et 2,2 nm est en bon accord avec les observations antérieures (Löhmann *et al.*, 1999; Bajt *et al.* 2001; LARGERON *et al.*, 2006).

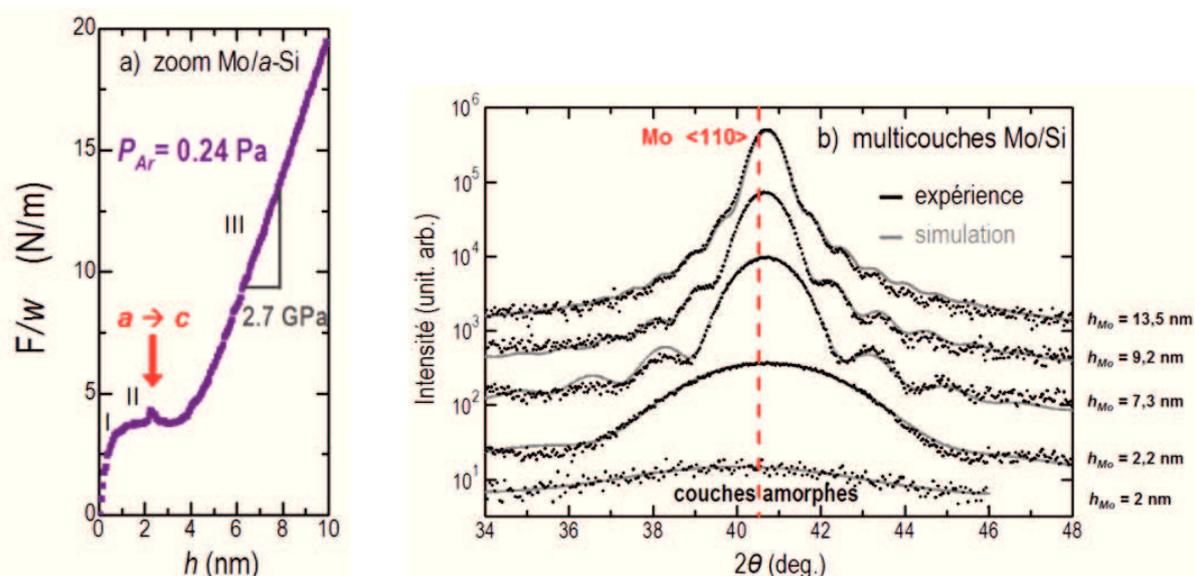


FIGURE 4.10 – a) Zoom sur les premiers stades de l'évolution de la force intrinsèque par unité de longueur lors de la croissance d'un film de Mo sur une sous-couche a-Si, pour une pression de travail de 0,24 Pa (vitesse de dépôt 0,080 nm/s) ; b) Evolution des diffractogrammes de rayons X en géométrie symétrique θ - 2θ , en fonction de l'épaisseur des sous-couches de Mo, dans des multicouches Mo/Si élaborées par pulvérisation magnétron.

L'évolution de la force intrinsèque lors de la croissance d'un film de Mo sur une sous couche a-Si peut être décomposée (Fig. 4.10-a) suivant quatre stades :

- un premier stade (I) correspondant à la variation abrupte et positive de la force intrinsèque durant la croissance initiale sur la sous-couche a-Si, ce stade est caractéristique d'un *changement de la contrainte de surface*,
- un second stade (II) représenté par un plateau de force quasi-constante est associé à la croissance du Mo en phase amorphe, il se poursuit jusqu'à une épaisseur critique de 2,2 nm pour laquelle nous observons un phénomène transitoire (flèche rouge), phénomène bien reproductible (Cf. Fig. 4.2) que nous associons à la transition de phase a-c, se produisant d'une manière brutale à $h = h^*$;
- le troisième stade (III) est caractérisé par le développement d'une forte contrainte de tension;

- enfin un stade (IV) observé aux fortes épaisseurs, correspondant à un régime stationnaire en compression (Fig. 4.7 et 4.9) pour lequel l'amplitude de la contrainte semble directement liée aux conditions de pression.

Durant le stade (I), la variation abrupte de la force F/w est associée à la *différence des contraintes de surface* (*surface stress*) des deux éléments et peut inclure une contribution interfaciale, nommée *interface stress* :

$$\Delta f_{ss} = f_{Mo} - f_{a-Si} + f_{Mo/a-Si} \quad (4.4)$$

Son extension en épaisseur est fonction du mode de croissance ; il a été établi (Müller et Thomas, 2000) que cette dernière contribution chute de manière exponentielle avec l'épaisseur selon :

$$F/w)_{Mo/a-Si} = \Delta f_{ss} \left(1 - e^{-h/\xi} \right) \quad (4.5)$$

Dans cette expression ξ représente une longueur d'écran qui traduit le fait qu'une couverture de la sous-couche *a-Si* par du *Mo* s'étend sur une épaisseur finie. Si l'on prend en compte une possible contribution en volume s'appliquant parallèlement, on peut alors de façon générale exprimer l'évolution de la force selon :

$$F/w = \Delta f_{ss} \left(1 - e^{-h/\xi} \right) + \bar{\sigma} h \quad (4.6)$$

La contribution de la contrainte intrinsèque de volume du film de *Mo* à l'état amorphe ($h < h^*$) étant négligeable, nous avons directement estimé la contribution liée au *surface stress*, en ajustant directement l'évolution de la force F/w (Fig. 4.11) avec l'équation 4.5.

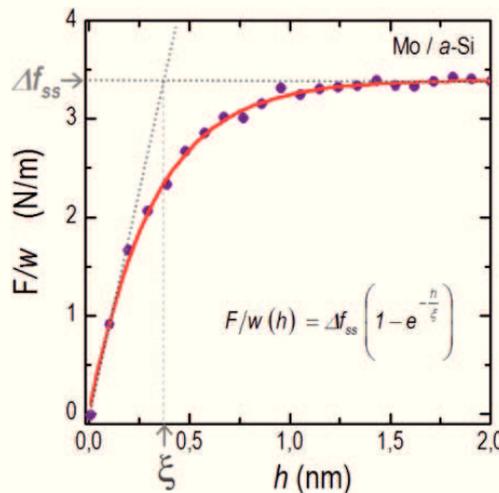


FIGURE 4.11 – Estimation de la contribution des effets de *surface stress* sur l'évolution de la force F/w (courbe violette) au cours du stade I de la croissance d'un film de *Mo* sur sous-couche *a-Si*, et ajustement (courbe rouge) par une fonction exponentielle (Equation 4.5).

Les meilleurs ajustements ont été obtenus pour $\Delta f_{Mo/a-Si} = 3,4 \pm 0,1 N/m$ et $\xi = 0,30 \pm 0,05 nm$. La faible longueur d'écran trouvée ici indique que le film de *Mo* recouvre rapidement la sous-couche *a-Si* confirmant ainsi que la croissance s'effectue selon un mode quasi « couche par couche ». Pour une épaisseur de $\sim 2\xi_{Mo} = 0,6 nm$, la variation de F/w a pratiquement atteint la valeur maximale $\Delta f_{Mo/a-Si}$, l'interface est alors formée et le *Mo métallique* recouvre alors la surface du silicium. Il est intéressant de remarquer que cette épaisseur coïncide avec celle de *Mo* engagée dans la formation de l'alliage interfacial (Cf. Chap. 7).

L'amplitude du saut global $\Delta f_{Mo/a-Si} = 3,4 \pm 0,1 N/m$ excède légèrement la différence entre les valeurs des contraintes de surface reportées dans la littérature pour Mo(110) et a-Si (Tab. 4.1), ce qui peut suggérer l'existence d'une petite contribution interfaciale de $\sim 0,75 N/m$.

TABEAU 4.1 – Valeurs calculées ou expérimentales des énergies de surface, γ , et des contraintes de surface, f , relatives aux surfaces Mo(110) et a-Si ainsi que leurs différences pour une interface Mo(110) / a-Si.

	Mo(110)	a-Si	Mo(110)/ a-Si	
f (N/m)	4,15 ^(a)	1,5 \pm 1.2 ^(b)	Δf (N/m)	$\sim 2,65$
γ (N/m)	3,45 ^(c) ; 3,14 ^(d) ; 3,20 ^(a) 2,91 ^(b) ; 3,00 ^(f) (exp)	1,05 \pm 0,14 ^(b) ; 1,07 \pm 0,06 ^(e)	$\Delta\gamma$ (N/m)	$\sim 2,40$

Ref : ^aKadas, 2006 ; ^bHara *et al.*, 2005 ; ^cVitos *et al.*, 1998 ; ^dMethfesel *et al.*, 1992 ; ^eIzumi *et al.*, 2004 ; ^fTrimble&Cammarata, 2008.

Relation entre la contrainte de tension et le changement de volume lors de la transition de phase a - c

La transition a-c est détectée par un saut brutal de la force en tension, ce qui laisse penser que cette transition s'effectue de manière explosive dès que les germes cristallins atteignent une taille critique. L'inversion aussi brutale du signe de la contrainte après ce saut confère aux évolutions un comportement bien caractéristique (Fig. 4.10-a). La génération de cette contribution compressive, et transitoire, surprend. Cet effet semble traduire la présence de modifications dans la couche recristallisée (à $h < h^*$), ces modifications peuvent être spontanées mais éventuellement induites sous l'impact des particules énergétiques ; si tel est le cas, on peut alors dans ce domaine définir une contrainte incrémentale. Nous avons envisagé un effet thermique associé au flux de chaleur relâché lors du changement de phase; en interrompant le flux atomique à $h = h^*$, aucune évolution dans le temps n'a été observée, ce qui semble écarter cette hypothèse.

La contrainte de tension qui se développe tout au long du stade III présente une forte amplitude. Cette contrainte de tension, bien que masquée temporairement par le phénomène compressif évoqué ci-dessus, s'établit cependant à $h > h^*$. Nous sommes alors tentés de relier le développement de cette contrainte au changement de volume associé à la transition a-c du film ; il est en effet généralement constaté que la densité d'un alliage métallique amorphe est plus faible que sa contrepartie cristalline. Les dimensions latérales du film étant imposées par celles du substrat, une réduction du volume va générer une contrainte en tension lors de la cristallisation. Cette contrainte étant observée bien au-delà de $h = h^*$ (Fig. 4.9-a et 4.10-a), on peut avancer l'idée qu'elle résulterait d'une croissance du film en homoépitaxie sur la couche « recristallisée » ; en quelque sorte les déformations induites dans la couche « transformée » se propageraient lors de la croissance.

Dans ce schéma, et en considérant que le film de Mo se déforme élastiquement, la mesure de la contrainte à $h > h^*$ peut nous permettre d'estimer le changement relatif de volume $\left. \frac{\delta V}{V} \right)_{a \rightarrow c}$ associé à la transformation $a \rightarrow c$. Nous pouvons relier les déformations élastiques au changement relatif de volume selon :

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{\parallel} = -\left. \frac{1}{3} \frac{\delta V}{V} \right)_{a \rightarrow c} \quad (4.7)$$

En considérant le comportement du matériau comme isotrope, la relation contrainte-déformation s'écrit :

$$\sigma_{\parallel} = M \varepsilon_{\parallel} = -\left. \frac{1}{3} M \frac{\delta V}{V} \right)_{a \rightarrow c} = -\left. \frac{1}{3} \frac{E}{1-\nu} \frac{\delta V}{V} \right)_{a \rightarrow c} \quad (4.8)$$

avec M le module biaxial du film, E le module d'Young et ν le coefficient de Poisson.

Pour ce calcul, ν et E ont été déduits des mesures d'acoustiques picoseconde (Cf. Chap.8), soit $\nu = 0,306$ et $E = 287$ GPa pour un film Mo de référence élaboré dans les mêmes conditions. Avec une contrainte incrémentale mesurée à $h > h^*$, $\sigma_{\parallel} \sim 2,7$ GPa (Fig. 4.10-a), nous obtenons ainsi une estimation $\left. \frac{\delta V}{V} \right)_{a \rightarrow c} = -1,96\%$, soit $\sim -2\%$. Cette valeur est en bon accord avec les variations relatives de densité à la transition $a-c$ observées dans des alliages métalliques (Gaskell, 1983), appuyant ainsi notre interprétation.

4.3.3 Origine de la stabilisation d'une phase amorphe de molybdène

Nous avons mis en évidence en METHR l'existence d'un alliage à l'interface Mo/ a -Si. L'extension en profondeur de cette couche est de $\sim 1,8$ nm en bon accord avec les résultats de la littérature (Bajt *et al.*, 2001 ; Yulin *et al.*, 2002; Largeron *et al.* 2006). Le film de molybdène croît donc sur une sous-couche amorphe de composition riche en Si et par conséquent l'épaisseur du film métallique, h_{Mo} , diffère de l'épaisseur déposée ; pour l'estimation de l'épaisseur critique, nous déduisons ainsi l'épaisseur de Mo engagée dans cet alliage, soit $\sim 0,6$ nm.

Nous avons répété les mesures de l'épaisseur critique h^* de transition de phase pour différentes conditions de la pression de travail (0,1 à 0,4 Pa) et également pour différentes vitesses de dépôt ($R = 0,04$ à 0,12 nm/s), h^* est grossièrement inchangée à 0,1 nm près. Les facteurs cinétiques ne semblent donc pas déterminants, ce qui peut indiquer que l'évolution microstructurale est principalement dictée par des facteurs thermodynamiques. Ce point de vue diffère de celui retenu par d'autres auteurs (Bajt *et al.*, 2001 ; Largeron *et al.*, 2006) qui eux corrôlaient la stabilité de la phase amorphe à un mécanisme de ségrégation des atomes de Si dans la couche de Mo. Ce mécanisme dynamique, directement lié à l'effet surfactant du Si, est alors dépendant de la vitesse de croissance. Ainsi, Bajt *et al.* (2001) introduisaient l'idée que la phase amorphe du Mo est stabilisée par un excès de silicium dans la couche de Mo ; le modèle suppose que l'épaisseur critique pour laquelle la cristallisation se produit, est celle pour laquelle la concentration en Si est inférieure à une concentration critique. La solubilité maximale en Si observable à l'équilibre thermodynamique étant très basse ($\sim 4\%$ à $T = 2300$ K), la concentration critique serait faible ce qui pourrait expliquer la stabilisation de la phase amorphe sur des épaisseurs relativement grandes. Cette idée a été reprise récemment par Largeron *et al.* (2006) qui, par des simulations de type « automate cellulaire », montraient que l'épaisseur de la zone interfaciale augmente continument jusqu'à la transition. Ce mécanisme fait donc appel à une diffusion du Si, il est schématisé sur la figure ci-dessous.

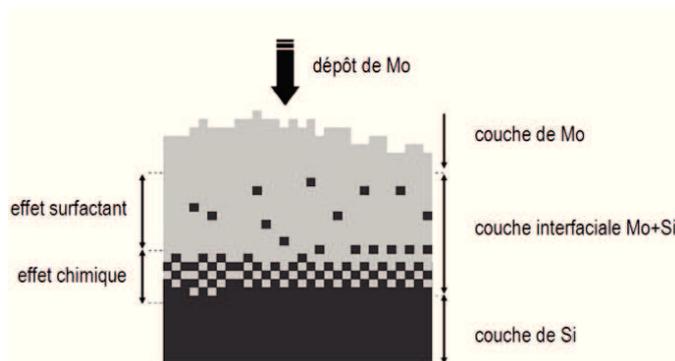


FIGURE 4.12 – Contribution d'un effet chimique et d'un effet de ségrégation au profil de l'interface Mo/Si (Largeron *et al.*, 2006).

La stabilisation d'une phase amorphe lors de la croissance de films métalliques sur un substrat cristallin ou sur une sous-couche amorphe a été mise en évidence et fait toujours l'objet d'un grand débat (Clemens, 1986 ; Clemens, 1988 ; Hassdorf *et al.*, 1995 ; Herr, 2000). Cette discussion rejoint de façon plus générale la stabilisation de toute phase métastable dans des systèmes avec des couches d'épaisseur nanométrique (Clemens et Sinclair, 1990). Deux interprétations ont toujours été mises en opposition, celle d'une stabilisation induite par des effets chimiques ou celle d'une minimisation de l'énergie de formation de l'interface. L'influence des effets chimiques sur la transition vers un état amorphe de solutions solides métastables a pu être reliée à une forte instabilité mécanique de la phase formée, citons à titre d'exemple les résultats obtenus dans les systèmes Zr-Al et Mo-Ni (Ettl et Samwer, 1994 ; Abadias *et al.*, 2002) par des mesures de capacité calorifiques à basse température et par des mesures de constantes élastiques. La formation d'une couche interfaciale amorphe par réaction entre le silicium amorphe et le Mo est bien établie, elle est associée à une enthalpie de mélange en phase amorphe fortement négative. Alors que la croissance d'une phase amorphe à des températures relativement basses par le processus de réaction à l'état solide (SSAR), mis en évidence initialement par Schwartz et Johnson (1983) entre deux métaux, a été observé dans de nombreux couples constitués d'un métal de transition et du silicium (amorphe ou cristallin) ; il est ici important de noter que le molybdène (ainsi que le cobalt) fait justement exception (Holloway *et al.*, 1989). L'observation d'une cristallisation de la couche amorphe sur toute son épaisseur plaide également en faveur d'un effet stabilisant de la phase amorphe à l'interface aux dépens d'une minimisation d'énergie. La grande sensibilité qu'offrent les mesures *in-situ* est un atout précieux pour aborder une étude quantitative sur l'influence des différents paramètres de volume ou de surface sur cette transition et donc pour tester cette idée.

Aux toutes premières étapes de la croissance d'un film sur un substrat le rapport entre le nombre d'atomes de surface et / ou d'interface et le nombre d'atomes en volume est particulièrement élevé, une minimisation de l'énergie à l'interface Mo/*a*-Si (plus exactement Mo/*a*-Mo_{0,33}Si_{0,66}) peut favoriser la formation d'une phase amorphe du Mo. La transition vers la phase d'équilibre nécessitera alors la formation de germes cristallins en phase amorphe. Les énergies d'interface mises en jeu lors du processus de nucléation sont à l'origine d'une forte barrière d'énergie permettant de stabiliser la phase métastable sur des épaisseurs significatives. Ce phénomène est bien connu, c'est le phénomène de germination – croissance décrit dans tous les ouvrages de thermodynamique ou de physique des matériaux (Papon *et al.*, 1999). Ce mécanisme repose sur un phénomène dynamique : la transformation de phase. La transition est alors amorcée par des réarrangements locaux produits par les fluctuations de distance entre atomes, diffusion à courte distance permettant la nucléation de la nouvelle phase. La forme du germe est celle qui minimise l'énergie de formation du germe.

Pour une nucléation homogène en volume, les germes sont ainsi de forme sphérique. Dans le cas de films minces de Mo, déposés sur *a*-Si, la phase initiale correspond à la phase amorphe, *a*-Mo, et la nouvelle phase est la structure cubique centrée du Mo, que l'on notera *c*-Mo. La nucléation prend place en surface et c'est pourquoi nous allons adopter une géométrie spécifique : nous supposons dans ce modèle, la formation de germes cylindriques de rayon r et de hauteur h .

La figure 4.13 est une représentation schématique du modèle de nucléation cristalline supposée homogène sur toute l'épaisseur h du film mince de Mo : $\Delta\gamma^{int}$ est la différence entre les énergies d'interface de la phase *a*-Mo ou *c*-Mo avec la sous-couche *a*-Si, γ^{lat} est l'énergie d'interface entre le germe de Mo cristallin et la phase *a*-Mo entourant le germe, $\Delta\gamma^{surf}$ est la différence entre les énergies de surface des phases *a*-Mo et *c*-Mo.

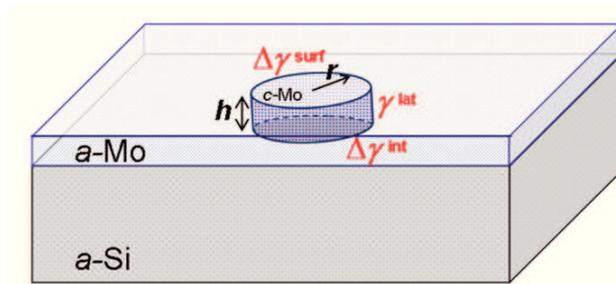


FIGURE 4.13 – Représentation schématique du modèle de nucléation cristalline homogène sous forme de germes cylindriques de rayon r , dans un film mince *a*-Mo d'épaisseur h .

La variation d'enthalpie libre lors de la formation d'un germe cristallin cylindrique de rayon r et de hauteur h , au sein de la phase *a*-Mo, s'exprime alors :

$$\Delta G_{a-c}^{tot} = \Delta g_{a-c}^{Mo} \pi r^2 h + \pi r^2 \left[\Delta\gamma_{a-c}^{surf} + \Delta\gamma_{a-c}^{int} \right] + 2\pi r h \gamma_{a-c}^{lat} \quad (4.9)$$

où Δg_{a-c}^{Mo} , est la force motrice de volume, définie ici par unité de volume, correspondant à la différence entre les enthalpies libres des phases *c*-Mo et *a*-Mo. Le premier terme à droite de l'égalité (4.9) est donc associé à la transformation en volume du germe lors de la transition amorphe à cristal ; la phase *a*-Mo étant moins stable en volume que la phase d'équilibre *c*-Mo, Δg_{a-c}^{Mo} est négatif. Nous supposons que les volumes molaires des phases amorphe et cristalline sont égaux. Les deux termes suivants à droite de cette équation représentent le coût lié à la formation de surfaces et interfaces lors de la formation d'un germe cristallin.

La stabilité d'un germe et par conséquent sa croissance à une épaisseur h donnée ne sera possible que si, et seulement si :

$$\frac{\partial(\Delta G_{a-c}^{tot})}{\partial r} < 0 \quad (4.10)$$

En annulant cette dérivée, on détermine le rayon critique $r_c(h)$:

$$\left. \frac{\partial(\Delta G_{a-c}^{tot})}{\partial r} \right|_{r=r_c} = 0 \Rightarrow r_c = \frac{-\gamma_{a-c}^{lat} h}{\Delta g_{a-c}^{Mo} h + (\Delta\gamma_{a-c}^{surf} + \Delta\gamma_{a-c}^{int})} \quad (4.11)$$

Par définition, r_c doit être > 0 , puisque le numérateur est < 0 ceci impose que le dénominateur soit < 0 , impliquant ainsi une condition sur h :

$$\Delta g_{a-c}^{Mo} h + (\Delta \gamma_{a-c}^{surf} + \Delta \gamma_{a-c}^{int}) < 0 \Leftrightarrow h > h^* = \frac{(\Delta \gamma_{a-c}^{surf} + \Delta \gamma_{a-c}^{int})}{-\Delta g_{a-c}^{Mo}} \quad (4.12)$$

Nous constatons qu'avec $\Delta g_{a-c}^{Mo} < 0$ et $(\Delta \gamma_{a-c}^{surf} + \Delta \gamma_{a-c}^{int}) > 0$, h^* est toujours défini. Cette épaisseur critique est celle pour laquelle il y a équilibre entre le terme de volume (en valeur absolue) et les termes de surface et d'interface.

En reportant h^* dans l'expression de r_c , on définit le rayon critique du germe $r^* = r_c(h^*)$. A h strictement égal à h^* , on constate que ce rayon tend vers une valeur infinie et par conséquent la probabilité de nucléation est nulle ! La transition ne prendra donc place qu'à $h > h^*$. C'est pourquoi par la suite nous définirons le rayon critique d'un germe en considérant un film d'épaisseur $h = h^* + 1 \text{ MC}$ (monocouche).

La figure 4.14 ci-dessous représente l'évolution de ΔG_{a-c}^{tot} en fonction du rayon d'un germe pour différentes épaisseurs h : $h < h^*$, $h = h^*$, et $h > h^*$. On distingue deux types d'évolution :

- $h < h^*$, le germe ne peut croître ;
- $h > h^*$, le germe croît si son rayon $r > r^*$ et par conséquent le changement de phase prend place. On voit sur cette figure l'existence d'une barrière d'énergie W^* : elle est égale à l'énergie à fournir à un germe pour franchir le stade de nucléation et devenir un germe stable. Ainsi : $W^* = \Delta G_{a-c}^{tot}(r^*, h = h^* + 1ML)$.

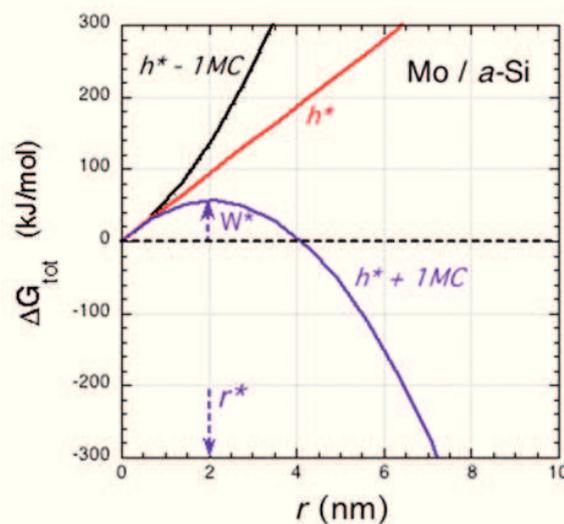


FIGURE 4.14 – Variation de l'enthalpie libre de formation d'un germe en fonction du rayon r , à différentes épaisseurs h d'un film de Mo.

Le terme $\Delta g_{a-c}^{Mo} = \Delta G_{a-c}^{Mo} / V^{Mo}$ peut être estimé en se référant à la variation d'enthalpie lors de la fusion (chaleur latente) à la température de fusion T_f . En supposant que les capacités calorifiques des phases cristallines et amorphes sont peu différentes (ce qui est en général une hypothèse acceptable pour les alliages métalliques), ΔG_{a-c}^{Mo} s'exprime alors :

$$\Delta G_{a-c}^{Mo} = -\Delta H_f^{Mo} \left(1 - \frac{T}{T_f} \right) \quad (4.13)$$

Avec $\Delta H_f^{Mo} = 32,6$ kJ/mole (De Boer *et al.*, 1989) $T_f = 2980$ K et $T \sim 340$ K, on obtient $\Delta G_{a-c}^{Mo} \sim -29$ kJ/mole (0,3 eV/at). Notons cependant une certaine dispersion dans la littérature sur la valeur ΔH_f^{Mo} (allant jusqu'à 37,5 kJ/mole), ce qui semble indiquer que cette valeur n'est pas connue précisément. Le volume molaire v^{Mo} étant égal à $9,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$, on obtient $\Delta g_{a-c}^{Mo} = 3,08 \cdot 10^6$ kJ/m³.

Il est difficile de confronter les prédictions de ce modèle aux résultats expérimentaux puisque nous n'avons aucune connaissance des variations des énergies de surface et d'interface à la transformation cristal – amorphe. Afin de vérifier les prédictions de ce modèle, nous pouvons cependant faire varier la force motrice pour la cristallisation en réalisant des alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ avec x variable.

4.4 Influence de la force motrice de volume sur la nucléation de la phase cristalline – Croissance d'alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ sur $a\text{-Si}$

4.4.1 Prédications du modèle

Pour étudier les conditions de nucléation d'un film métallique cristallin sur une sous-couche $a\text{-Si}$, nous avons étendu l'étude du film de Mo pur à des d'alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ dans une large gamme de composition ($0 \leq x \leq 0,50$). En raison des restrictions cinétiques imposées lors de la croissance à $T \sim 340$ K, nous pouvons forcer la solubilité et obtenir des alliages métastables *homogènes* ; la démixtion de l'alliage riche en Mo selon les phases d'équilibre, Mo et le composé Mo_3Si , nécessite en effet une diffusion à longue distance qui est alors empêchée. L'idée sous-jacente est de diminuer la force motrice de volume Δg_{a-c}^{Mo} tout en modifiant relativement peu le terme d'interface. Cette démarche s'inspire des travaux réalisés par Herr *et al* (1996, 1999) et Mayr et Samwer (2002) sur un problème tout à fait similaire portant sur l'interface Fe / Zr et plus précisément relatif à la croissance d'un film de fer sur une couche de Zr cristalline.

En nous référant à un modèle de solution régulière, aussi bien pour la solution solide cristalline que pour les alliages amorphes $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$, nous écrivons $\Delta g_{a-c}^{\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x}$ selon :

$$\Delta g_{a-c}^{\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x}(x) = \Delta g_{a-c}^{\text{Mo}} + x(1-x) \Delta \lambda_{a-c} \quad (4.14)$$

où $\Delta \lambda_{a-c}$ est la variation du paramètre d'interaction chimique lors de la transformation $a \rightarrow c$. Puisque la solution solide devient instable relativement à la phase amorphe avec la teneur en Si, $\Delta \lambda_{a-c}$ est positive.

Cette équation caractérise la stabilité relative des alliages métastables $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$, en phases cristalline et amorphe. On voit, à partir de cette expression, qu'il existe une fraction atomique en Si, x^* , pour laquelle $\Delta g_{a-c}^{\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x}(x^*) = 0$, c'est-à-dire où la phase amorphe et la solution solide peuvent coexister. A $x < x^*$, la solution solide CC est plus stable que la phase amorphe, ainsi $\Delta g_{a-c}^{\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x} < 0$. A l'inverse, la cristallisation ne pourra

jamais être observée pour $x > x^*$, quelle que soit l'épaisseur du film. La figure 4.15 donne une représentation schématique des évolutions des quantités molaires correspondantes.

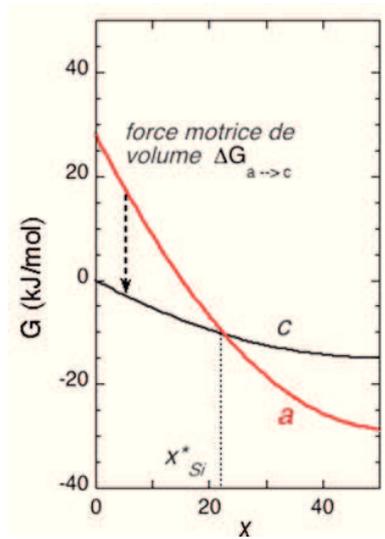


FIGURE 4.15 – Représentation schématique de l'évolution des enthalpies libres molaires des phases amorphe $G_a(x)$ (courbe rouge) et cristalline $G_c(x)$ (courbe noire) des alliages métastables $Mo_{1-x}Si_x$, en fonction de la teneur x en Si.

Examinons tout d'abord l'impact d'une réduction de la force motrice de volume $\Delta g_{a-c}^{Mo_{1-x}Si_x}$ sur la transition de phase. Les équations (4.9) et (4.12) dépendent désormais de x et s'écrivent :

$$\Delta G_{a-c}^{tot}(x) = \Delta g_{a-c}^{Mo_{1-x}Si_x}(x) \pi r^2 h + \pi r^2 [\Delta \gamma_{a-c}^{surf} + \Delta \gamma_{a-c}^{int}] + 2\pi r h \gamma_{a-c}^{lat} \quad (4.15)$$

$$\Delta g_{a-c}^{Mo_{1-x}Si_x}(x) h + (\Delta \gamma_{a-c}^{surf} + \Delta \gamma_{a-c}^{int}) < 0 \quad (4.16)$$

En introduisant l'expression de $\Delta g_{a-c}^{Mo_{1-x}Si_x}(x)$ (Cf. Eq. 4.14), l'épaisseur critique $h^*(x)$ s'écrit :

$$\frac{1}{h^*(x)} = \frac{(-\Delta g_{a-c}^{Mo})}{\Delta \gamma_{a-c}^{surf} + \Delta \gamma_{a-c}^{int}} \left(1 - \frac{\Delta \lambda_{a-c}}{(-\Delta g_{a-c}^{Mo})} x(1-x) \right) \quad (4.17)$$

Afin d'illustrer l'influence d'une diminution de Δg_{a-c} sur la germination cristalline, nous représentons sur la figure 4.16, pour un alliage de composition x pour lequel la force motrice de volume est diminuée d'un facteur 3 relativement à un film de Mo pur, la variation totale d'enthalpie libre pour la formation d'un germe cristallin au sein d'une solution solide $a-Mo_{1-x}Si_x$ en fonction du rayon r du germe, pour différentes épaisseurs h de film (tous les autres paramètres étant maintenus constants).

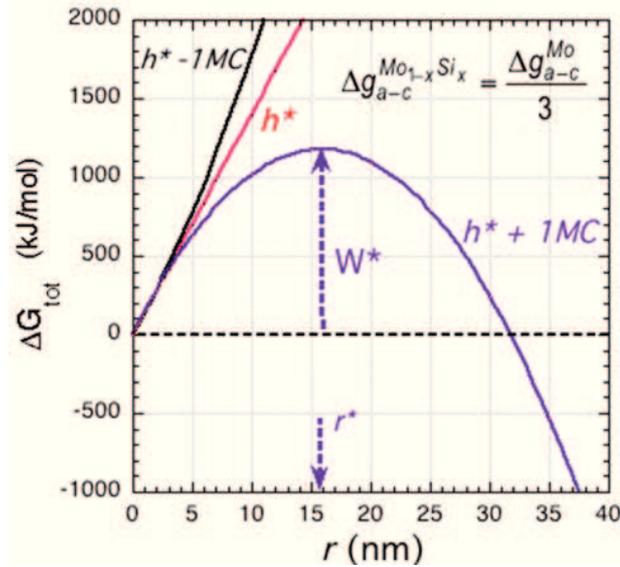


FIGURE 4.16 – Variation d'enthalpie libre lors de la formation d'un germe au sein d'une solution solide métastable amorphe $Mo_{1-x}Si_x$, en fonction du rayon r pour différentes épaisseurs h de film, dans le cas où le terme de volume est diminué d'un facteur 3 relativement au cas $x=0$ (Cf. Fig. 4.14).

Une représentation schématique des évolutions de h^* , r^* , et W^* en fonction de la teneur x en Si des alliages est donnée ci-dessous. On observe une augmentation très rapide de h^* , extrêmement rapide du rayon critique r^* et surtout de la barrière d'énergie W^* à franchir pour qu'un germe atteigne les dimensions critiques.

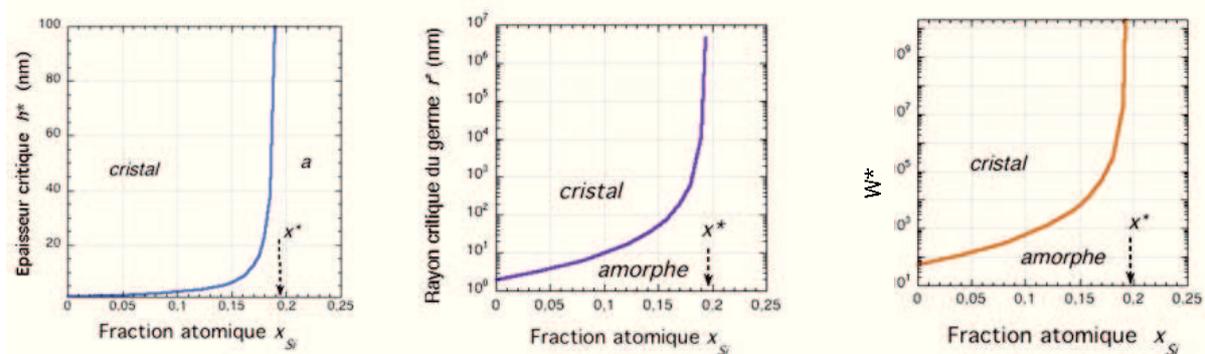


FIGURE 4.17 – Evolution de l'épaisseur critique h^* , du rayon critique r^* et de la barrière d'énergie W^* pour obtenir la croissance d'un germe cristallin dans un film amorphe en fonction de la teneur en Si des films d'alliages $Mo_{1-x}Si_x$.

4.4.2 La théorie à l'épreuve de l'expérience

Elaboration d'alliages métastables $Mo_{1-x}Si_x$ sur a -Si – Rapide aperçu de leurs propriétés microstructurales

La croissance d'alliages $Mo_{1-x}Si_x$ sur une sous-couche a -Si (10 nm) a été réalisée par co-dépôt en ajustant les puissances des deux magnétons, sous une pression de travail en argon maintenue à 0,24 Pa. La vitesse de dépôt a été fixée à $R \sim 0,117 \pm 0,005$ nm/s, cette vitesse étant choisie afin d'obtenir un amorçage de la décharge plasma aux faibles puissances du magnétron sur la cible Si. Les valeurs précises de la vitesse (précision meilleure que 1%) ont été déterminées par une analyse des spectres XRR tandis que la composition

du film a été déduite d'une analyse EDX sur des films déposés sur carbone vitreux sans sous-couche de Si (avec une précision de $\sim 0,5\%$ à 1%). Les mesures *in-situ* de la courbure ont été réalisées soit en mode statique (typiquement $h < 100$ nm), soit, pour des films plus épais, en mode dynamique (rotation du porte-substrat à 10 rpm) afin de réduire l'influence des effets de gradients en épaisseur et en composition. La croissance des films destinés aux analyses microstructurales était toujours réalisée avec une rotation du substrat (20 rpm), à l'exception toutefois des échantillons destinés aux observations AFM.

Nous donnons ci-dessous un rapide aperçu des propriétés microstructurales des films d'alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ sur *a*-Si. Les méthodes de caractérisation et les analyses sont similaires à celles utilisées pour les films de Mo pur. La figure 4.18 montre les diffractogrammes de rayons X obtenus en géométrie asymétrique ω - 2θ sur une large gamme angulaire pour des alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ de différentes compositions. Nous observons la présence sur tous les spectres de deux pics de diffraction intenses correspondant aux réflexions (110) et (220) d'une phase cubique centrée (CC). Les films d'alliages présentent donc une orientation préférentielle (110). Remarquons que la position des pics de diffraction se décale vers des plus grands angles 2θ avec la teneur en Si des films, attestant d'une réduction des distances interplanaires dans la direction de croissance, qui s'explique d'une part par la diminution du paramètre libre de contraintes (Cf. Chap. 8) et d'autre part par l'évolution de la contrainte en tension dans le film. Sur cette même figure, nous présentons également les profils d'intensité obtenus lors de balayages ω sur les pics de diffraction (110), la largeur $\Delta\omega$ est très grande, ce qui indique une importante mosaïcité, qui par ailleurs augmente avec la teneur en Si.

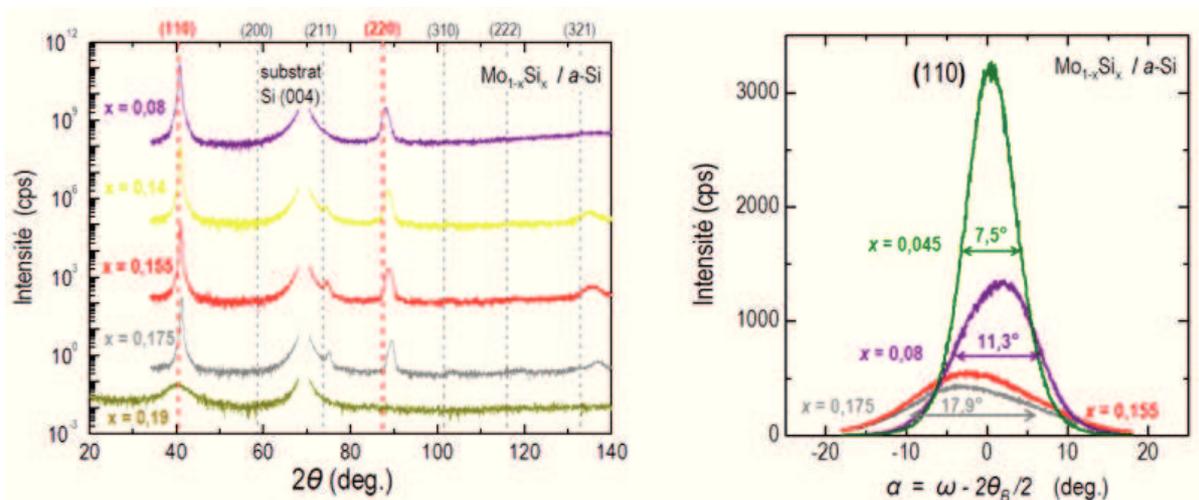


FIGURE 4.18 – Films d'alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ ($h = 200$ à 300 nm) déposés par pulvérisation magnétron sur une sous-couche *a*-Si : a) Spectres DRX, en géométrie asymétrique ω - 2θ , décalé de $0,7^\circ$. Les traits pointillés indiquent la position des pics de diffraction d'une poudre de Mo de référence présentant la structure CC ; b) : Balayages en ω sur le maximum du pic (110) pour certaines compositions.

Notons la contribution grandissante des pics de diffraction (211) et (321) avec la teneur en Si des alliages. Leur intensité reste cependant faible si l'on tient compte de l'échelle logarithmique adoptée. En nous référant au rapport d'intensités d'une poudre et moyennant d'introduire un facteur correctif prenant en compte le facteur de multiplicité de chaque famille de plans ($m_{110} = 12$; $m_{211} = 24$; $m_{321} = 48$), nous pouvons, d'une manière semi-quantitative, estimer la contribution des textures (211) et (321) relativement à la texture majoritaire (110). Afin de minimiser l'influence du facteur thermique ou facteur Debye-Weller et des facteurs géométriques sur les rapports d'intensité, nous nous sommes référés à la réflexion (220) dont la position

angulaire est relativement proche de celles des réflexions (211) et (321). Ainsi, en considérant les rapports d'intensité d'une poudre de Mo pur (données ICDD : International Center for Diffraction Data) $I_{211}/I_{220} = 3,34$ et $I_{321}/I_{220} = 2,67$, nous obtenons, pour un mélange de grains texturés en proportion égale, des rapports d'intensité $(I_{211}/I_{220})_{\text{text}} = 1,72$ et $(I_{321}/I_{220})_{\text{text}} = 0,67$. Le rapport des aires intégrées entre les différents pics de diffraction et le poids des différentes composantes sont reportées dans le tableau 4.2. La composante (110), la seule observée pour du Mo pur, reste majoritaire pour toutes les solutions solides, les composantes (211) et (321) ne peuvent cependant pas être ignorées lorsque la teneur en Si augmente.

TABLEAU 4.2 - Rapport des intensités intégrées des pics de diffraction correspondant à différentes réflexions (hkl) et estimation de leurs contributions f_{hkl} à la texture pour différentes solutions solides $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$.

x_{Si}	I_{211}/I_{220}	f_{211}/f_{220}	I_{321}/I_{220}	f_{321}/f_{220}	f_{110}	f_{211}	f_{321}
0	0	0	0	0	1	0	0
0,08	0	0	0	0	1	0	0
0,14	0,12	0,07	0,11	0,16	0,81	0,06	0,13
0,155	0,17	0,10	0,18	0,28	0,73	0,07	0,20
0,175	0,22	0,13	0,27	0,41	0,65	0,08	0,27

Aucun pic de diffraction, quelles que soient les épaisseurs des films, n'est observé sur les diffractogrammes des films à $x \geq 0,19$ (Fig. 4.18-a) ; ils correspondent à des alliages amorphes métastables. Par conséquent, la valeur $x^* = 0,19$ représente la concentration critique en Si à partir de laquelle la phase amorphe est stable en volume.

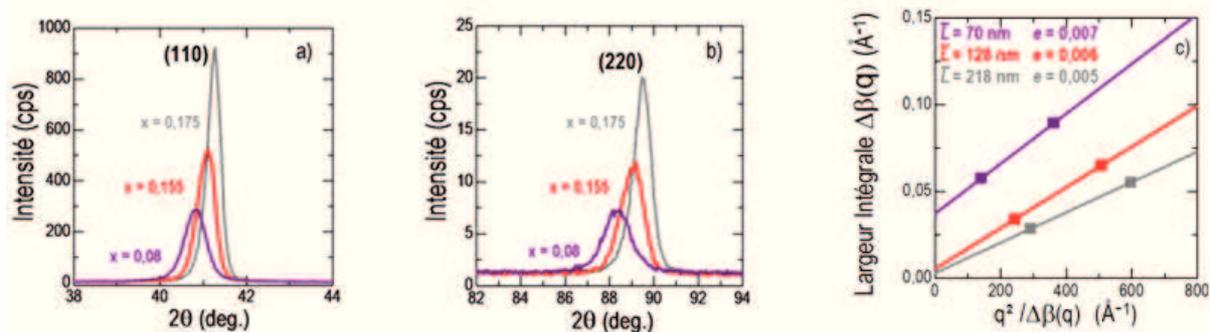


FIGURE 4.19 – Pics de diffraction obtenus en géométrie symétrique θ - 2θ correspondant aux réflexions a) (110) et b) (220) des solutions solides CC déposées sur a -Si ($x=0,08$ courbe violette $h_{\text{nominale}}=61$ nm ; $x=0,155$ courbe rouge $h_{\text{nominale}}=142$ nm et $x=0,175$ courbe grise $h_{\text{nominale}}=260$ nm) ; c) valeurs des microdéformations e et de la taille des domaines cohérents \bar{L} associées.

Pour quelques solutions solides cristallines, nous avons effectué une analyse selon la méthode de la largeur intégrale afin de séparer les contributions de microdéformations, des contributions de la taille des domaines cohérents sur les élargissements des pics de diffraction (110) et (220). Les valeurs de la taille moyenne des domaines cohérents et des microdéformations sont reportées sur la figure 4.19. Pour une texture (110), on constate que la taille moyenne des domaines diffractants est de l'ordre de l'épaisseur du film déposé. De manière surprenante, les microdéformations semblent diminuer à l'approche de l'instabilité de la phase cristalline.

Nous avons effectué des observations MET sur des coupes transverses de films $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ avec $x=0,16$. La figure ci-dessous reporte deux micrographies l'une en champ clair, l'autre en champ sombre, d'une couche $\text{Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16}$ d'épaisseur 74 nm déposée sur une sous-couche a-Si, montrant deux grains séparés par un joint de grains remarquablement perpendiculaire au plan de la couche. Le grain à droite sur la figure 4.20-a de la micrographie est en condition de diffraction (axe de zone (110)), le champ sombre réalisé en sélectionnant la réflexion (002) illumine le grain sur toute son épaisseur, confirmant bien les résultats de l'analyse par la méthode de la largeur intégrale.

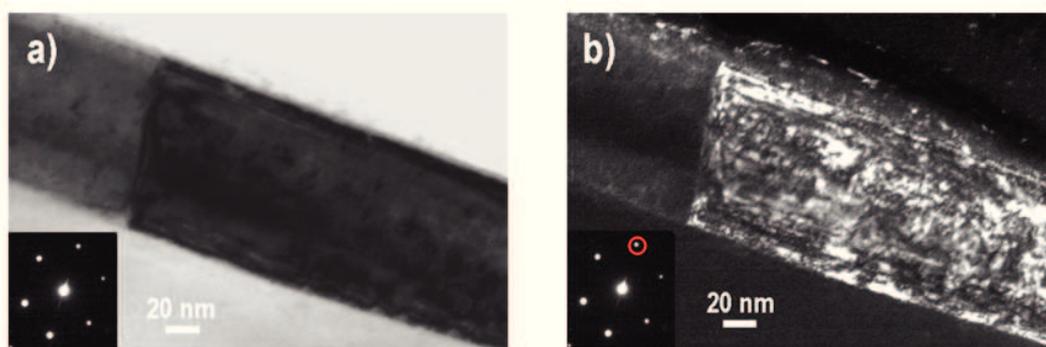


FIGURE 4.20 – Micrographies d'un film $\text{Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16}$ sur a-Si (axe de zone (110)) : a) champ clair ; b) champ sombre correspondant en sélectionnant la réflexion (002).

En résumé, nous avons pu former, par pulvérisation magnétron, des alliages métastables $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ homogènes sur une sous-couche de Si amorphe dans une très large gamme de composition. Pour $x < x^ = 0,19$, ces alliages sont des solutions solides cristallines de structure CC. Au-delà de cette composition, la phase cristalline devient instable et l'état métastable est un état amorphe. Les solutions solides cristallines présentent une texture (110) d'autant moins parfaite que la teneur en Si augmente. La taille des domaines cohérents dans la direction de croissance est comparable à l'épaisseur du film quelque soit x , tandis que les microdéformations semblent diminuer à l'approche de l'instabilité.*

Transformation polymorphe $a - c$ des solutions solides $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$: Evolution de l'épaisseur critique avec la teneur en Si

La figure 4.21 montre l'évolution *in-situ* de la force intrinsèque versus l'épaisseur de films d'alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ de différentes compositions. L'épaisseur totale déposée est de 100 nm.

L'évolution globale de la force présente, en fonction de la composition des alliages, trois comportements distincts :

- pour $x < 0,15$, on observe le développement d'une contrainte de tension au-delà d'une épaisseur critique de 3 à 5 nm, de l'ordre de 2,0 GPa, et qui s'affaiblit progressivement lorsque l'épaisseur h augmente. Un changement du signe de la pente de ces courbes est observé à relativement grandes épaisseurs, $h \sim 100$ nm, indiquant une transition de tension à compression.
- pour $0,15 \leq x < 0,19$ une très forte contrainte de tension, de l'ordre de 3,0 GPa se développe à $h > 9$ à 30 nm, et se maintient jusqu'à de relativement grandes épaisseurs.

- pour $x \geq 0,19$, une contrainte incrémentale compressive se développe dès les premiers stades de la croissance, dont l'amplitude reste stationnaire, $\sim -0,4$ GPa, jusqu'aux plus grandes épaisseurs déposées et tout ceci quasi-indépendamment de la teneur en Si des alliages dans le domaine $0,19 < x < 0,5$. Ce comportement est caractéristique de la croissance en phase amorphe observée à $x \geq 0,19$ (Fig. 4.18).

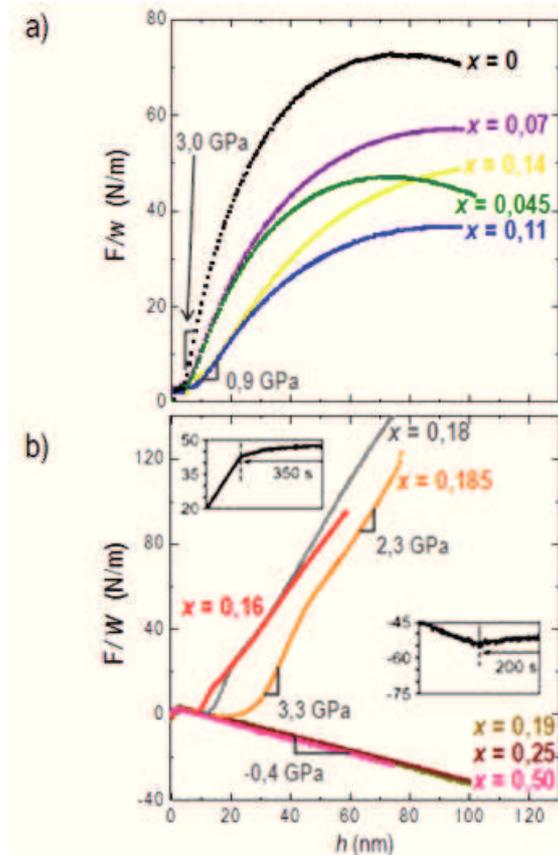


FIGURE 4.21 – Evolution de la force intrinsèque par unité de longueur lors de la croissance de films d'alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$, $R=0,117 \pm 0,005$ nm/s, à différentes teneurs en Si : a) avec rotation du porte-échantillon 10 rpm, pour $x = 0$; 0,045 ; 0,07 ; 0,11 et 0,14 ; b) sans rotation du porte-échantillon, pour $x = 0,16$; 0,18 ; 0,185 ; 0,19 ; 0,25 et 0,50. Les fenêtres insérées sur la figure b), montrent l'évolution de la force intrinsèque en fonction du temps, juste après une interruption de la croissance pour $x = 0,18$ et $x = 0,19$.

On voit sur les inserts de la figure 4.21-b que les changements de courbure à l'interruption de la croissance sont mineurs, que le film soit dans un état de tension ou de compression, ce qui est en totale contradiction avec le comportement observé lors de la croissance de films polycristallins de forte mobilité atomique (Cf. Chap. 2) mettant bien en avant que les mécanismes de relaxation, voire même de génération de contraintes, ne sont pas les mêmes.

Un examen attentif des courbes F/w à $h < 15$ nm (Fig. 4.22-a) dans des films d'alliages $x < 0,19$ apporte un éclairage sur la transformation de phase et sur les changements corrélés de contrainte prenant place dans les premiers stades de la croissance. Nous retrouvons, comme pour les films de Mo purs sur *a*-Si (figure 4.10), une évolution en trois stades : stade (I) caractérisé par un saut abrupt de la force lié au changement de *surface stress* lors du dépôt du film métallique sur *a*-Si ; stade (II) représenté par un plateau de pente légèrement négative, associé à la formation de la couche amorphe, qui épouse parfaitement l'évolution de la force observée lors de la croissance d'alliages amorphes stables en volume ($0,19 < x < 0,50$); il est suivi d'un changement brutal

de la pente, reproductible, à épaisseur critique $h^*(x)$ marquant la transformation polymorphe de la couche initialement amorphe ; enfin le stade (III), qui débute par un pré-stade d'allure sigmoïde et qui se poursuit par le développement d'une forte contrainte de tension dont l'amplitude est dépendante de la teneur en Si des alliages.

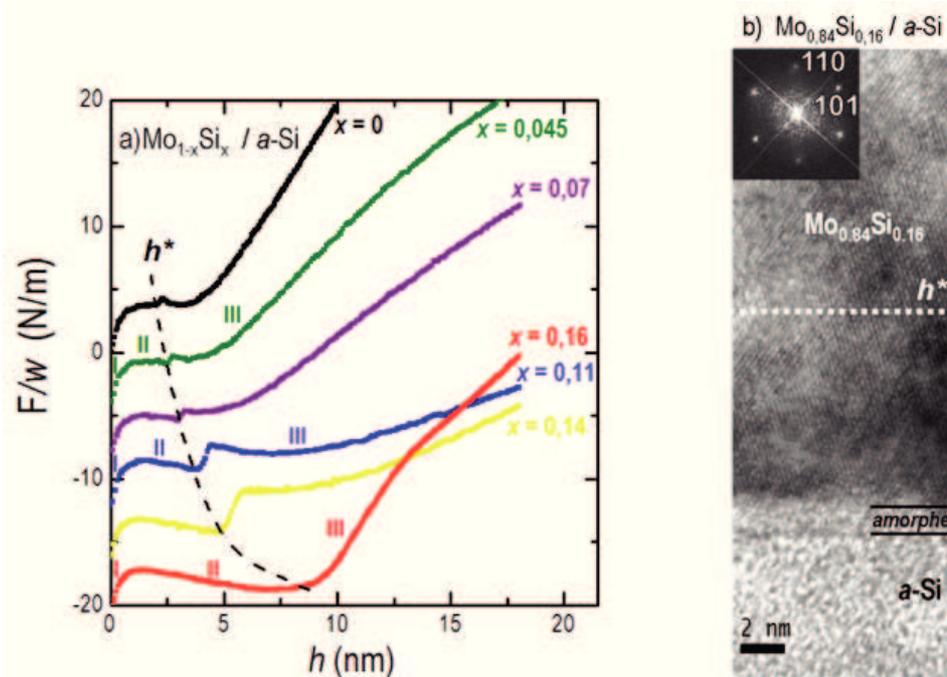


FIGURE 4.22 — a) Evolutions de la force intrinsèque par unité de longueur lors des premiers stades de la croissance de films d'alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ à différentes teneurs en Si. La ligne en pointillés indique l'évolution de l'épaisseur critique $h^*(x)$ pour la transformation polymorphe ; b) Image METHR d'une section transverse (axe de zone $[\bar{1}10]$) d'un film de solution solide $\text{Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16}$ d'épaisseur $h > h^* \sim 9$ nm déposé sur *a-Si* et en insert la transformée de Fourier obtenue à partir de cette image indiquant l'orientation (110) du grain observé.

Le changement brutal de la force, en particulier aux basses compositions, et donc aux faibles épaisseurs h^* , suggère que la transition se déclenche dans le film de façon assez explosive, indiquant que la transition de la phase métastable amorphe à la phase cristalline se produit globalement et d'une manière quasi-instantanée. Il est important de rappeler que chaque incrément de force observé au moment de la transition, et juste après la transition, est associé à des modifications intervenant en profondeur dans toute l'épaisseur du film ($h < h^*$), durant l'incrément de temps correspondant. Après le transitoire abrupt, on peut noter l'apparition d'une large inflexion négative de la force qui semble relever de tels effets et qui se poursuit durant l'intervalle de temps correspondant à un dépôt du film de h^* à $\sim h^* + 2$ nm : c'est ce que nous désignons par *régime de transition*. Cette inflexion confère aux courbes de force cette allure sigmoïde, très typique.

Au-delà, l'évolution de la force atteint un régime plus ou moins stationnaire en tension correspondant à une croissance du film en homoépitaxie sur le film re-cristallisé : l'incrément de force dF/w est alors directement relié à la contrainte incrémentale associée au dépôt d'une nouvelle couche d'épaisseur δh .

On voit distinctement sur la figure 4.22-a que l'épaisseur critique augmente avec la teneur en Si des alliages, de ~ 2 nm pour les films de Mo purs à ~ 9 nm pour l'alliage $x = 0,16$ (courbe pointillée). On constate également, qu'en bon accord avec le modèle, cette épaisseur critique diverge quand $x \rightarrow x^*$ (Cf. Fig. 4.21-b). Expérimentalement, la plus grande épaisseur critique que nous avons observée est de $h^* = 26$ nm, et correspond à la solution solide $\text{Mo}_{0,815}\text{Si}_{0,185}$.

Nous avons montré (Cf. Fig. 4.5 et 4.10-b) que la transformation *a-c* des couches de Mo s'effectue sur toute l'épaisseur, à l'exception cependant de la petite couche d'alliage interfaciale, très riche en Si et de composition bien définie. En est-il de même lorsque la force motrice diminue ? Nous avons pour cela effectué des observations en MET sur une coupe transverse d'un film $\text{Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16}$ d'épaisseur $h > h^*$. La figure 4.22-b présente la micrographie haute résolution correspondante. On observe la présence d'une fine couche interfaciale amorphe, de contraste uniforme, a priori très riche en Si. Cette couche présente une épaisseur constante, $\sim 1,2$ nm, bien inférieure à celle observée pour un film de Mo pur (1,8 nm), ce qui laisse supposer que la réactivité entre les atomes de Si et l'alliage $\text{Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16}$ est moindre. Nous pouvons également apprécier la faible rugosité de l'interface $\text{Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16} / a\text{-Si}$. Il est à noter que l'orientation (110) du grain imagée correspond à la contribution prépondérante de la texture. Sur l'image est reportée l'épaisseur h^* de cristallisation déduite des mesures *in-situ*, on peut remarquer d'une part la croissance en registre du film à $h > h^*$, en bon accord avec les estimations de la taille moyenne des domaines cohérents par analyse des profils des pics de diffraction et d'autre part l'absence de défauts.

La figure 4.23 montre l'évolution de l'inverse de l'épaisseur critique $h^*(x)$ déduite des mesures expérimentales. Le meilleur ajustement du modèle proposé (équation 4.17) avec ces données (courbe verte en traits pointillés) reproduit assez correctement l'évolution de $1/h^*$ avec x lorsque $x \rightarrow x^*$, mais s'en écarte à $x < 0,1$.

Le désaccord observé du côté des faibles compositions peut provenir de plusieurs facteurs non pris en compte dans le modèle : *i*) un effet de ségrégation du Si, dont le poids serait évidemment d'autant plus important que l'épaisseur h^* du film mis en jeu est faible, c'est-à-dire pour les solutions solides à faible teneur en Si ; *ii*) une dépendance avec x des variations des énergies d'interface et de surface $\left(\Delta\gamma_{a-c}^{\text{surf},\text{Mo}} + \Delta\gamma_{a-c}^{\text{int},\text{Mo}} \right)$.

Une ségrégation de Si dans un film de Mo ou dans les alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ conduit à un enrichissement en Si, cet effet se traduira graphiquement par un glissement des valeurs du modèle vers les x décroissants, d'autant plus important que x (et donc h^*) est faible. Une ségrégation de Si dans le film métallique peut clairement permettre d'obtenir un meilleur ajustement des données expérimentales avec le modèle.

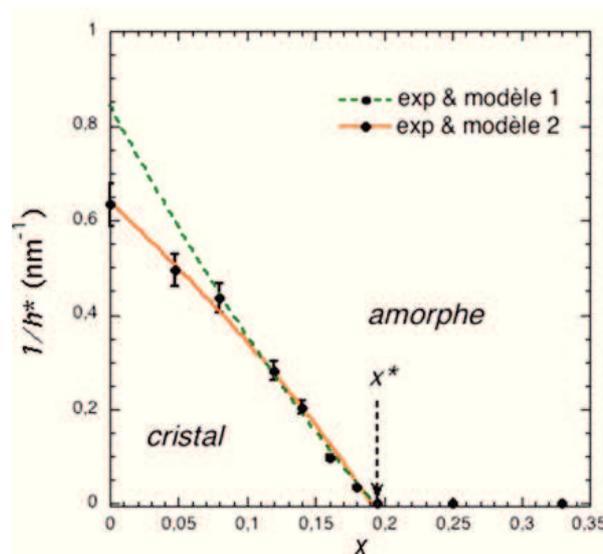


FIGURE 4.23 – Evolution de $1/h^*$ en fonction de la teneur en Si (cercles noirs) et meilleurs ajustements en utilisant l'équation (4.17) (courbe en pointillés verts), et l'équation (4.19) qui inclut une variation des énergies d'interface avec x (courbe continue orange).

Jusqu'ici, nous avons considéré la somme des variations des énergies d'interface et de surface $(\Delta\gamma_{a-c}^{surf} + \Delta\gamma_{a-c}^{int})$ comme une grandeur indépendante de x . Nous pouvons apporter un raffinement à ce modèle en supposant que $(\Delta\gamma_{a-c}^{surf} + \Delta\gamma_{a-c}^{int})$ décroît linéairement avec x :

$$\Delta\gamma_{a-c}^{surf} + \Delta\gamma_{a-c}^{int} = (\Delta\gamma_{a-c}^{surf,Mo} + \Delta\gamma_{a-c}^{int,Mo})(1 - \alpha x) \quad (4.18)$$

L'équation (4.17) devient :

$$\frac{1}{h^*(x)} = \frac{(-\Delta g_{a-c}^{Mo})}{(\Delta\gamma_{a-c}^{surf,Mo} + \Delta\gamma_{a-c}^{int,Mo})(1 - \alpha x)} \left(1 - \frac{\Delta\lambda_{a-c}}{(-\Delta g_{a-c}^{Mo})} x(1-x) \right) \quad (4.19)$$

Le meilleur ajustement de ce second modèle aux données expérimentales est montré sur la figure 4.23 (courbe orange). Un seul paramètre est fixé : $\Delta g_{a-c}^{Mo} = \Delta G_{a-c}^{Mo} / V^{Mo}$ ($\Delta G_{a-c}^{Mo} = -29$ kJ/mole et $V^{Mo} = 9,4 \cdot 10^{-6}$ m³). L'accord obtenu est satisfaisant, les paramètres déduits de cet ajustement sont : $(\Delta\gamma_{a-c}^{surf,Mo} + \Delta\gamma_{a-c}^{int,Mo}) = 4,8$ J/m² ; $\alpha = 2,2$ et enfin $\Delta\lambda_{a-c} = V^{Mo} \cdot \Delta\lambda_{a-c} = 184,5$ kJ/mole.

La relativement grande valeur de la somme $(\Delta\gamma_{a-c}^{surf,Mo} + \Delta\gamma_{a-c}^{int,Mo})$ apparaît sans doute surestimée : en effet le terme dominant est ici $\Delta\gamma_{a-c}^{int,Mo}$; cette quantité doit *a priori* être inférieure à la différence $(\gamma^{Mo(110)} - \gamma^{a-Si})$ de 2,6 J/m² (Cf. Tab. 4.1). Cette surestimation peut provenir de celle de Δg_{a-c}^{Mo} , dont la valeur a été évaluée par référence à un matériau Mo massif. Le film de Mo formé ici est polycristallin et déformé élastiquement, par conséquent g_c^{Mo} devrait inclure un terme d'énergie dû aux joints de grains ainsi qu'un terme d'énergie élastique ce qui réduirait d'autant Δg_{a-c}^{Mo} .

Une estimation de ces deux contributions d'excès est possible. Considérons la contribution élastique :

$$g_{elast}^{Mo} = \frac{E}{(1-\nu)} \varepsilon_{//}^2 \approx 0,0175 \cdot 10^6 \text{ kJ} / \text{m}^3 \quad (4.20)$$

obtenue en prenant : $\varepsilon_{//} = 0,65\%$, $E = 287$ GPa, $\nu = 0,306$. En molaire, on obtient :

$$G_{elast}^{Mo} = g_{elast}^{Mo} V^{Mo} \approx 0,164 \text{ kJ} / \text{mole} \quad (4.21)$$

Calculons à présent le terme d'excès dû aux joints de grains, g_{jg}^{Mo} . En considérant les grains de forme cylindrique (diamètre $D \sim 50$ nm, hauteur h) et une énergie par unité de surface d'une interface solide-solide égale au tiers de l'énergie de surface solide-vapeur (Hodkin *et al.*, 1970): $\gamma_{jg} \sim 1$ J/m², g_{jg}^{Mo} s'écrit :

$$g_{jg}^{Mo} \approx \frac{1 \gamma_{jg} \pi D h}{2 \pi D^2 h / 4} = \frac{2 \gamma_{jg}}{D} \approx 0,04 \cdot 10^6 \text{ kJ} / \text{m}^3 \quad (4.22)$$

soit :

$$G_{jg}^{Mo} = g_{jg}^{Mo} V^{Mo} \approx 0,37 \text{ kJ} / \text{mole} \quad (4.23)$$

Nous constatons que l'influence de ces contributions est relativement mineure et n'intervient qu'à hauteur de $\sim 1,85\%$ sur Δg_{a-c}^{Mo} , ce qui par répercussion abaisse $\left(\Delta\gamma_{a-c}^{surf,Mo} + \Delta\gamma_{a-c}^{int,Mo}\right)$ dans les mêmes proportions, et est par conséquent d'effet négligeable ! Ce résultat était prévisible, il est en effet bien connu que les énergies mises en jeu lors d'une transition de phase du 1^{er} ordre sont un à deux ordres de grandeur plus élevés que toutes les autres contributions structurales.

La non prise en compte de la rugosité d'interface et de surface dans le modèle conduit implicitement à une valeur de $\left(\Delta\gamma_{a-c}^{surf,Mo} + \Delta\gamma_{a-c}^{int,Mo}\right)$ relative à la surface projetée et non à la surface développée. Une réduction d'un facteur de l'ordre de 2 est plausible et pourrait expliquer la surestimation des énergies d'interface.

La valeur trouvée pour la variation du paramètre d'interaction chimique, $\Delta A_{a-c} = 184,5$ kJ/mole, peut sembler forte. Elle conduit à une valeur de $\Delta G_{a-c}^{Mo_{1-x}Si_x}(x=0,5) \approx 17$ kJ/mole pour la composition équi-atomique. Sachant que l'enthalpie de mélange correspondante en phase liquide (Liu *et al.*, 2000) est ~ -37 kJ/mole, ce résultat est plausible. Le schéma reporté sur la figure 4.15 peut aider à s'en faire une représentation.

Notons enfin qu'une réduction de $\left(\Delta\gamma_{a-c}^{surf,Mo} + \Delta\gamma_{a-c}^{int,Mo}\right)$ de $\sim 40\%$ est déduite du paramètre α à $x \sim x^*$, ce qui est acceptable étant donné la variation relative de 100% de $\Delta G_{a-c}^{Mo_{1-x}Si_x}$.

Ce modèle, malgré toutes ses imperfections, *reproduit parfaitement bien les variations expérimentales de h^* , l'évolution de l'épaisseur critique est influencée par la force motrice de cristallisation conformément aux prédictions. Ceci démontre en retour que la stabilisation initiale d'une phase amorphe et sa transformation polymorphe à $h = h^*$ sont bien dictées par le poids respectif des différentes contributions d'interface et de volume.* L'influence favorable d'un effet de ségrégation n'est pas écartée, nous examinerons cet aspect dans le chapitre 7 en effectuant des mesures du paramètre libre de contrainte dans des multicouches de période variable.

Nucléation et croissance de la phase cristalline : influence de la teneur en Si sur la microstructure induite

Lorsque l'épaisseur critique est atteinte, la croissance d'un germe cristallin ne peut avoir lieu que si son rayon dépasse une valeur critique r^* . L'existence de ce paramètre critique est directement lié à la présence d'une barrière d'énergie W^* . Nous avons montré que r^* et W^* augmentent d'une manière dramatique lorsque $x \rightarrow x^*$ (Fig. 4.17). Dans ce schéma, le taux de nucléation $J \propto \exp(-W^*/kT)$ va décroître violemment avec x .

Afin d'obtenir des informations sur le taux de nucléation, nous avons réalisé des observations *ex-situ* permettant de déterminer la taille latérale moyenne des grains ; elles nous livrent l'information sur J selon $J = 4/\pi \bar{D}^2$. Plusieurs techniques complémentaires ont été mises en œuvre : microscopie en champ proche (AFM), microscopie électronique en transmission (MET) et diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD).

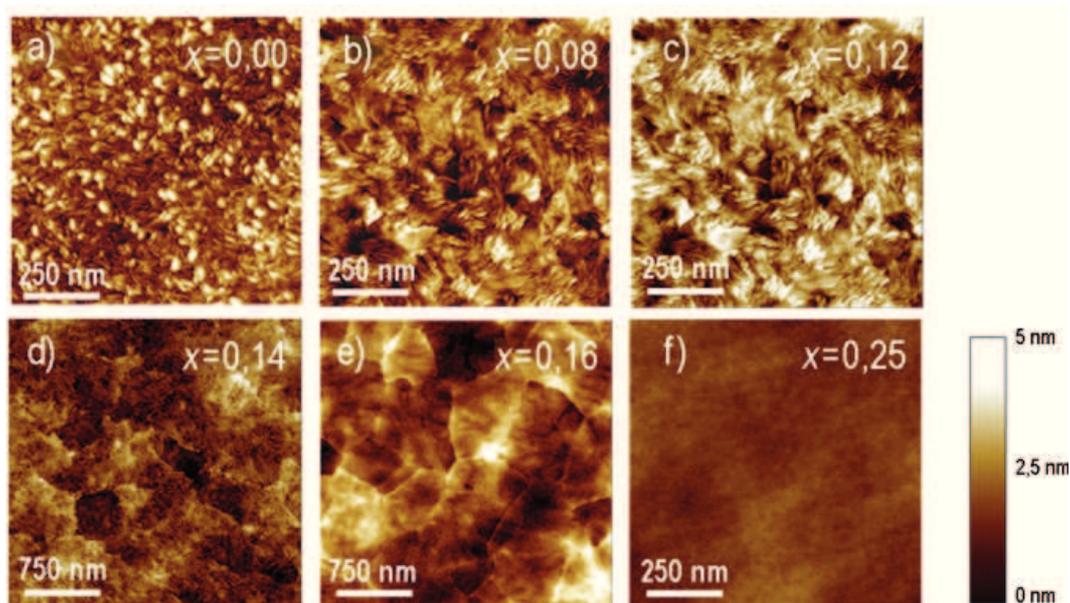


FIGURE 4.24 – Images AFM de la surface des films d'alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ déposés sur une sous-couche $a\text{-Si}$, pour différentes teneurs x en Si et les valeurs de la rugosité rms associées, σ_{AFM} : a) $x = 0,00$ $\sigma_{AFM} = 1,6\text{nm}$; b) $x = 0,08$ $\sigma_{AFM} = 1,3\text{nm}$; c) $x = 0,12$ $\sigma_{AFM} = 1,0\text{nm}$; d) $x = 0,14$ $\sigma_{AFM} = 0,9\text{nm}$; e) $x = 0,16$ $\sigma_{AFM} = 0,7\text{nm}$; f) $x = 0,25$ $\sigma_{AFM} = 0,4\text{nm}$. L'épaisseur des films est $\sim 150\text{nm}$.

La figure 4.24 montre quelques exemples de topographies de surface obtenues par AFM, pour des alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ de six compositions différentes. Nous observons bien une augmentation de la taille latérale des grains avec la teneur en Si des films : de quelques dizaines de nanomètres pour le diamètre des grains mesurés à la surface des films de Mo pur, jusqu'à des tailles latérales de grains plutôt surprenantes, de l'ordre du micromètre pour les alliages proches de la concentration critique de Si. Pour $x > x^* = 0,19$, nous vérifions l'absence de joints de grains dans ces films amorphes et surtout une très faible rugosité de surface ($\sigma_{AFM} \leq 0,4\text{nm}$).

Pour $x \leq 0,12$, on observe sur la surface de chaque grain la présence de petites rides, plus ou moins alignées les unes par rapport aux autres, et dont l'orientation semble parallèle à l'une des facettes du grain (période des rides 20nm). Cette morphologie peut évoquer l'émergence en surface de défauts provenant d'une relaxation plastique de la contrainte ; elle peut également être attribuée à un mode de croissance « rugueux » révélant une instabilité naissante favorable à une relaxation de la contrainte en surface (Grinfeld, 1987).

Cette relaxation n'est pas observée pour $x > 0,12$ sur les images AFM reportées Fig.4.24. Nous avons réalisé une étude sur une série de films de composition fixée, $x = 0,15$, d'épaisseurs s'échelonnant de 75 nm à 300 nm. A 75 nm d'épaisseur, la faible rugosité ne permet pas de distinguer les joints de grains. Nous reportons ici (Fig. 4.25) les images obtenues à 75, 150 et 300 nm. A partir de $h = 300\text{nm}$, nous détectons à la surface de certains grains quelques contrastes périodiques ; ce phénomène apparaît donc pour des épaisseurs d'autant plus grandes que x augmente et par conséquent que la taille des grains augmente. Ces images permettent par ailleurs de se convaincre de l'invariance de la distribution de taille des grains avec l'épaisseur et donc de la remarquable propagation en colonnes des grains initialement formés.

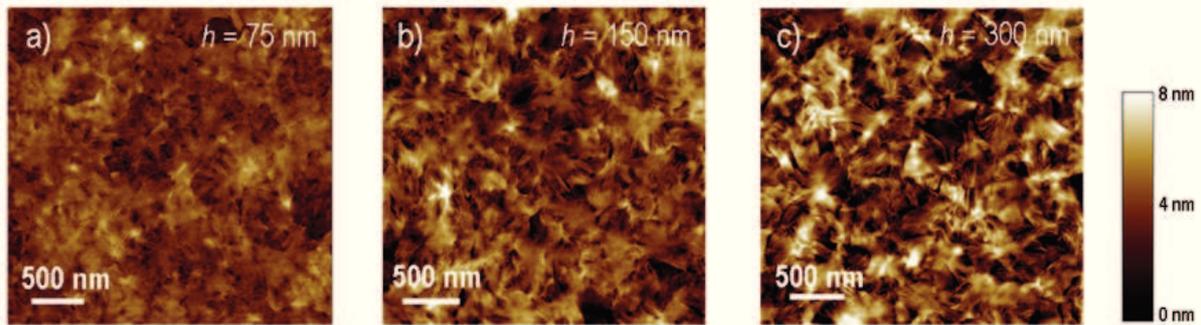


FIGURE 4.25 – Images obtenues par microscopie en champ proche, de la surface des films d'alliages $\text{Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16}$ d'épaisseurs h croissantes, déposés sur une sous-couche $a\text{-Si}$: a) $h = 75$ nm ; b) $h = 150$ nm ; c) $h = 300$ nm.

Des observations complémentaires ont été effectuées en MET à partir de vues planes (Fig. 4.26 a-c) obtenues en réalisant un dépôt du film sur une fine membrane de SiO_2 supportée par une grille de cuivre. L'épaisseur de la couche $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ était limitée à 20 nm, et nous déposons préalablement une couche $a\text{-Si}$ de 8 nm. Les observations apportent bien une confirmation de la forte évolution de la taille des grains avec x et ce dès les premiers stades de la croissance. Les clichés de diffraction obtenus pour les micrographies 4.26-b et c sur des grains isolés et orientés selon l'axe de zone $\langle 110 \rangle$ attestent bien de la structure cubique centrée. Notons que les contrastes observés à l'intérieur des grains sont des contrastes de diffraction provenant d'une déformation de la membrane sous l'effet des contraintes.

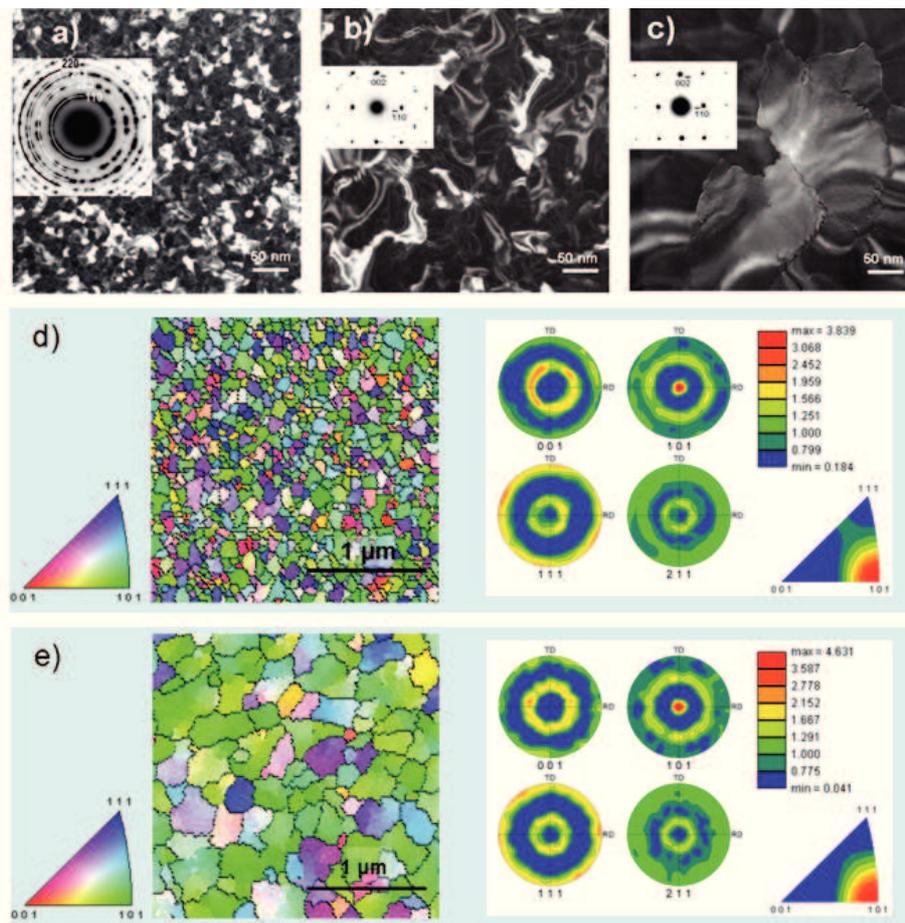


FIGURE 4.26 – Micrographies MET en vue plane de films d'alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ ($h = 20$ nm) déposés sur une sous-couche $a\text{-Si}$: a) $x=0$; b) $x=0,12$; c) $x=0,155$; Cartographies d'orientation EBSD sur la surface des films d'alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ déposés sur une sous-couche $a\text{-Si}$, les figures de pôle ont été recentrées de 1 à 3° : d) $x=0,12$ ($h = 152$ nm) ; e) $x=0,155$ ($h = 149$ nm).

Des images ont pu être obtenues de la surface de l'échantillon à partir d'un microscope électronique Philips XL-30 à balayage, équipé d'un canon à émission de champ (FEG). Cette technique est combinée avec un système de diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD). Ainsi, des informations sur l'orientation cristallographique des grains peuvent être obtenues. Des images de surface des films de composition $x=0,12$ et $x=0,155$, ont ainsi été acquises; elles montrent la présence d'une grande majorité de grains texturés (110) en accord avec les analyses DRX discutées précédemment. On observe aussi sur l'image à $x=0,155$, la présence de sous-joints de très faible désorientation, typiques des matériaux très déformés. L'analyse de ces images fournit de nombreuses informations statistiques concernant la texture, la taille des grains et les désorientations.

A partir de ces différentes observations (AFM et EBSD), nous avons représenté sur la figure 4.27, l'évolution de la taille latérale moyenne des grains (diamètre) en fonction de la teneur en Si des films. Une augmentation considérable du diamètre latéral des grains est observée avec la teneur en Si des films ; on assiste donc bien à un effondrement du taux de nucléation avec la teneur en Si.

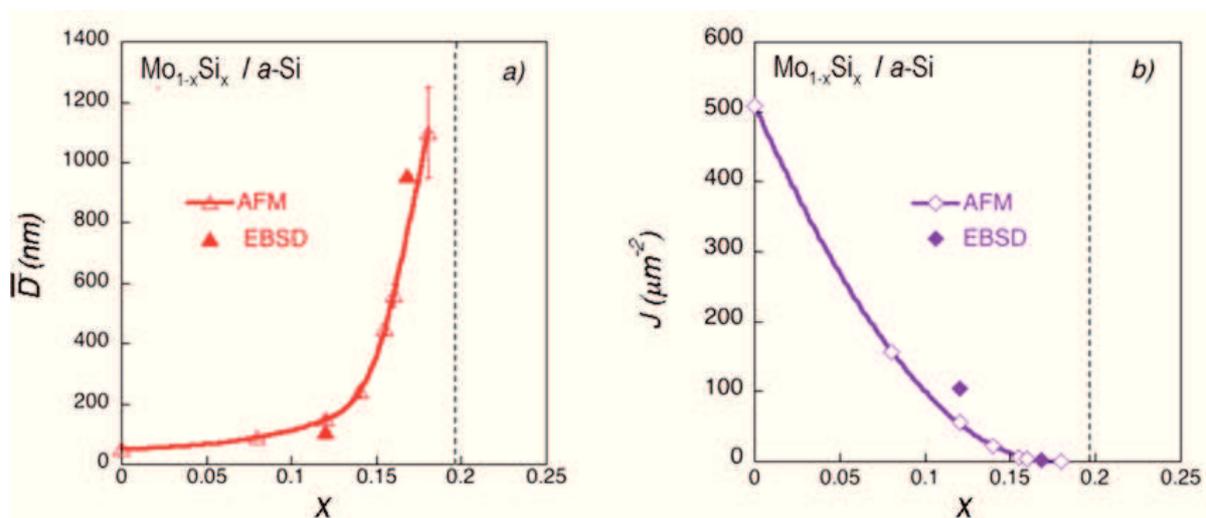


FIGURE 4.27 – a) Evolution de la taille latérale (diamètre moyen) des grains observée à la surface des films minces $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ en fonction de la teneur en Si ; b) Evolution correspondante du taux de nucléation J avec la teneur en Si.

L'évolution de la taille des grains est en bon accord avec un modèle de germination – croissance ; par conséquent ces résultats microstructuraux appuient fortement l'interprétation d'une stabilisation d'une phase amorphe selon des critères thermodynamiques.

La formation de grains de taille micrométrique à l'approche de l'instabilité de la phase cristalline est un résultat remarquable. La formation de solutions solides métastables par ce processus de nucléation à la surface d'un film amorphe donne par conséquent l'opportunité de réaliser de façon originale des couches « template » dont la taille des grains est contrôlée dans une plage relativement large allant ici de quelques dizaines de nm à $1 \mu\text{m}$. Par une croissance en épitaxie sur ces couches préalablement préparées, il devient envisageable d'étudier l'influence des effets de taille sur certaines propriétés des films minces. Nous mettrons à profit cette méthode dans le chapitre 5 pour étudier le rôle des joints de grains sur les mécanismes de génération des contraintes de compression.

4.4.3 Contrainte et changement de volume durant la croissance et à la transition structurale des alliages métastables $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$

Résultats

Au-delà de l'épaisseur critique de transition *a-c* des alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$, un régime relativement stable (stade III) apparaît sur les courbes F/w , correspondant au développement d'une forte contrainte de tension, σ_{III} . Pour un film de Mo pur, nous avons montré que la contrainte incrémentale durant ce stade pouvait être associée au changement de volume du film à la transition. Nous avons souhaité étendre cette étude au cas des solutions solides ($0 < x < 0,19$). Afin de suivre les évolutions jusqu'à de très grandes épaisseurs et nous affranchir des possibles effets de gradients en épaisseur et en composition, les mesures *in-situ* de la courbure ont été réalisées avec rotation du porte-substrat (10 rpm). La figure 4.28 présente l'évolution de la force intrinsèque F/w lors de la croissance de films d'alliages sur une sous-couche *a*-Si, sur de fortes épaisseurs h pouvant atteindre 400 nm.

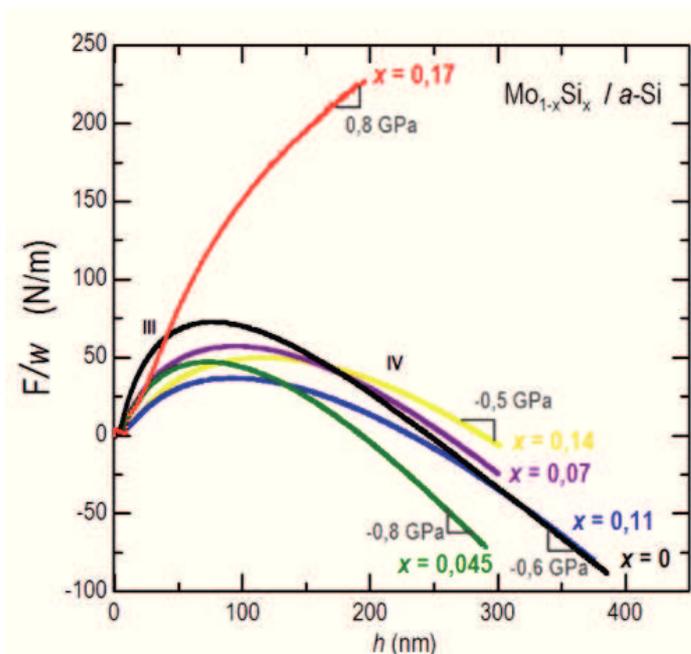


FIGURE 4.28 – Evolution de la force intrinsèque par unité de longueur F/w lors de la croissance, avec rotation du porte-échantillon, de films d'alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$, sur une sous-couche *a*-Si pré-déposée ; l'évolution est montrée jusqu'à des épaisseurs des films pouvant atteindre 400 nm.

Pour les alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ tels que $x < 0,15$, nous observons à partir d'une certaine épaisseur une inversion de la pente sur les courbes de force indiquant une transition vers un régime en compression (stade IV), typiquement à $h > 100$ nm. Bien qu'une légère relaxation soit visible aux plus grandes épaisseurs pour des alliages à $x \geq 0,15$, cette transition n'est jamais réellement observée. L'origine de cette contribution compressive n'est pas claire et nous porterons notre attention sur cet aspect particulier dans le chapitre 5. Notons à présent que cette contribution n'est observée que pour les films dont la taille moyenne des grains est petite, c'est-à-dire comprise dans l'intervalle 40 à 250 nm.

Nous avons remarqué que cette composante compressive (stade IV) est renforcée lorsque les mesures de courbure sont effectuées avec rotation du substrat relativement aux mesures sans rotation ;

parallèlement, les valeurs maximales de force observées sur les courbes sont déplacées à de plus faibles épaisseurs et les contraintes de tension légèrement atténuées. Aucun effet de relaxation n'est observé à l'interruption du flux. Ces observations semblent indiquer une plus forte réactivité des films à « petits grains » au bombardement par les particules les plus énergétiques lorsque la croissance est effectuée avec une rotation du substrat. L'interprétation de ce comportement n'est pas immédiate, on peut penser à une diminution de la rugosité et à une réduction de possibles effets d'ombrage, ce qui favoriserait l'incorporation d'atomes en excès dans les joints de grains. Ceci est cependant tout à fait spéculatif. Cette contrainte compressive apparaît entrer en compétition avec la contrainte de tension et son amplitude semble dépendre de la microstructure des films. Par conséquent, en considérant l'additivité de ces deux contributions, nous avons estimé la contrainte de tension véritablement induite dans le stade III, en soustrayant la contrainte compressive observée dans le stade (IV) en régime stationnaire :

$$\sigma_{III}^{estimée} = \sigma_{III}^{apparente} - \sigma_{IV}$$

Le tableau 4.3 reporte les différentes valeurs des contraintes incrémentales ainsi que le changement relatif de volume $-\Delta V / V = 3 \sigma_{III} / M$ associé à la transformation polymorphe (Eq. 4.8) déduit de la contrainte $\sigma_{III}^{estimée}$. Le module biaxial M de ces solutions solides métastables était déduit de mesures d'acoustique picoseconde réalisées à l'INSP (coll. L. Belliard et B. Perrin). Le principe de cette méthode et les résultats seront présentés dans le chapitre 8.

TABLEAU 4.3 – Valeurs des contraintes incrémentales $\sigma_{III}^{apparente}$ et σ_{IV} mesurées à partir du suivi *in-situ* de la courbure du substrat respectivement dans les stades (III) et (IV), contrainte $\sigma_{III}^{estimée}$, et changement relatif de volume $(-\Delta V / V)$ à la transition $a \rightarrow c$ pour différentes solutions solides $Mo_{1-x}Si_x$ déposées sur a -Si. Les valeurs du module biaxial M déduites des mesures d'acoustique picoseconde sont également reportées (Cf. Chap. 8).

x	$\sigma_{III}^{apparente}$ (GPa)	σ_{IV} (GPa)	$\sigma_{III}^{estimée}$ (GPa)	M (GPa)	$(-\Delta V / V)$ (%)
0	3,0 ±0,1	- 0,64 ±0,03	3,68	414	2,61
0,045	1,75 ±0,07	- 0,78 ±0,04	2,53 ±0,06	407	1,84
0,07	1,60 ±0,07	- 0,59 ±0,03	2,21 ±0,05	402	1,64
0,11	0,85 ±0,04	- 0,55 ±0,03	1,40 ±0,04	388	1,08
0,14	0,93 ±0,04	- 0,50 ±0,02	1,43 ±0,03	374	1,12
0,17	2,05 ±0,08	0,00	2,05 ±0,03	346±11	1,73 ±0,06

Afin de discuter plus facilement de ces résultats, les évolutions des contraintes $\sigma_{III}^{apparente}$, $\sigma_{III}^{estimée}$ et du changement relatif de volume $(-\Delta V / V)$ associé à la transformation polymorphe sont représentées en fonction de la fraction atomique en Si, sur les figures 4.29-a et b. Le comportement observé ne peut être attribué à des erreurs de reproductibilité, puisque les expériences ont été répétées de nombreuses fois et les évolutions présentent toujours ces mêmes caractéristiques.

Notons que les valeurs des contraintes incrémentales reportées ici sont entachées d'une grande incertitude ($\sim \pm 0,3$ GPa); il n'existe en particulier pas de régime réellement stationnaire dans le stade (III). Au tout début de ce stade, l'évolution de la force est reliée à la dynamique de la transition et de ses effets induits dans le film enterré, c'est-à-dire à $h < h^*$. La mesure de $\sigma_{III}^{apparente}$ nécessite de s'affranchir de ce régime de transition. A l'appui de cette remarque, nous avons en effet observé de fortes différences sur la courbe d'évolution F/w juste après transition, *i.e.* à $h^* < h < h + \delta h$, selon que la croissance s'effectue avec rotation ou sans rotation du substrat : l'évolution de la force est plus abrupte dans le premier cas que dans le second, ceci se traduit par un allongement de ce stade de transition qui de 1 nm pour un alliage $Mo_{0,83}Si_{0,17}$ (déposé sous rotation du porte-échantillon, Cf. Fig. 4.28) s'étend sur 4 nm pour $Mo_{0,84}Si_{0,16}$ (Figure 4.22) et jusqu'à 16 nm pour $Mo_{0,815}Si_{0,185}$ (Figure 4.21) en l'absence de rotation du porte-échantillon. Cet effet peut s'expliquer par une meilleure homogénéité des alliages et par la présence de plus faibles effets de gradients en épaisseur lorsque les films sont réalisés avec rotation du porte-substrat, permettant ainsi une transformation polymorphe plus prompte, plus dynamique.

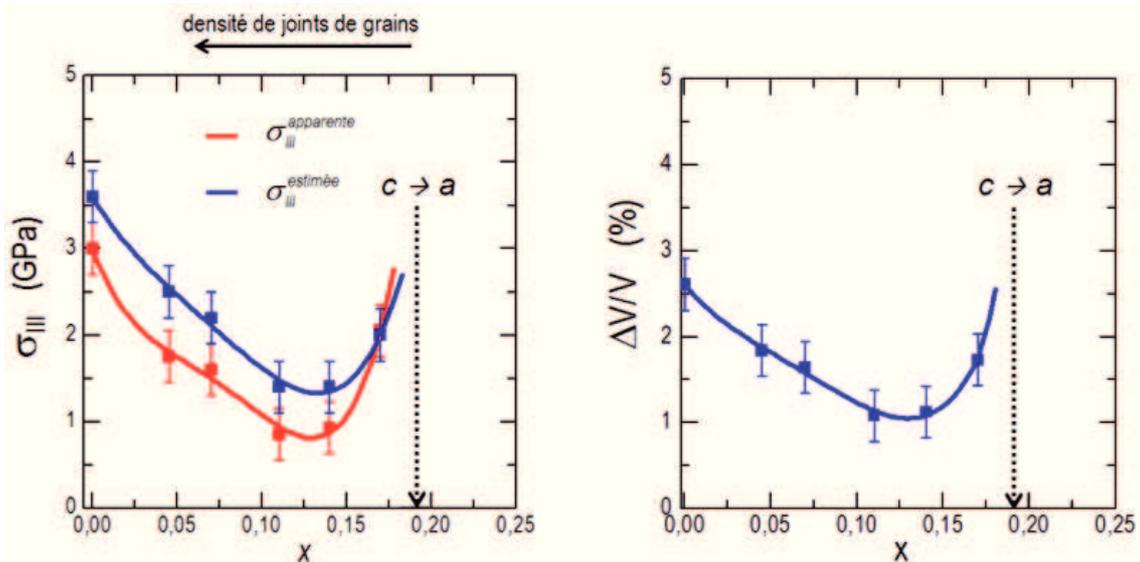


FIGURE 4.29 – a) Evolutions de la contrainte incrémentale $\sigma_{III}^{apparente}$ (courbe rouge) mesurée à partir du suivi *in-situ* de la courbure du substrat et de la contrainte $\sigma_{III}^{estimée}$ (courbe bleue) calculée après avoir soustrait la contribution compressive observée dans le régime stationnaire au cours du stade IV ; b) Changement relatif de volume ($-\Delta V/V$) à la transition $a \rightarrow c$.

Discussion

La contrainte de tension, σ_{III} , évolue d'une manière non monotone avec la fraction atomique en Si. L'amplitude de cette contrainte est décroissante pour $x \leq 0,14$, puis croissante à $x > 0,14$. Notons que de fortes amplitudes sont observées pour des films possédant les plus grandes tailles de grains (atteignant le μm). Ce comportement va clairement à l'encontre du mécanisme proposé par Hoffman (Doljack et Hoffmann, 1972; Hoffmann 1976) ; c'est-à-dire du mécanisme généralement invoqué dans les films polycristallins pour expliquer la génération d'une contrainte de tension en cours de coalescence d'îlots 3D (Nix et Clemens, 1999 ; Freund et Chason, 2001), ou lors de la formation de joints de grains dans un stade post-coalescence (Sheldon *et al*, 2001 ; 2007 ; Rajamani *et al*, 2002).

Une autre source de contrainte de tension à considérer est celle provenant d'une croissance des grains en fonction de l'épaisseur selon le mécanisme proposé par Chaudhari (1971) et Doerner et Nix (1988) ; cependant l'ensemble de nos observations (AFM, METHR, analyse de la taille des domaines cohérents) met en évidence une remarquable propagation à la fois de la déformation et de la taille latérale des colonnes, ce mécanisme ne peut donc s'appliquer ici.

L'hypothèse d'une relation entre contrainte et changement de volume à la transition est la plus plausible. Les variations de volume estimées sont de l'ordre de 1 à 3 %, et sont donc compatibles avec les variations de densité reportées dans les alliages métalliques à l'amorphisation. Cette interprétation rejoint celle proposée par Bückel (1969) lors des premières expériences sur des films d'amorphes métalliques. Il expliquait ainsi la grande discontinuité des contraintes moyennes observées lors de la croissance de films métalliques (Bi, Ga, Pb, Sb) sur des substrats portés à différentes et basses températures, et également l'évolution avec l'épaisseur d'un régime non-contraint à un régime compressif lors de la croissance d'un film de bismuth ($\Delta V/V > 0$) à une température proche de la température critique. Ce mécanisme est assez proche de celui proposé par Klokholm et Berry (1968) attribué à des réarrangements de la matière désordonnée sous le front de croissance. L'apparition de contraintes impliquant de grands changements de volume a été également mise en évidence par Gergaud *et al.* (Gergaud *et al.*, 2003, Rivero *et al.* 2005) lors de la formation par un recuit thermique de siliciures Pd₂Si et NiSi. Les évolutions sont alors extrêmement complexes, en particulier lorsque plusieurs phases se forment.

Comme on peut le voir sur la figure 4.29-b, pour $x \leq 0,14$ la discontinuité en volume diminue avec la teneur en Si des alliages ; autrement dit, le changement relatif de volume à la transition *a-c* diminue progressivement au fur à mesure que la force motrice pour la cristallisation diminue. Cette observation est tout à fait conforme à ce qui est attendu pour une transition de phase du premier ordre et couplée à l'augmentation progressive de l'entropie des solutions solides métastables. Notons que pour les films présentant les plus faibles tailles latérales de grains, l'amplitude de la contrainte en tension s'affaiblit cependant avec l'épaisseur du film déposé, ce qui peut s'expliquer par une accommodation partielle de la déformation au niveau des joints de grains.

A l'approche de l'instabilité de la solution solide cristalline, $x \rightarrow x^*$, et plus précisément pour les alliages Mo_{1-x}Si_x tels que $x > 0,14$, nous assistons à une augmentation de la discontinuité en volume. Nous n'avons aucune explication à ce comportement. A $x=0,17$, l'estimation du module M est très imprécise car, comme nous le verrons (Cf. Chap. 8), les modules élastiques chutent de manière rapide à l'approche de la transition ; l'augmentation de $\Delta V/V$ semble cependant sortir des incertitudes. La formation d'une phase cristalline plus dense que la phase CC pourrait expliquer ce changement de comportement ; les observations en METHR ou DRX démentent cette interprétation. La présence d'une autre contribution en tension dans ces films à très gros grains peut être envisagée.

A ce propos, nous souhaitons montrer (Fig. 4.30) les évolutions F/w versus l'épaisseur obtenue lors de la croissance de couches alternées réalisées selon la séquence *a*-Si/Mo_{0,825}Si_{0,175}/Mo/Mo_{0,825}Si_{0,175} ainsi que les observations AFM obtenues à différentes étapes (points *a*, *b*, *c*). On note, en bon accord avec les observations réalisées sur les films monolithiques, la présence de grains micrométriques à toutes les étapes de

la séquence, caractéristiques de la solution solide $\text{Mo}_{0,825}\text{Si}_{0,175}$, dont le contraste est d'autant plus visible que l'épaisseur cumulée est grande. On note l'absence des stades (I) et (II) lors de la croissance $\text{Mo}/\text{Mo}_{0,825}\text{Si}_{0,175}$ et celle de $\text{Mo}_{0,825}\text{Si}_{0,175}/\text{Mo}$, reflétant une certaine continuité de la contrainte de surface d'une couche métallique à l'autre lors d'une croissance initiale à l'état cristallin, et l'absence de formation d'une phase amorphe.

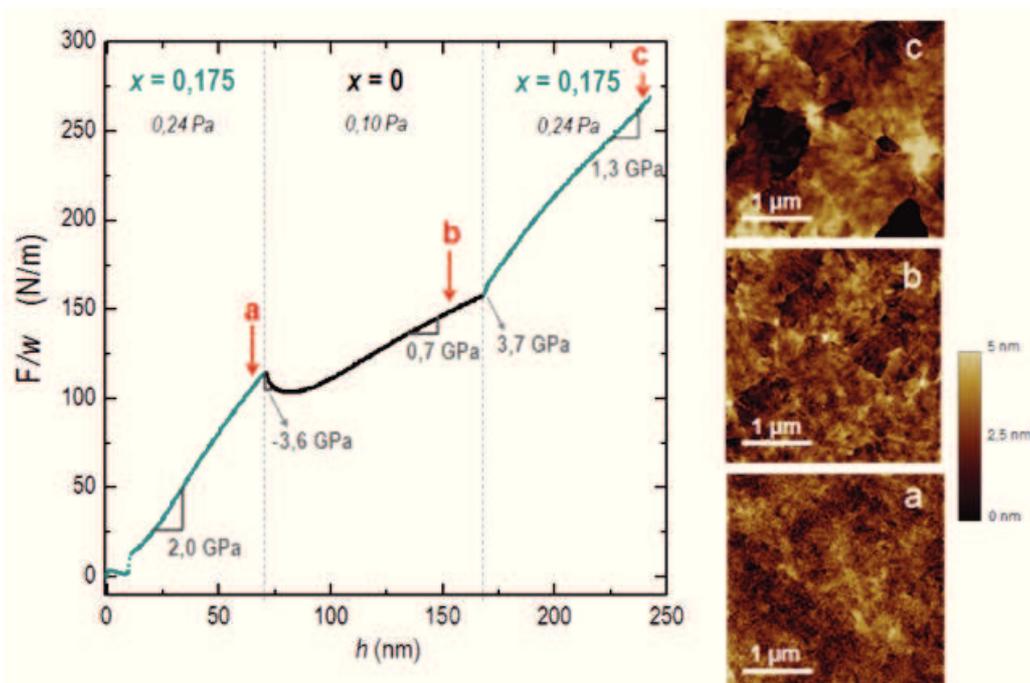


FIGURE 4.30 – Evolution de la force intrinsèque par unité de longueur F/w lors de la croissance de couches alternées sur *a*-Si et images topographiques de la surface obtenues par AFM à différentes étapes de la croissance: sur la première couche d'alliage $\text{Mo}_{0,825}\text{Si}_{0,175}/\text{a-Si}$ (a); sur la couche de Mo intermédiaire (b); sur la couche d'alliage $\text{Mo}_{0,825}\text{Si}_{0,175}$ finale (c).

En examinant plus finement ces évolutions, nous observons le développement au stade initial d'une très grande contrainte incrémentale, compressive à l'interface $\text{Mo} / \text{Mo}_{0,825}\text{Si}_{0,175}$ et en tension à l'interface $\text{Mo}_{0,825}\text{Si}_{0,175} / \text{Mo}$. Les amplitudes de ces contraintes ($-3,6$ et $+3,7 \text{ GPa}$ respectivement) sont en bon accord avec les valeurs estimées sur la base du désaccord paramétrique ($\sim 1\%$); les valeurs de ces contraintes prouvent que la croissance est initialement pseudomorphe. Dans les deux cas, cette contrainte se relaxe progressivement; on observe alors à plus forte épaisseur, de manière inattendue, le développement d'une contrainte de tension de $+0,7 \text{ GPa}$ dans la couche de Mo déposée à basse pression $0,10 \text{ Pa}$, c'est à dire pour des conditions où les films de Mo à petits grains sont habituellement en compression (Cf. Fig. 4.1-a). Ce comportement assez atypique nous évoque celui observé très récemment par Zepeda - Ruiz *et al.* (2009) lors de la croissance par pulvérisation de films de béryllium (Be) polycristallins à savoir un basculement de la contrainte d'un état de compression, sensible aux conditions de dépôt, vers un état de tension à plus forte épaisseur. Ces auteurs attribuaient la génération de cette contrainte de tension à une instabilité de la morphologie de surface qui transforme la croissance d'un mode couche par couche à un mode en colonnes ressemblant à des piliers séparés par des «gaps» propices à la formation d'une nanoporosité. Ce mécanisme n'est pas très différent de celui proposé par Boetz *et al.* (2002) pour rendre compte de la génération d'une contrainte de tension lors de la croissance Ag/Ag en homépitaxie à basse température par la formation de lacunes ou de nano vides durant la croissance. Ces mécanismes pourraient intervenir dans notre cas, nous ne pouvons cependant apporter aucun élément complémentaire; notons toutefois que l'amplitude de cette contrainte de tension est plus basse que celle induite lors du changement de phase.

Pour conclure sur cette étude, le développement d'une forte contrainte de tension lors de la croissance des solutions solides $Mo_{1-x}Si_x$ sur une sous-couche $a-Si$ a été attribuée au changement de volume se produisant lors de la transformation polymorphe $a-c$ dans les premiers stades de la croissance ; la propagation de cette contrainte se poursuit sur de grandes épaisseurs grâce à une remarquable cohérence dans la direction de croissance. Nous ne pouvons cependant exclure l'intervention d'une autre source de contrainte intrinsèque à la croissance, de poids mineur, intervenant dans ces matériaux de basse mobilité.

4.4.4 Caractérisation de l'état des déformations élastiques des solutions solides $Mo_{1-x}Si_x$ après la cristallisation

Mise en évidence d'une forte anisotropie des déformations et contraintes

Les contraintes macroscopiques ont été déterminées en mesurant les déformations élastiques par diffraction des rayons X, à l'aide de la méthode des $\sin^2\psi$ (présentée dans le chapitre 3). Nous avons vu que les films d'alliages $Mo_{1-x}Si_x$ sont de structure CC et texturés selon un empilement des plans denses (110). La loi de Hooke s'écrit alors, dans l'hypothèse généralement adoptée pour les films minces d'une contrainte purement biaxiale ($\sigma_{33} = 0$ et $\sigma_{ij} = 0$ avec $i \neq j$), selon :

$$a_{\psi,\phi}^{(110)} = a_0 \left\{ \begin{array}{l} 1 + \frac{(\sigma_{11} - \sigma_{22})}{2} \left[\frac{J}{2} + \left(\frac{S_{44}}{2} - \frac{3J + 2S_{44}}{2} \sin^2 \phi \right) \sin^2 \psi \right] \\ \frac{(\sigma_{11} + \sigma_{22})}{2} \left[\frac{J}{2} + S_{12} + \left(\frac{S_{44}}{2} + \frac{J}{2} \sin^2 \phi \right) \sin^2 \psi \right] \end{array} \right\} \quad (4.24)$$

où $a_{\psi,\phi}^{(110)}$ est le paramètre de réseau déduit d'une mesure de distance interplanaire d_{hkl} pour une famille (hkl) , avec le vecteur de diffraction orienté dans une direction (Ψ, Φ) sélectionnée. L'équation 4.24, écrite dans le cas plus général d'un état biaxial « non égal » ($\sigma_{11} \neq \sigma_{22}$), contient trois paramètres a_0 , σ_{11} et σ_{22} , à ajuster. Une représentation graphique du paramètre de maille en fonction des $\sin^2\psi$ fera apparaître un faisceau de droites pour les différentes directions Φ sondées, dont la pente, rappelons-le, est proportionnelle à la contrainte. Les plans (110) du Mo présentent effectivement une légère anisotropie élastique, la direction $\langle 110 \rangle$ étant la plus douce élastiquement ($J = -0,00127 \text{ GPa}^{-1}$, avec $S_{11} = 0,00263 \text{ GPa}^{-1}$, $S_{12} = -0,00068 \text{ GPa}^{-1}$ et $S_{44} = 0,00917 \text{ GPa}^{-1}$ (Hearmon, 1984)). Les films étudiés étant texturés, nous avons alors utilisé la méthode des directions idéales (Haük, 1997), qui consiste à considérer le film comme monocristallin, c'est-à-dire qu'un plan cristallographique est défini par les trois angles d'Euler (Ψ, Φ, θ) simultanément ; cela conduit en outre à suivre toujours la même population de grains diffractant. La liste des réflexions sondées ainsi qu'une projection stéréographique sont reportées dans l'annexe D. Nous présentons ici les tâches de diffraction les plus intenses. Toutefois, trois directions ont été à chaque fois sondées : $\Phi = 0 ; 54,74^\circ$ et 90° .

La figure 4.31 représente l'état de déformation-contrainte de films $Mo_{1-x}Si_x$ ($x < 0,19$) déposés sur une sous-couche $a-Si$. A l'exception d'une seule composition ($x = 0,165$ pour laquelle l'état de contrainte se maintient

en tension quelle que soit l'épaisseur du film), l'épaisseur h des films analysés a été choisie dans le but de mesurer les déformations élastiques des films à la fin du stade III. Notons que les constantes élastiques des alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ ne sont pas connues, l'état de déformation-contrainte des alliages a été déterminé à partir des constantes élastiques du Mo pur massif; par la suite il faudra donc garder en mémoire que les valeurs de contraintes déduites de la méthode des $\sin^2\psi$ sont surestimées.

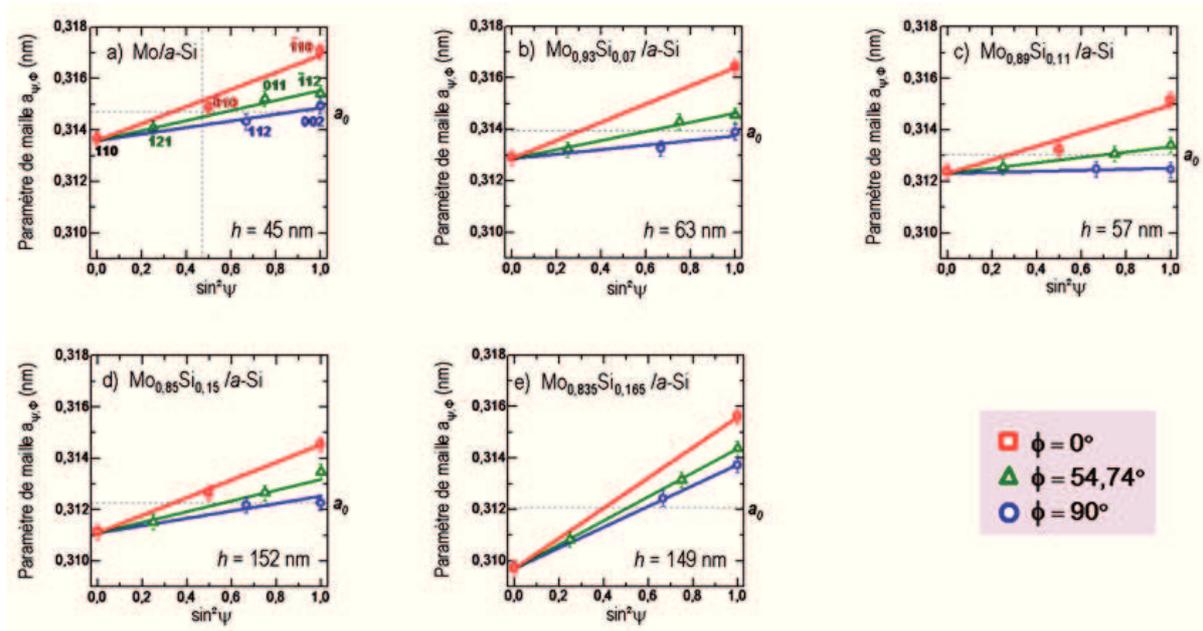


FIGURE 4.31 – Evolutions du paramètre cristallin versus $\sin^2\psi$ mesurées pour différentes solutions solides $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ déposées sur une sous-couche $a\text{-Si}$ à une pression de 0,24 Pa : a) $x=0$ et $h=45$ nm ; b) $x=0,07$ et $h=63$ nm ; c) $x=0,11$ et $h=57$ nm ; d) $x=0,15$ et $h=152$ nm ; e) $x=0,165$ et $h=149$ nm. Les réflexions (hkl) utilisées pour la mesure du paramètre de maille sont indiquées sur la figure a). Les lignes solides tracées pour les trois directions en ϕ (0 ; 54,74° et 90°) sont issues des meilleurs ajustements aux données expérimentales. La ligne horizontale indique le paramètre libre de contraintes a_0 issu de l'ajustement de l'équation (4.24) aux données expérimentales.

Nous observons une diminution progressive du paramètre de maille libre de contraintes, a_0 , avec la fraction atomique en Si des solutions solides. Cet effet peut être attribué à un effet de taille lors de la formation des solutions solides correspondant à une substitution d'atomes de Mo par des atomes de Si de volume atomique plus petit. Notons ici que ces solutions solides sont de structure cubique centrée et comme nous le montrerons (Cf. Chap. 8) possèdent un caractère métallique, le volume atomique du Si en phase métallique reste en effet réduit par rapport à la structure cubique diamant au caractère covalent.

Une anisotropie des déformations dans le plan est clairement visible, il devient donc nécessaire, de définir une origine pour les directions azimutales. Nous avons choisi par convention la direction la plus déformée, soit ici la direction $[\bar{1}10]$. Ainsi le référentiel échantillon dans lequel sont déterminées les contraintes est le suivant : $(\vec{e}_1 = [\bar{1}10], \vec{e}_2 = [001], \vec{e}_3 = [110])$. Les résultats issus du meilleur ajustement de l'équation (4.24) aux données expérimentales sont reportés dans le tableau 4.4.

TABLEAU 4.4 - Contraintes σ_{11} , σ_{22} et paramètre de maille libre de contrainte, a_0 , déduits de l'analyse des déformations par la méthode des $\sin^2\psi$ à partir du meilleur ajustement avec l'équation 4.24, pour différentes solutions solides $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ déposées sur une sous-couche a-Si. Les valeurs de la contrainte moyenne $\bar{\sigma}_{in-situ}$ déduites des mesures de courbure *in-situ* sont également reportées pour comparaison avec la contrainte biaxiale moyenne $\bar{\sigma}_{\sin^2\psi}$ déduite de la présente analyse.

x	h (nm)	a_0 (nm)	σ_{11} (GPa)	σ_{22} (GPa)	$\bar{\sigma}_{\sin^2\psi}$ (GPa)	$\bar{\sigma}_{in-situ}$ (GPa)
0	45	$0,3147^{\pm 0,0003}$	$2,3^{\pm 0,5}$	$0,8^{\pm 0,6}$	$1,5^{\pm 0,6}$	$1,07^{\pm 0,04}$
0,07	63	$0,3140^{\pm 0,0002}$	$2,5^{\pm 0,4}$	$0,4^{\pm 0,5}$	$1,4^{\pm 0,5}$	$0,87^{\pm 0,04}$
0,11	57	$0,3131^{\pm 0,0002}$	$1,9^{\pm 0,5}$	$-0,2^{\pm 0,6}$	$0,8^{\pm 0,6}$	$0,62^{\pm 0,03}$
0,15	152	$0,3123^{\pm 0,0003}$	$2,4^{\pm 0,5}$	$0,9^{\pm 0,6}$	$1,7^{\pm 0,6}$	$1,6^{\pm 0,7}$
0,165	149	$0,31206^{\pm 0,00003}$	$4,11^{\pm 0,05}$	$3,12^{\pm 0,06}$	$3,62^{\pm 0,06}$	$1,87^{\pm 0,08}$

Comme on peut le voir, des valeurs très différentes des contraintes sont observées selon les deux directions principales ; l'éclatement des droites $\sin^2\psi$ en fonction de Φ résulte donc à la fois de l'anisotropie des déformations élastiques et de l'anisotropie des contraintes dans le plan. Cette anisotropie des contraintes est plutôt inattendue pour un film qui croît sur une sous-couche amorphe, avec rotation uniforme du porte-substrat pendant le dépôt, autrement dit qui croît sur un environnement isotrope. Elle pourrait être induite par une relaxation plastique anisotrope. La morphologie très anisotrope de la surface (Cf. Fig. 4.24) serait-elle la signature de cette relaxation ?

On peut également envisager que ce comportement soit lié au mécanisme initial de nucléation et de croissance de la phase cristalline. Lors de la transformation polymorphe du film amorphe en un film de structure CC orienté (110), l'isotropie dans le plan est en effet rompue. En partant d'une conservation de la densité atomique de surface, la cristallisation va générer une anisotropie dans les plans (110): la densité dans la direction $[001]$ étant plus grande d'un facteur $\sqrt{2}$ que dans la direction $[\bar{1}10]$, il peut en découler une plus grande tension selon la direction $[\bar{1}10]$. Que le phénomène résulte initialement d'un mécanisme de déformation plastique ou élastique, on peut souligner l'absence de toute homogénéisation des déformations et des contraintes par interaction entre les grains voisins, la structure serait équivalente à une assemblée de colonnes relativement indépendantes.

L'évolution avec la fraction atomique en Si des contraintes moyennes déterminées à partir de la méthode des $\sin^2\psi$ est assez similaire à celle des contraintes moyennes estimées pour des épaisseurs équivalentes à partir des mesures *in-situ*. Notons que l'utilisation des constantes élastiques du Mo dans la détermination des contraintes des alliages par la méthode des $\sin^2\psi$ peut justifier la surestimation des valeurs de contraintes, en particulier pour les alliages riches en Si. L'effet des gradients de distance mal pris en compte dans les analyses XRD est une autre raison possible de cette différence.

Relaxation induite par une irradiation aux ions

Nous avons soumis un film représentatif de ces fortes contraintes de tension, à savoir une solution solide $\text{Mo}_{0,835}\text{Si}_{0,165}$, à une irradiation aux ions afin d'observer si une relaxation de l'état de contrainte pouvait être induite et comment pouvait-elle l'être. Des études menées précédemment dans des films de Mo préparés par pulvérisation par faisceau d'ions Ar (IBS) montraient en effet la possibilité d'induire une relaxation quasi-complète des très fortes contraintes en compression (-3,5 GPa) spécifiques à ces films déposés dans des conditions très énergétiques (Debelle *et al.*, 2004 ; 2007).

Les expériences d'irradiation aux ions ont été réalisées à température ambiante, sous faisceau d'ions argon, dans le domaine des moyennes énergies (quelques centaines de keV) et avec de faibles fluences (maximum quelques 10^{15} ions/cm²). L'énergie utilisée a été déterminée à partir des résultats issus du code de calcul SRIM 2006, de telle manière que le profil d'endommagement soit le plus homogène possible sur toute l'épaisseur du film. Nous présentons ici les résultats des irradiations effectuées sur un film $\text{Mo}_{0,835}\text{Si}_{0,165}$ d'épaisseur $h = 149$ nm (élaboré sous pression de travail de 0,24 Pa) avec des ions Ar^{2+} d'énergie 280 keV. Cette expérience a été réalisée sur un film déposé sur un substrat de Si recouvert d'une couche d'oxyde natif et non d'une sous-couche a-Si amorphe comme dans toutes les expériences précédentes.

Les droites $a_{\psi,\phi} = f(\sin^2\psi)$ obtenues pour les échantillons $\text{Mo}_{0,835}\text{Si}_{0,165}$ non irradié et $\text{Mo}_{0,835}\text{Si}_{0,165}$ irradié avec une fluence de $1,4 \cdot 10^{15}$ Ar/cm², soit pour une dose de 2,2 dpa, sont représentées sur la figure 4.32 ; les profils de diffraction obtenus à différentes doses sont montrés sur la figure 4.33. Les résultats issus du meilleur ajustement de l'équation (4.24) aux données expérimentales sont reportés dans le tableau 4.5 ainsi que les paramètres de maille a_{\perp} et les facteurs d'asymétries déduits de l'analyse des profils de diffraction correspondant à la réflexion (110).

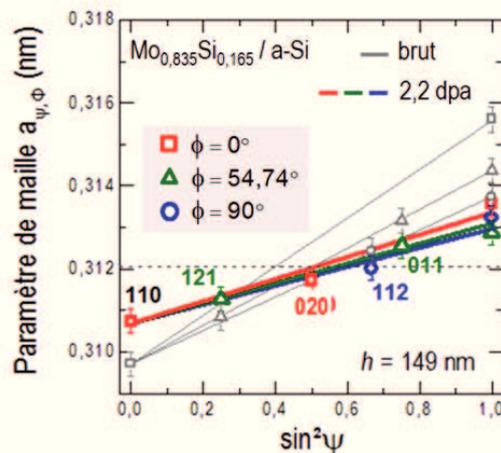


FIGURE 4.32 – Evolutions du paramètre de maille $a_{\psi,\phi}$ vs $\sin^2\psi$ mesurées pour une solution solide $\text{Mo}_{0,835}\text{Si}_{0,165}$ déposée sur un substrat de Si oxydé à une pression de 0,24Pa pour un échantillon vierge et un échantillon irradié post-croissance avec des ions Ar^{2+} d'énergie 280 keV. Les réflexions (hkl) utilisées pour la mesure du paramètre sont indiquées. Les lignes solides tracées pour les trois directions en Φ (0° ; $54,74^\circ$ et 90°) sont issues des meilleurs ajustements aux données expérimentales. La ligne horizontale tracée en tirets indique le paramètre de maille libre de contrainte de cet alliage métastable.

On observe distinctement sur la figure 4.32 deux effets : *i*) une très forte réduction de l'anisotropie des déformations ; *ii*) une diminution des pentes des droites qui traduit une relaxation des contraintes biaxiales. Le paramètre de maille libre de contrainte a_0 reste inchangé.

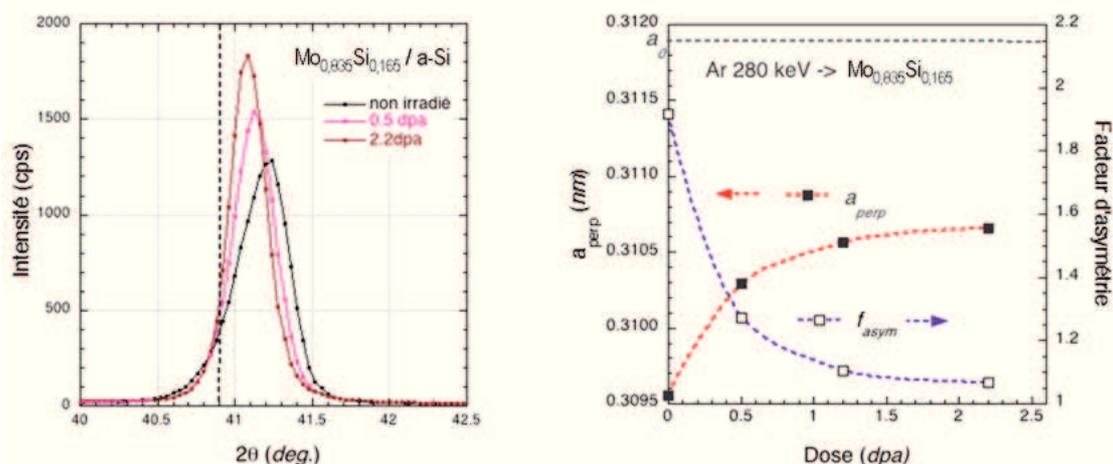


FIGURE 4.33 — Effets d'une irradiation par des ions Ar d'énergie 280 keV sur une solution solide $\text{Mo}_{0,835}\text{Si}_{0,165}$ texturée $\langle 110 \rangle$: a) Profils des pics de diffraction correspondant à la réflexion (110) pour l'échantillon vierge et à différentes doses d'irradiation ; b) Evolution du paramètre de maille dans la direction de croissance (la ligne verticale tracée en tirets indique la position du paramètre de maille libre de contrainte) et évolution du facteur d'asymétrie des pics défini comme le rapport des demi-largeurs droite et gauche du profil de diffraction.

Nous assistons donc, et c'est l'effet majeur, à une « homogénéisation » de l'état des déformations et contraintes. Ce processus est accompagné d'une modification significative du profil de diffraction du pic (110) dès 0,5 dpa : l'asymétrie très marquée du côté des petits angles pour l'échantillon vierge disparaît à très basse dose d'irradiation. La *mobilité atomique induite localement*, c'est à dire au sein des cascades de collisions, ainsi que les *divers réarrangements atomiques consécutifs*, permettent d'établir des *interactions intercolonnaires*, conduisant à un état de déformation plus homogène et, d'une manière concomitante, à la réduction des gradients de déformations à proximité des joints.

TABLEAU 4.5 — Paramètres a_0 , σ_{11} et σ_{22} déterminés à partir des meilleurs ajustements aux données expérimentales ; l'axe de référence étant pris selon la direction $[110]$. Le paramètre de maille a_{\perp} et le facteur d'asymétrie déduits de l'analyse du profil de diffraction correspondant à la réflexion (110) sont aussi reportés.

Dose (dpa)	a_0 (nm)	σ_{11} (GPa)	σ_{22} (GPa)	$\bar{\sigma}_{\sin^2 \psi}$ (GPa)	a_{\perp} (nm)	f_{asym}
0	$0,31206^{\pm 0,00003}$	$4,11^{\pm 0,05}$	$3,12^{\pm 0,06}$	$3,62^{\pm 0,06}$	$0,3095^{\pm 0,0002}$	1,92
0,5	nd	nd	nd	nd	$0,3103^{\pm 0,0002}$	1,27
1,2	nd	nd	nd	nd	$0,3106^{\pm 0,0002}$	1,11
2,2	$0,3119^{\pm 0,0003}$	$1,9^{\pm 0,3}$	$1,9^{\pm 0,4}$	$1,9^{\pm 0,4}$	$0,3107^{\pm 0,0002}$	1,07

Dans le cas présent, si l'on s'en réfère à l'évolution du paramètre a_{\perp} mesuré selon la direction de croissance (Fig. 4.33-b), l'irradiation de ce film très contraint induit une relaxation lente mais progressive. Les doses requises pour atteindre un effet de relaxation bien notable sont très grandes puisque la contrainte est réduite d'à peine 50% à 2,2 dpa. Dans le cas des films Mo préparés par IBS, la contrainte était générée par des défauts de nature interstitielle, défauts très instables et leur relaxation était induite à des doses extrêmement faibles ($< 0,1 \text{ dpa}$). Il apparaît ici que le *processus de relaxation* exige de multiples déplacements atomiques successifs, les doses nécessaires sont assez typiques des doses requises pour induire *un transport atomique sur de grandes distances*. Ce processus peut conduire à une *densification du film*.

4.5 Rôle des énergies d'interface sur la stabilisation de phases « hors équilibre »

4.5.1 Croissance de films métalliques sur des substrats de différentes natures – Résultats expérimentaux

Nous avons montré dans la section précédente que nous pouvions stabiliser une phase amorphe sur de plus grandes épaisseurs en diminuant la force motrice pour la formation de la phase cristalline. Dans cette dernière partie, nous souhaitons modifier les caractéristiques de l'interface sans altérer les propriétés de volume et ainsi vérifier si notre description permet d'expliquer l'ensemble des résultats. Cette démarche a été appliquée dans un premier temps au cas de films de Mo pur, puis dans un second temps au cas d'un alliage $\text{Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16}$. Enfin, d'une manière très exploratoire, nous avons élargi ce travail à d'autres films métalliques purs, également de basse mobilité atomique : W, Ta.

Afin de faciliter les interprétations, nous donnons sous forme de tableaux tous les paramètres caractéristiques des métaux étudiés qui seront nécessaires à la discussion : paramètres structuraux et module biaxial (Tab. 4.6), énergie et contrainte de surface (Tab. 4.7), et enfin les paramètres d'interface (Tab. 4.8). Soulignons cependant que les différentes valeurs des énergies et contraintes de surface calculées pour un même matériau varient fortement. Les valeurs reportées sont donc indicatives et les différences pour une interface sont par conséquent très approximatives.

TABLEAU 4.6 – Paramètre cristallin a , module élastique biaxial M relatif aux plans denses de la structure d'équilibre et variation d'enthalpie libre à la transition $a \rightarrow c$ pour les différents métaux et alliages étudiés.

Matériau	Structure	a (nm)	$M_{\{111\}}$ (GPa)	$M_{\{110\}}$ (GPa)	ΔG^{a-c} (kJ/mole)
Mo (α)	cc	0,31472 ^a		414 ^c	- 28,8 ^d
$\text{Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16}$	cc	0,3122 ^c		366 ^c	-3,8 ^c
Ta (α)	cc	0,33058 ^a		313 ^b	- 28,4 ^d
Ta (β)	bct	1,0194 ; 0,5313 ^a			
W (α)	cc	0,31648 ^a		571 ^b	- 31,8 ^d
Ni	cfc	0,35238 ^a	357 ^b		
Ag	cfc	0,40857 ^a	174 ^b		

(a) : JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards; International Center for Diffraction Data, Newtown Square, Pennsylvania, 1997)

(b) : Baral et al., 1982 ;

(c) : déduit de nos mesures (Cf. ce chapitre ou Chap. 8) ;

(d) : déduit des données de ΔH^f et estimé à T = 340K

TABLEAU 4.7 – Valeurs calculées ou expérimentales des énergies de surface, γ , et du surface stress (contraintes de surface), f , relatives à des surfaces cristallines d'orientation (110) pour les métaux de structure CC, (111) pour les métaux de structure CFC et de la surface du Si amorphe.

Surface	Méthode	γ (J/m^2)	f (J/m^2)
Mo (110)	DFT	3,45 ^(a) ; 3,14 ^(b) ; 3,20 ^(c)	4,15 ^(c)
	exp	2,91 ^d ; 3,00 ^e	
Ta (110)	DFT	3,084 ^a , 3,40 ^c	
	exp	3,15 ^h , 2,90 ⁱ	
W (110)	DFT	4,00 ⁽¹⁾ ; 3,36 ³ ;	
	exp	3,27 ^h ; 3,68 ⁱ	
Ni(111)	DFT	2,011 ^a ; 2,44 ^c ;	
	DM	1,33 ^e ; 1,44 ^f	1,02 ^e
	exp	2,45 ^h ; 2,38 ⁱ	0,43 ^g
Ag (111)	DFT	1,172 ^a ; 1,21 ^b ;	0,75 ^c
	DM	0,70 ^e ; 0,62 ^f	1,04 ^e ; 0,64 ^f
	exp	1,246 ^h ; 1,25 ⁱ	1,41 ^j
a-Si	DFT	1,05 \pm 0,14 ^(d) ;	1,5 \pm 1,2 ^(d) ,
	DM	1,07 \pm 0,06 ^(g)	1,38 \pm 0,19 ^(g)

Ref : ^aVitos *et al.*, 1998 ; ^bMethfesel *et al.*, 1992 ; ^cKadas *et al.*, 2006 ; ^dHara *et al.*, 2005; ^eTrimble&Cammarata, 2008 ; ^fGumbsh et Daw, 1991 ; ^gIzumi *et al.*, 2004 ; ^hTyson et Miller, 1977; ⁱDe Boer, 1989 ; ^jWassermann&Vermaack, 1970.

TABLEAU 4.8 – Désaccords paramétriques calculés à partir des paramètres cristallins des matériaux massifs relatifs à une croissance en hétéroépitaxie et différences des énergies de surface et des contraintes de surface film-substrat (valeurs évaluées à partir des données du tableau 4.7).

	Désaccord paramétrique ϵ_m (%)	$\gamma_f - \gamma_s$ (J/m^2)	$f_f - f_s$ (N/m)
Mo(110) / a-SiO _x	/	>2,4	>2,65
Mo(110) / a-Si	/	~2,4	~2,65
Mo(110) / Ni(111)	$\epsilon_{mx} = -2,99$	~1,4	~3,1
Epitaxie NW	$\epsilon_{my} = -20,8$		
Mo(110) / Ag(111)	$\epsilon_m = +5,17$	~2,3	~3,4
Epitaxie KS			
Mo _{0,84} Si _{0,16} (110) / a-SiO _x	/		
Mo _{0,84} Si _{0,16} (110) / a-Si	/		
Mo _{0,84} Si _{0,16} (110) / Ni(111)	$\epsilon_{mx} = -2,23$		
Epitaxie NW	$\epsilon_{my} = -20,1$		
Mo _{0,84} Si _{0,16} (110) / Mo(110)	$\epsilon_m = +0,83$		
Ta(110) / a-Si	/	~2,0	
W(110) / a-Si	/	~2,9	

Croissance d'un métal pur Mo

La figure 4.34 compare les évolutions de F/w observées dans un film de Mo (à 0,24 Pa, avec une vitesse de dépôt de $\sim 0,106 \pm 0,012$ nm/s) lors d'une croissance initiée sur un substrat de Si oxydé (SiO_x , courbe verte), sur un film pré-déposé de a -Si (courbe noire), sur un substrat de verre borosilicaté (courbe bleue), sur un film Ni (111) (courbe orange) et enfin sur un film Ag (111) (courbe rouge). Pour ces deux dernières expériences, nous avons favorisé la texture (111) des films de structure *cfc* en déposant au préalable une couche « tampon » de Mo (110).

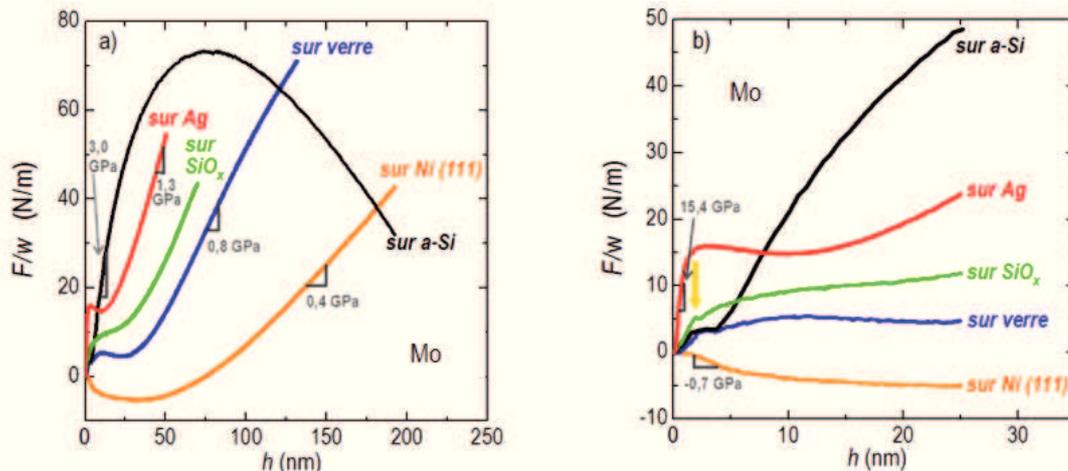


FIGURE 4.34 – Evolutions de la force intrinsèque F/w lors de la croissance d'un film mince de Mo (à 0,24 Pa, vitesse de dépôt 0,106 \pm 0,012 nm/s) sur différents substrats ou sous-couches : directement sur le substrat de Si oxydé SiO_x (courbe verte) ; sur une couche de a -Si pré-déposée (courbe noire) ; directement sur un substrat en verre borosilicaté (courbe bleue), sur une sous-couche de Ni (111) pré-déposée (courbe orange) ; sur une sous-couche de Ag (111) pré-déposée (courbe rouge). a) Evolutions F/w jusqu'à des épaisseurs de dépôt de l'ordre de 200 nm ; b) Zoom sur les premiers stades de la croissance ($h < 25$ nm).

Une lecture avisée de ces courbes permet d'identifier deux types de comportement :

- le premier, assez similaire à celui d'un film de Mo sur a -Si discuté précédemment, est bien identifié par la présence d'un plateau sur la courbe F/w correspondant à une croissance initiale en phase amorphe, suivi de la transformation polymorphe vers une phase cristalline, détectable par la présence plus ou moins visible d'un petit transitoire (flèche jaune sur la figure 4.34-b) et enfin le développement d'une forte contrainte de tension. Ce comportement est observé lors de la croissance du Mo sur tout substrat amorphe, qu'il s'agisse d'une couche d'oxyde natif SiO_x ou d'un substrat en verre borosilicaté.
- Le second est caractérisé par le développement d'une contrainte incrémentale en tension ou en compression selon la nature de l'interface, et l'absence du plateau caractéristique d'une phase amorphe : ceci est observé lors de la croissance en hétéroépitaxie du Mo sur Ni et du Mo sur Ag.

La différence entre ces deux modes de croissance réside dans la nature de la phase stabilisée à l'interface : phase amorphe sur un substrat amorphe et obtention d'une phase cristalline sur la sous-couche Ni (111) et Ag(111). La croissance initiale en phase amorphe résulte d'une minimisation de l'énergie interfaciale : une interface a/a étant moins « coûteuse » qu'une interface c/a . Il semble naturel avec les mêmes critères qu'il en soit tout autrement sur un substrat cristallin, et en particulier lors d'une croissance en relation d'épitaxie, l'interface c/c devient favorisée.

Sur substrat amorphe, nous notons des disparités entre les évolutions de la force F/w pour d'assez mineures différences entre les propriétés du substrat. On peut remarquer un plus grand saut de la contrainte de surface lors de la croissance sur Si oxydé, caractéristique d'une contrainte de surface plus basse, ce qui est un effet connu lorsque l'on compare une surface métallique propre à une surface oxydée. L'évolution de la force après la cristallisation présente également un certain retard sur les substrats oxydés relativement au silicium amorphe. Plusieurs facteurs, la taille des grains ou la présence d'oxygène, peuvent influencer le développement de la contrainte.

Lors de la croissance en épitaxie d'un film CC sur une couche CFC, il s'établit un accord d'orientation et de position cristallographique entre les deux réseaux cristallins qui correspond à un critère de minimisation de l'énergie d'interface. Lorsque la croissance se fait selon les plans denses (110)_{cc} // (111)_{cfc}, ces relations relèvent du critère de la ligne invariante. Dans le cas Mo(110) // Ni(111), il a été observé en effet que la croissance est semi-cohérente et satisfait la relation d'orientation de type Nishiyama-Wassermann (NW) (Bain *et al.*, 1991; Martin *et al.*, 2002; Abadias *et al.*, 2010). Les directions principales d'accolement dans les plans sont les suivantes $[001]_{Mo} // [\bar{1}10]_{Ni}$ et $[\bar{1}10]_{Mo} // [11\bar{2}]_{Ni}$. Les désaccords paramétriques ou « *misfit* » selon ces directions sont très grands ~-21% et -3% (Cf. Tab. 4.8). Une croissance en parfaite épitaxie serait la source de contraintes en compression gigantesques : elle ne prend souvent place que sur de petits domaines et par conséquent ne se propage guère au-delà d'une monocouche ; elle se poursuit éventuellement par des reconstructions conduisant à des relations de coïncidence $n \times n'$. La croissance Mo(110)/Ag(111) n'a pas à notre connaissance fait l'objet d'études antérieures. En revanche la croissance Ag(111) // Mo(110) est bien connue (Bauer et Poppa, 1984) et suit la relation d'épitaxie Kurdjumov-Sachs (KS). Une seule direction est commune aux deux réseaux : $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{Mo} // [\bar{1}10]_{Ag}$. Une croissance selon cette relation implique une déformation en tension du Mo de ~5% et va engendrer une forte contrainte de tension.

Lors de la formation des interfaces Mo/Ni(111) et Mo/Ag(111), nous pouvons remarquer :

- (1) le signe des contraintes incrémentales dans le stade initial semble s'accorder avec une croissance semi-cohérente;
- (2) l'amplitude de la contrainte initiale compressive dans le cas Mo/Ni(111) est très faible (~-0,7 GPa), et sa relaxation fait apparaître le développement d'une contrainte stationnaire en tension (0,4 GPa);
- (3) à l'opposé, la contrainte de tension observée lors de la formation de l'interface Mo/Ag(111) est extrêmement grande (~15,4 GPa), et sa relaxation apparente tout aussi brutale.

Une analyse quantitative nécessite cependant de considérer les contributions d'interface et de volume. En se reportant au tableau 4.8, un saut positif de la force dû à un changement de la contrainte de surface Δf , de l'ordre de 3 N/m, est attendu pour les deux interfaces. Lors de la formation de l'interface Mo/Ni(111), nous n'observons pas de premier stade en tension ce qui peut laisser penser que les effets de « surface stress » sont masqués par les effets de cohérence entre les deux réseaux, eux-mêmes alors très atténués. L'effet d'alliage, et plus précisément d'une ségrégation du Ni dans Mo mis en évidence par des mesures *ex-situ* réalisées sur des multicouches (Martin *et al.*, 2005; Abadias *et al.*, 2010), peut affaiblir la contrainte de cohérence et augmenter parallèlement la longueur d'écran lors de la formation de l'interface (Cf. Eq. 4.5). Des calculs par la théorie de la fonctionnelle de densité, Harrison *et al.* (2004), mettent en évidence, lorsque les atomes sont de

plus grande taille que ceux du substrat, une réduction de l'amplitude de la discontinuité de la contrainte de surface par un effet d'alliage ; cet effet s'applique donc dans le cas présent. En revanche, lors de la formation de l'interface Mo/Ag(111), la pente initiale de la courbe F/w est très abrupte. Il est à noter que dans ce cas, contrainte de surface et contrainte de cohérence donnent deux contributions de même signe à l'évolution de la force. La forte pente observée initialement indique sans ambiguïté un mode de croissance « couche par couche » en parfaite cohérence avec la couche-substrat ; néanmoins la relaxation aussi brutale à $h > 1,4\text{nm}$, ne permet toutefois pas de définir une contrainte de volume.

Croissance d'un alliage métastable $\text{Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16}$

La figure 4.35 présente les évolutions obtenues au cours de la croissance d'un alliage $\text{Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16}$, directement sur un substrat de Si oxydé (courbe verte), sur une sous-couche de *a*-Si (courbe noire), sur une sous-couche Ni (111) (courbe orange) et sur une sous-couche de Mo (110) (courbe violette).

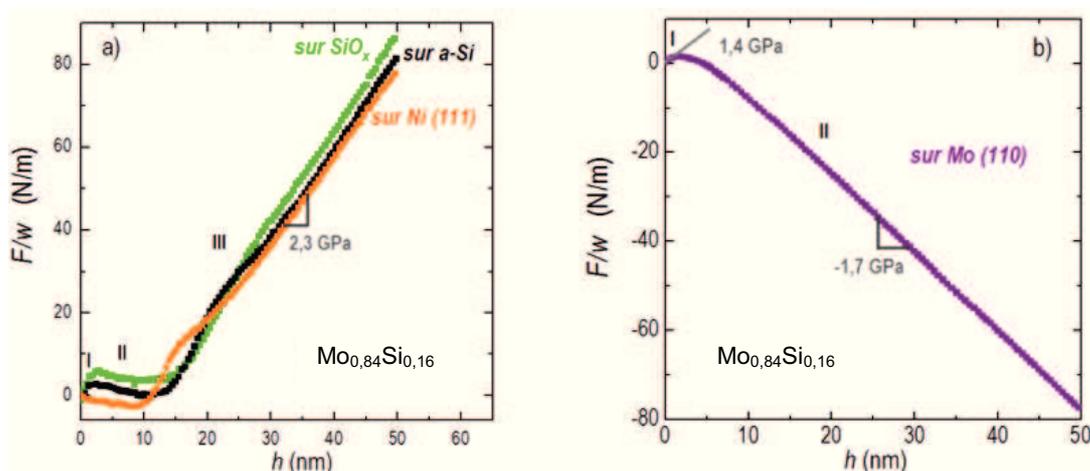


FIGURE 4.35 – Evolutions de la force intrinsèque F/w lors de la croissance d'un film mince $\text{Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16}$ (à 0,24 Pa, vitesse de dépôt 0,121 nm/s \pm 0,004 nm/s) sur des substrats différemment préparés : a) directement sur le substrat de Si (001) oxydé (courbe verte) ; sur une couche de *a*-Si pré-déposée (courbe noire) ; sur une sous-couche de Ni (111) (courbe orange) ; b) sur une sous-couche de Mo (110) (courbe violette).

Nous observons également deux comportements distincts : sur le substrat de Si oxydé et sur les sous-couches *a*-Si et Ni(111), le film d'alliage $\text{Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16}$ développe de fortes contraintes de tension (2,3 GPa), tandis que sur la sous-couche de Mo (110), la force intrinsèque évolue rapidement vers un régime stationnaire en forte compression (-1,7 GPa). Les profils de diffraction enregistrés sur ces échantillons et représentés sur la figure 4.36 révèlent la formation d'une solution solide CC dans tous les cas et la position des pics est en bon accord avec l'état de contrainte détecté par les mesures *in-situ* (Fig. 4.36).

Les résultats s'interprètent aisément selon les mêmes critères que ceux discutés ci-dessus : la faible force motrice pour la cristallisation de l'alliage $\text{Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16}$ relativement au Mo, permet de stabiliser la phase amorphe sur de grandes épaisseurs (sur substrat de Si oxydé et sur *a*-Si) et nous permet ainsi d'écranter l'influence de l'oxygène venant du substrat. $\Delta g_{a-c}^{\text{Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16}}$ est égal à -3,8 kJ/mole alors que $\Delta g_{a-c}^{\text{Mo}} = -29$ kJ/mole. Deux comportements plus singuliers sont cependant observés : (1) la stabilisation de l'alliage en phase amorphe sur la sous-couche cristalline de Ni ; (2) l'évolution vers un état en compression de la solution solide cristalline sur une sous-couche Mo.

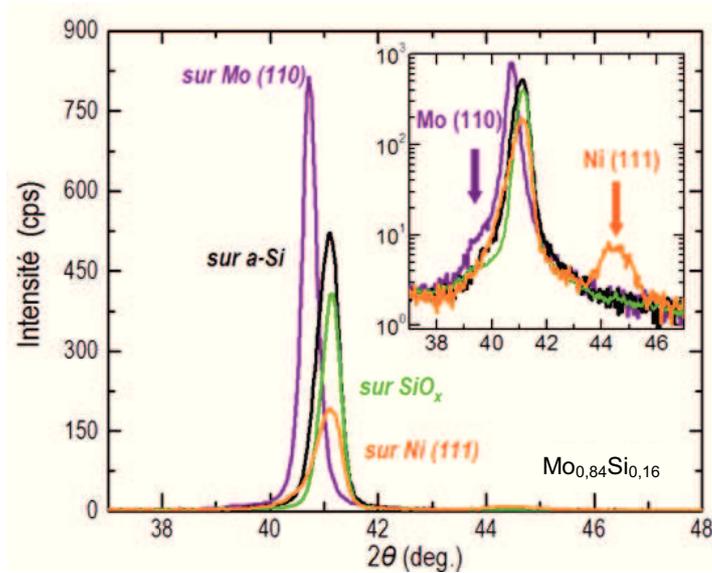


FIGURE 4.36 – Profils de diffraction correspondant à la réflexion (110) des films $\text{Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16}$ déposés à une pression de travail $P=0,24$ Pa et à vitesse $R=0,121 \pm 0,004$ nm/s, sur différents substrats : directement sur le substrat de Si (001) oxydé (courbe verte) ; sur une couche de *a*-Si pré-déposée (courbe noire) ; sur une sous-couche de Ni (111) (courbe orange) ; sur une sous-couche de Mo (110) (courbe violette). En insert : représentation en échelle logarithmique des profils mettant en évidence les sous-couches Mo (110) et Ni (111).

Malgré un désaccord paramétrique plus favorable que pour un film de Mo (Cf. Tab. 4.8), nous observons sans ambiguïté la formation initiale d'une phase amorphe $a\text{-Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16}$ sur la sous-couche Ni(111) cristalline. Pour discuter ce résultat, nous pouvons nous référer à l'expression de l'épaisseur critique h^* :

$$h^*(x) = \frac{\Delta\gamma_{a-c}^{\text{surf}} + \Delta\gamma_{a-c}^{\text{int}}}{-\Delta g_{a-c}^{\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x}} \quad \text{avec : } \Delta g_{a-c}^{\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x}(x) = \Delta g_{a-c}^{\text{Mo}} + x(1-x) \Delta\lambda_{a-c} \quad (4.25)$$

La croissance initiale en phase cristalline du Mo sur Ni implique que le numérateur soit < 0 , ce qui est satisfait pour $\Delta\gamma_{a-c}^{\text{int}} < 0$, condition implicite assurant une minimisation de l'énergie d'interface lors de la croissance cristalline. Puisque $\Delta g_{a-c}^{\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x}(x=0,16)$ est également < 0 , et que par ailleurs le désaccord paramétrique est plus favorable à une croissance en épitaxie que dans le cas Mo sur Ni, une croissance initiale en phase cristalline était *a fortiori* attendue! Le résultat expérimental contredit cette affirmation, ce qui impose donc que $\Delta\gamma_{a-c}^{\text{int}}$ soit > 0 . Une raison possible et plausible permettant de satisfaire cette condition pourrait être la formation d'un alliage interfacial amorphe par forte réactivité des atomes de Si (pourtant en faible proportion) avec ceux de la sous-couche Ni(111). L'existence d'une réaction d'amorphisation en phase solide à l'interface Ni/Si (Holway *et al.*, 1989^b) peut soutenir cette interprétation.

L'allure similaire de toutes les évolutions F/w (Fig. 4.35-a) atteste de la stabilisation initiale d'une phase amorphe. Nous constatons toutefois des variations de h^* qui sont à relier aux propriétés de surface du substrat ; les différences sur les variations résultantes de $\Delta\gamma_{a-c}^{\text{int}}$ vont ainsi déplacer l'équilibre : nous mesurons une épaisseur critique $h^* = 9,7$ nm lors de la croissance sur une sous-couche Ni (111) et de $h^* = 14,7$ nm sur le substrat de Si oxydé, valeurs à comparer à $h^* = 13,2$ nm sur la sous-couche *a*-Si. Une certaine corrélation entre h^* et le saut de la contrainte de surface est observée, elle n'est néanmoins pas directe. A la suite de ces

différences, il est intéressant en revanche de souligner leur pente commune dans le stade (III) qui indique que la contrainte incrémentale a même valeur (de l'ordre de 2,3 GPa), que le film soit déposé sur une sous-couche ou substrat amorphe ($a\text{-Si}$, SiO_x) ou bien sur une sous-couche cristalline ($\text{Ni}(111)$) ; ce résultat était prévisible : la composition de l'alliage étant fixée le changement relatif de volume lors de la transformation polymorphe reste inchangé.

L'évolution de la force intrinsèque observée lors de la croissance de l'alliage $\text{Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16}$ sur la sous-couche de $\text{Mo}(110)$ (Cf. Fig. 4.35-b) est en fort contraste avec le comportement discuté précédemment et caractérise une croissance initiale en phase cristalline. L'absence de saut initial, indique un faible changement de la contrainte de surface lors de la formation de l'interface $\text{Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16}/\text{Mo}$. En considérant le faible désaccord paramétrique ($\varepsilon_m = 0,88\%$) des deux réseaux, une croissance épitaxiale est attendue dans le stade initial; la contrainte incrémentale maximale mesurée, 1,4 GPa, est considérablement plus basse que la contrainte de cohérence prédite théoriquement : $\sigma_{\text{coh}} = M_{\{110\}} \varepsilon_m = 3,2 \text{ GPa}$. Après «relaxation» de cette contrainte, on observe une contrainte stationnaire de compression, -1,8 GPa, remarquablement stable sur de grandes épaisseurs ; la présence de cette contribution dès les premiers stades de la croissance pourrait expliquer la différence entre contrainte apparente et contrainte de cohérence. Nous ne souhaitons pas ici amorcer de discussion sur l'origine de cette forte et surprenante contrainte compressive, nous incitons le lecteur à poursuivre cette étude dans le chapitre 5.

4.5.2 Croissance de différents films métalliques à basse mobilité atomique sur $a\text{-Si}$: W, Ta

Nous reportons sur les figures 4.37 et 4.38 les évolutions de la force F/w vs h obtenues lors de la croissance de films de tungstène (W) et de tantale (Ta) à deux pressions différentes. Les spectres de diffraction obtenus sur ces échantillons sont également représentés parallèlement.

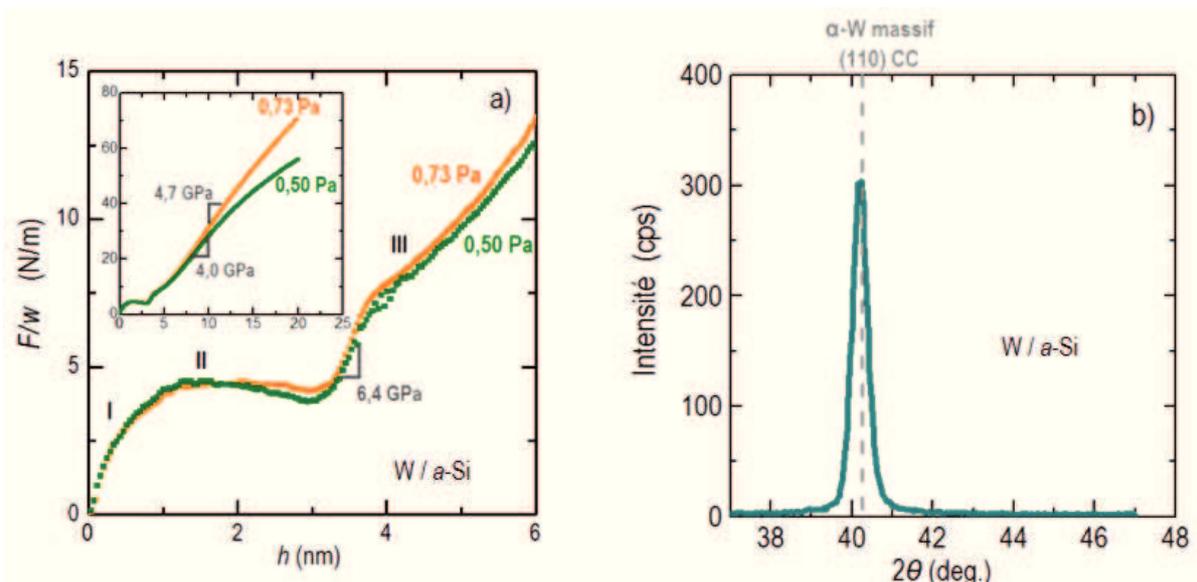


FIGURE 4.37 — a) Evolutions de la force intrinsèque F/w lors des premiers stades de la croissance d'un film mince de tungstène (W) à vitesse de dépôt $R = 0,050 \text{ nm/s}$ et à deux pressions de travail : 0,50 et 0,73 Pa. En insert : évolutions sur de plus grandes épaisseurs. b) Spectres DRX en géométrie asymétrique ω - 2θ , décalé de $0,7^\circ$, d'un film W/ $a\text{-Si}$, $h = 66 \text{ nm}$.

Les évolutions observées lors de la croissance d'un film de tungstène sur *a*-Si sont très similaires à celles obtenues pour le molybdène. Alors que la force motrice pour la cristallisation est relativement proche de celle du Mo (Cf. Tab. 4.6), h^* est déplacé à de plus fortes épaisseurs, $h^* = 3,2$ nm, ce qui indique un effet de stabilisation interfaciale renforcé. La contrainte incrémentale en tension est également plus forte : ~ 4 GPa, cette différence est à relier au plus fort module élastique du tungstène (Cf. Tab. 4.6). Le changement de volume correspondant à la transition *a-c* est de $-2,1\%$. La phase cristalline identifiée après cristallisation est la phase d'équilibre, c'est-à-dire la structure CC. Notons que la formation de l'interface s'étale sur des épaisseurs plus grandes que celles observées précédemment, ce qui suggère la présence d'une forte réaction interfaciale.

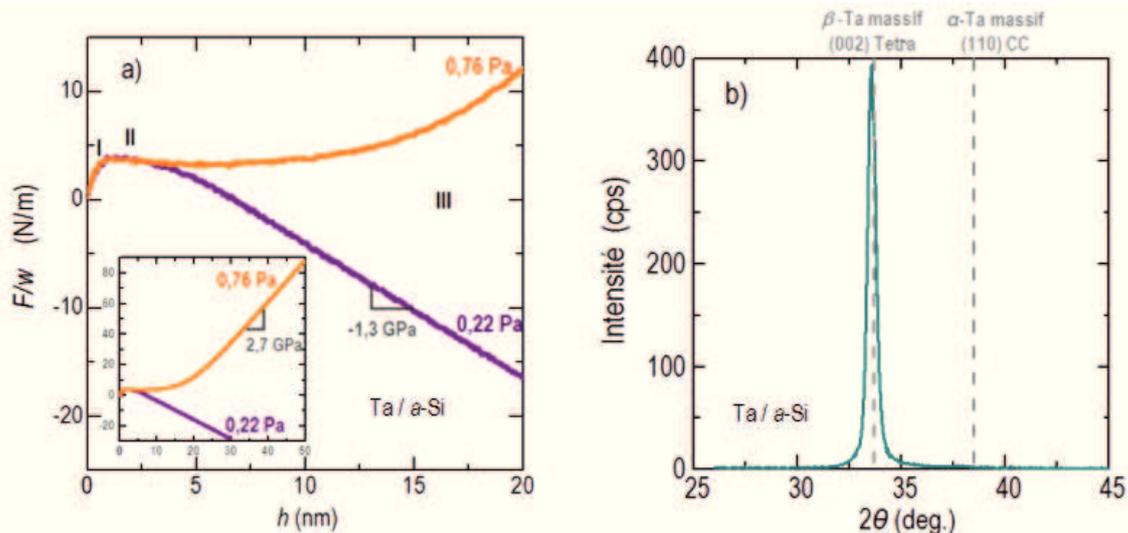


FIGURE 4.38 — a) Évolutions de la force intrinsèque F/w lors des premiers stades de la croissance d'un film mince de tantale (Ta) à vitesse de dépôt $R = 0,050$ nm/s et à deux pressions de travail : 0,22 et 0,76 Pa. En insert : évolutions sur de plus grandes épaisseurs. b) Spectres DRX en géométrie asymétrique ω - 2θ , décalé de $0,7^\circ$, d'un film Ta/*a*-Si, $h = 40$ nm, $P = 0,22$ Pa.

La croissance d'un film de tantale sur *a*-Si à 0,76 Pa présente également un comportement en trois stades, mais contrairement au Mo et W, aucun phénomène transitoire ne permet de détecter la transition *a-c*. Néanmoins, la contrainte incrémentale observée dans le second stade, $0,8 < h < 7$ nm, est presque nulle et semble indiquer la croissance d'une phase amorphe. Pour des épaisseurs plus élevées, la contrainte devient brutalement très influencée par la pression de travail, elle bascule aisément de compression à tension pour une variation de pression de 0,22 Pa à 0,76 Pa. L'analyse des spectres de diffraction effectuée sur un large domaine angulaire révèle sans ambiguïté la formation de la phase métastable tétragonale β -Ta et ce, quelle que soit la pression de travail. Le film est texturé selon l'orientation (001). La figure 4.38-b restreinte au domaine angulaire $2\theta = 26-45^\circ$ montre un pic unique attribué à la réflexion (002) de la phase β . La formation d'une structure β -Ta par pulvérisation sur substrat SiO_2 et sur Cu a déjà été reportée dans la littérature (Hoogeveen *et al.*, 1996 ; Shin *et al.*, 2002). Il est intéressant de noter que cette phase est moins dense que la phase d'équilibre puisque le volume atomique moyen est de $18,40 \text{ \AA}^3$ à comparer à un volume de $18,06 \text{ \AA}^3$ dans la phase α d'équilibre de structure CC, soit une variation de $1,9\%$. Cette variation de volume est comparable à celle observée lors de la transition d'une phase CC à amorphe, on peut alors en déduire que la transformation polymorphe *a-β* se réalise sans changement de volume. Cette observation peut expliquer le comportement « indifférent » de la contrainte après transition. Les contraintes observées aux grandes épaisseurs, $-1,3$ GPa et $+2,7$ GPa, respectivement à faible et à très haute pression, seraient des contraintes de croissance résultant d'une incorporation balistique d'atomes (atomic peening) et d'un possible effet de tension par interaction intercolonnaire (Cf. discussions sur ce sujet dans le chapitre 5).

4.6 Conclusion

Les expériences présentées dans ce chapitre combinent des mesures *in-situ* de la courbure du substrat et donc de l'évolution en temps réel de la contrainte, à diverses analyses structurales *ex-situ* permettant d'identifier les changements microstructuraux en volume ou en surface d'un film de Mo et de ses alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ à différentes étapes de la croissance sur un substrat amorphe.

La croissance de films constitués d'un matériau de basse mobilité a été réalisée par la méthode de pulvérisation magnétron à température ambiante. Malgré les restrictions cinétiques imposées au système, l'énergie communiquée aux adatoms et aux atomes de gaz rétrodiffusés apporte ici l'énergie suffisante pour permettre au système de minimiser son énergie et ainsi d'atteindre un équilibre « contraint ». Les résultats démontrent clairement qu'il existe un effet de balance entre la stabilisation d'une phase amorphe du Mo ou de ses alliages par un substrat ou sous-couche de silicium amorphe et la force motrice pour la transformation polymorphe du film en phase cristalline. La condition pour la croissance d'une phase cristalline déduite d'un modèle de germination-croissance est compatible avec les observations expérimentales. En particulier, nous avons montré qu'en modifiant la force motrice pour la cristallisation par le choix de la composition du film, nous pouvions déplacer l'épaisseur critique de cristallisation conformément aux prédictions du modèle ; parallèlement, nous étions capables, par des mesures de la taille des grains par les techniques AFM et EBSD, de détecter une chute dramatique du taux de nucléation résultant de l'augmentation de la barrière de potentiel pour le processus de nucléation cristalline. Le rôle d'un effet de ségrégation n'est pas exclu, mais n'est pas ici le facteur déterminant.

Le développement surprenant d'une forte contrainte en tension observé après la transition, et sur quasiment toute l'épaisseur du film, est corrélé à la forte discontinuité en volume qui se produit lors de la transformation amorphe-cristal. Il est attribué à une propagation des déformations due à une croissance en homoépitaxie du film sur la couche « recristallisée ». L'étude des déformations élastiques résiduelles met en évidence une forte anisotropie des déformations et des contraintes selon les deux directions principales des plans de croissance (110) : la direction [-110] étant soumise à une plus forte contrainte de tension que la direction [002]. L'origine de ce phénomène demeure inexplicée. Plusieurs hypothèses ont été émises : anisotropie liée à la perte de symétrie de la structure à la cristallisation ou effet d'une relaxation plastique en volume ou en surface. L'étude de l'évolution de l'état de déformation et contrainte sous irradiation aux ions (quelques centaines de keV) met en évidence une homogénéisation assez prompte de cet état de déformation et une relaxation lente et progressive de la contrainte résiduelle nécessitant des doses considérables (quelques dpa). Ceci démontre que la relaxation de la contrainte de tension n'est pas induite localement, c'est-à-dire par un mécanisme intracascade, elle semble relever d'un processus de diffusion à plus longue distance, nécessitant de multiples impacts des ions, permettant de redistribuer les atomes et ainsi de densifier le film pas à pas.

Enfin, en modifiant plus ou moins drastiquement la nature de l'interface sans altérer les propriétés de volume, nous avons démontré que l'énergie d'interface est un paramètre additionnel pertinent dans le bilan d'énergie permettant de stabiliser une phase métastable ou une phase d'équilibre. La croissance initiale en phase cristalline de films de Mo ou de ses alliages est en effet observée si le substrat est favorable à une

croissance en hétéroépitaxie. La stabilisation d'une phase amorphe de l'alliage $\text{Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16}$ sur Ni (111) semble faire exception ; l'existence d'une réaction d'interdiffusion donnant naissance à un alliage amorphe à l'interface pourrait cependant expliquer cette « anomalie ». Des observations en microscopie HR permettraient de vérifier cette hypothèse.

Une grande partie de ces résultats ont fait l'objet d'une publication dans la revue *Physical Review Letters* (Fillon et al., 2010). Ces expériences *in-situ* nous ont permises d'identifier les changements structuraux se produisant en cours de croissance avec une haute sensibilité, et ainsi d'obtenir une compréhension qualitative et quantitative de la relation entre les effets d'interface, la transition structurale et le développement de la contrainte.

Chapitre 5

Mécanismes de création de défauts dans des films métalliques réfractaires : rôle de l'énergie déposée et des effets de taille

5.1 Introduction

Les études reportées dans le chapitre précédent ont révélé quelques comportements assez atypiques concernant l'évolution de la contrainte lors de la croissance des solutions solides cristallines $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$, notamment aux fortes épaisseurs :

- basculement d'un régime de tension (stade III) vers un régime compressif (stade IV) des solutions solides à petits grains, $x < 0,15$, déposées sur *a*-Si (Cf. Fig. 4.28), après une croissance initiale en phase amorphe ; ce changement de courbure n'a pas été observé pour les compositions $0,15 < x < 0,19$, c'est-à-dire pour les solutions solides cristallines plus riches en Si présentant de très grandes tailles latérales de grains (micrométriques).
- basculement d'une contrainte initiale en tension vers un régime compressif (comportement T-C, Cf. Fig 4.35-b) lors de la croissance de la solution solide $\text{Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16}$ sur une sous-couche *c*-Mo à petits grains (~ 50 nm).

Il est donc légitime de se demander si le même **mécanisme de génération d'une contrainte de compression** prévaut dans les deux situations. Existe-t-il un **rôle spécifique de la composition des films et/ou une influence de la taille de grains sur l'établissement de ce régime compressif ?**

La stabilisation initiale d'une phase cristalline (sur *c*-Mo) ou d'une phase amorphe (sur *a*-Si) lors de la croissance d'un film $\text{Mo}_{0,81}\text{Si}_{0,19}$ dans des conditions de dépôt rigoureusement identiques, illustre remarquablement bien l'importance des contributions d'interfaces aux échelles nanométriques. Le développement de la contrainte en tension dans le stade III au cours de la croissance des solutions solides sur *a*-Si a été clairement corrélé au changement de volume lors de la densification du film à la transition *a* → *c* pour les épaisseurs $h > h^*$. L'hypothèse d'une croissance initiale en registre sur *c*-Mo a été proposée à la fin du Chapitre 4 pour rendre compte de la contrainte de tension qui se développe en dessous d'une épaisseur critique; nous souhaitons examiner plus en détails ce scénario au travers de l'étude de films d'alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ de différentes compositions déposés cette fois-ci sur une sous-couche *c*-Mo.

La relaxation de films très contraints par des mécanismes tels que la déformation plastique prenant place à la surface du film (transition rugueuse) est un phénomène bien connu, conduisant à la formation d'un film faiblement contraint aux fortes épaisseurs de dépôt. Dans le cas présent, ce mécanisme pourrait expliquer la relaxation de fortes contraintes de tension mais ne permet pas de rendre compte du basculement vers un régime compressif.

Par ailleurs, nous avons constaté une évolution sévère de la taille latérale des grains et, donc de la densité de joints de grain, avec la teneur en Si des films, de quelques dizaines de nanomètres ($x < 0,15$) à de l'ordre du micromètre ($0,15 < x < 0,19$), lorsque les solutions solides cristallines sont déposées sur un substrat de Si oxydé ou sur *a*-Si. Il est par conséquent difficile pour ces films de faire la distinction entre des effets de composition et des effets de taille de grains sur le poids de la contribution compressive observée au cours du stade IV (Cf. Fig. 4.28). De plus, à composition fixée ($\text{Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16}$), nous avons remarqué un très fort effet de taille de grains selon que le film croît sur un substrat de Si ou bien sur *c*-Mo. Rappelons que, dans le premier cas, le film $\text{Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16}$ présente des grains de taille micrométrique et développe une très forte contrainte en tension (3 GPa), tandis que dans le second cas, le film montre des tailles de grains de dimension nanométrique et développe une forte contrainte compressive (-1,7 GPa). Nous avons donc la conviction que la génération de cette composante compressive est intimement liée à la densité de joints de grain. L'interaction au niveau des joints de grain, ainsi que l'incorporation spontanée d'atomes en excès dans les joints de grain lors de la croissance, sont des mécanismes plausibles à l'origine de la génération respectivement d'une contrainte de tension et d'une contrainte de compression, dont les amplitudes sont attendues proportionnelles à la densité de joints de grain (Cf. Chap. 2). C'est dans ce contexte que nous avons souhaité mener une étude spécifique des solutions solides $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ pour lesquelles la taille des grains serait contrôlée.

Nous commencerons, dans la première partie de ce chapitre, par reporter les observations des mesures *in-situ* de la courbure du substrat obtenues lors de la croissance à conditions de dépôt fixées des différentes solutions solides $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ sur une sous-couche *c*-Mo (110), donc à taille de grains fixée. Une part importante de cette section sera consacrée à l'interprétation du comportement T-C observé au cours de la croissance des différents alliages : trois mécanismes seront proposés pour expliquer le basculement dans un état compressif, celui de Cammarata *et al.* (2000), celui de Chason *et al.* (2002) ainsi que le mécanisme d'atomic peening (modèle de F.M. D'Heurle, 1970) et confrontés aux résultats expérimentaux. La deuxième partie de ce chapitre aura comme but d'étayer ou d'infirmer les différentes hypothèses par des expériences complémentaires. Notamment, nous examinerons l'influence de l'énergie des espèces pulvérisées ainsi que le rôle des facteurs cinétiques sur le développement de ce régime stationnaire en compression. La troisième partie apportera un nouvel éclairage sur les mécanismes d'« atomic peening ». A cette fin, nous nous attacherons à étudier l'influence de la taille des grains sur les mécanismes de génération de la contrainte en compression en modifiant la nature de la sous-couche. L'idée est de piloter le taux de nucléation du film grâce à une croissance en cohérence sur une sous-couche $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ / *a*-Si, de composition *x* bien déterminée. Nous examinerons parallèlement l'influence de l'énergie moyenne déposée par atome lors de la croissance des films. En couplant les évolutions *in-situ* de la contrainte et l'analyse *ex-situ* des déformations par diffraction X, nous mettrons en particulier en évidence l'existence de deux champs de contraintes bien distincts. Ce chapitre se terminera par une discussion plus générale sur les divers mécanismes de création de défauts dans des films élaborés par pulvérisation magnétron et de leur stabilité sous une irradiation ionique.

5.2 Croissance des solutions solides $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ sur une sous-couche c-Mo à conditions de dépôt fixées

5.2.1 Evolutions *in-situ* de la contrainte et microstructure des films $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ sur c-Mo : premières observations et analyses

La croissance des alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ sur une couche cristalline pré-déposée de Mo (110) d'épaisseur ~9 nm (notée ci-après c-Mo) a été réalisée à température ambiante par co-pulvérisation magnétron des deux cibles, sous une pression de travail en argon fixée dans un premier temps à 0,24 Pa. Une attention particulière a été portée sur la détermination de la vitesse de dépôt par des analyses de réflectivité X (Cf. Annexe C) sur des films de référence (précision meilleure que 1%), de façon à maintenir pour les résultats présentés dans cette première partie une vitesse de dépôt constante de l'ordre de $0,116 \text{ nm/s} \pm 0,003 \text{ nm/s}$. La grande majorité des résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus lors de la croissance de films sans rotation du porte-échantillon afin de privilégier la résolution des mesures. Nous n'avons pas relevé de disparité concernant les mesures *in-situ* de la contrainte avec ou sans rotation du porte-échantillon au cours de la croissance des films sur c-Mo, contrairement à ce qui avait été observé lors de la croissance de ces mêmes films sur a-Si avec ou sans rotation (Cf. Chap. 4).

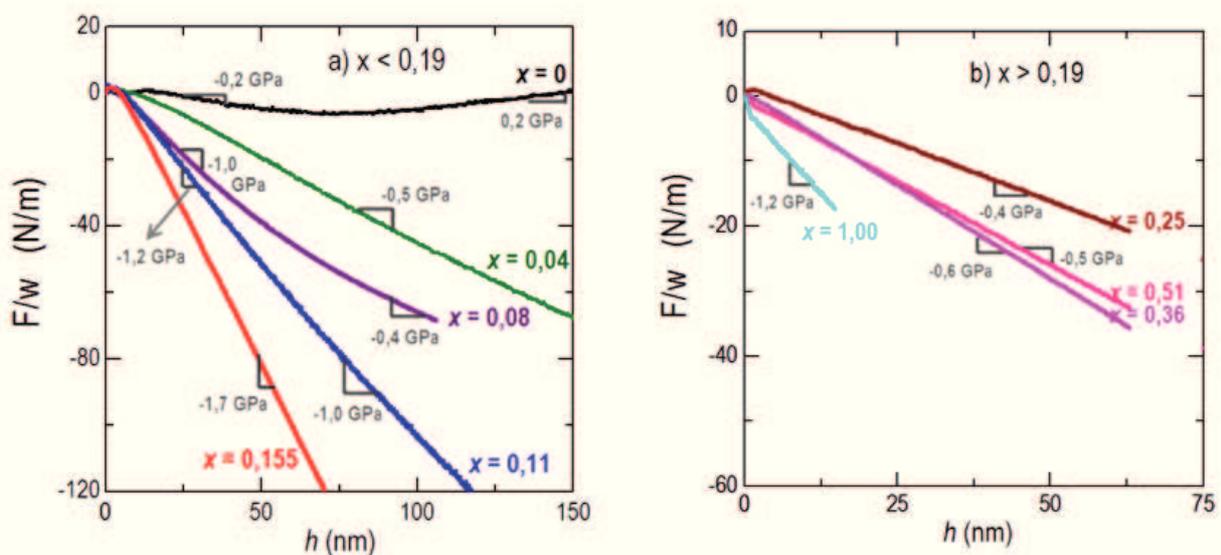


FIGURE 5.1 – Evolutions de la force intrinsèque observée lors de la croissance de films d'alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ déposés à conditions de dépôt similaires (pression d'argon 0,24 Pa, vitesse de dépôt $0,116 \text{ nm/s} \pm 0,003 \text{ nm/s}$), sur une sous-couche c-Mo (épaisseur 9 nm, pression d'argon 0,11 Pa, vitesse de dépôt $0,056 \text{ nm/s}$, sous-couche non représentée ici sur les figures) : a) pour les films cristallins $x < 0,19$; b) pour les films amorphes $x > 0,19$.

Une présentation générale des évolutions *in-situ* de la force par unité de longueur F/w obtenues pour différentes compositions de films $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ est montrée sur la figure 5.1. Un régime compressif s'établit relativement tôt et se maintient au cours de la croissance pour tous les films, à l'exception du film Mo/c-Mo (courbe noire, Fig. 5.1-a) pour lequel la contrainte compressive bascule aux fortes épaisseurs ($h > 75 \text{ nm}$) vers un régime stationnaire en faible tension (+ 0,2 GPa). L'amplitude de la contrainte compressive semble à

première vue dépendante de la teneur en Si des films. Dans la gamme de composition $x < 0,19$, la contrainte compressive augmente avec la richesse en Si des films, de $-0,2$ GPa pour le film de Mo pur à $-1,7$ GPa pour l'alliage $\text{Mo}_{0,845}\text{Si}_{0,155}$. Les alliages $x > 0,19$ développent un régime stationnaire compressif de moindre amplitude, qui augmente également avec la teneur en Si, de l'ordre de $-0,4$ GPa pour un film $\text{Mo}_{0,75}\text{Si}_{0,25}$ jusqu'à $-1,2$ GPa pour un film de Si pur. Le développement d'une contrainte stationnaire avec l'épaisseur de film déposée, en particulier pour les films $x > 0,11$, évoque une contrainte intrinsèque à la croissance.

Nous donnons ci-dessous un rapide aperçu des propriétés microstructurales des alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x / \text{c-Mo}$; pour cela nous nous sommes attachés à évaluer les paramètres caractéristiques tels que la texture, la mosaïcité, la taille des domaines diffractant. Les méthodes de caractérisation et les analyses sont similaires à celles présentées dans le chapitre 4 pour des films de Mo purs.

La figure 5.2 montre d'une part, à gauche, les spectres DRX en géométrie asymétrique ω - 2θ obtenus sur une large gamme angulaire pour quatre compositions d'alliages différentes ; et d'autre part, sur la partie droite, des balayages ω ou « rocking curves » réalisés autour du maximum d'intensité des pics de diffraction (110) présentés pour trois compositions d'alliages. Nous observons, pour les films de composition en Si $x < 0,19$, la présence systématique de deux pics de diffraction intenses correspondant aux réflexions (110) et (220) d'une phase cubique centré (CC). Ces films présentent donc une orientation préférentielle (110), tout comme ils le montraient également sur *a*-Si (Cf. Fig. 4.18). Remarquons que la position des pics de diffraction se décale vers des plus grands angles 2θ avec la teneur en Si des films, attestant d'une réduction des distances interplanaires dans la direction de croissance due à l'incorporation progressive des atomes de Si dans le réseau CC du Mo (Cf. Tab. 5.4 et Fig. 8.4).

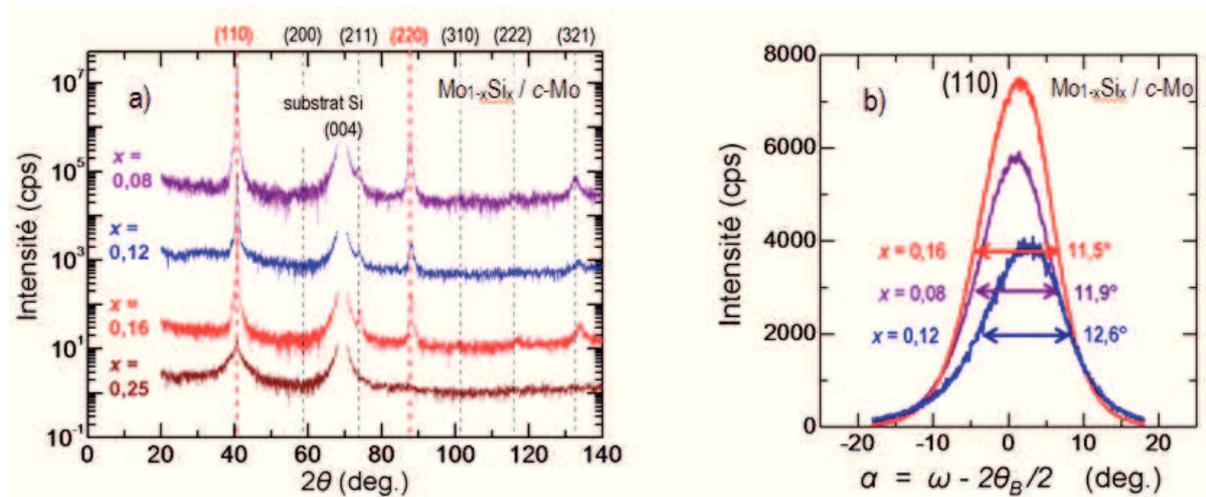


FIGURE 5.2 – Films d'alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ ($h=100$ à 170 nm) déposés sur *c-Mo* ; $x=0,08$ (courbe violette) ; $x=0,12$ (courbe bleue) ; $x=0,16$ (courbe rouge) et $x=0,25$ (courbe marron) ; a) Spectres DRX aux grands angles, en géométrie asymétrique ω - 2θ , décalé de $0,7^\circ$; les traits pointillés indiquent la position des pics de diffraction d'une poudre de Mo de référence présentant la structure CC ; b) Balayage ω autour des pics de diffraction (110).

Les profils d'intensité (Fig. 5.2-b) obtenus lors de balayages ω sur les pics de diffraction (110) donnent des largeurs à mi-hauteur quasi-indépendante de la composition et relativement grandes, indiquant une

importante mosaïcité, mais restant cependant inférieures aux largeurs obtenues pour les films $x=0,155$ et $x=0,175$ déposés sur *a*-Si (Cf. Fig. 4.18-b).

Nous constatons sur la figure 5.2-a, la contribution grandissante des pics de diffraction (211) et (321) avec la teneur en Si des alliages cristallisés. Leur intensité reste cependant faible si l'on tient compte de l'échelle logarithmique adoptée. Nous avons estimé la contribution des textures (211) et (321) relativement à la texture majoritaire (110) selon la même procédure que celle décrite dans le chapitre 4 pour les solutions solides déposées sur *a*-Si (Cf. p. 103).

TABLEAU 5. 1 - Rapport des intensités intégrées des pics de diffraction correspondant à différentes réflexions (*hkl*) et estimation de leurs contributions correspondantes f_{hkl} à la texture pour différentes solutions solides $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$.

x_{Si}	I_{211}/I_{220}	f_{211}/f_{220}	I_{321}/I_{220}	f_{321}/f_{220}	f_{110}	f_{211}	f_{321}
0,08	0,10	0,06	0,27	0,40	0,69	0,04	0,27
0,12	0,12	0,07	0,34	0,51	0,64	0,04	0,32
0,16	0,26	0,15	0,48	0,29	0,61	0,09	0,29

Les spectres DRX des films tels que $x > 0,19$ (Fig. 5.2-a) présentent un faible signal de diffraction quelques soient les épaisseurs de films. L'intensité diffractée autour de $2\theta=40^\circ$ correspond en réalité à la sous-couche *c*-Mo. Dans cette gamme de composition $x > 0,19$, les alliages sont à l'état amorphe. Ainsi la valeur $x^*=0,19$ semble représenter la concentration critique en Si à partir de laquelle la phase amorphe est stable en volume ; cette même valeur de stabilité limite a été constatée pour les mêmes films déposés sur *a*-Si (Cf. Chap. 4, § 4.4.2).

Nous nous intéresserons, dans la suite de ce chapitre, uniquement aux solutions solides cristallines déposées sur *c*-Mo. L'origine du développement d'une forte contrainte compressive dans des films amorphes sera discutée en détails dans le chapitre 6.

La taille des domaines cohérents dans la direction de croissance a été estimée dans les alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ déposés sur *c*-Mo à partir de l'analyse sur les élargissements des pics de diffraction (110) et (220) selon la méthode de la largeur intégrale présentée précédemment dans le chapitre 4. Les valeurs de la taille moyenne des domaines cohérents et des microdéformations issues des meilleurs ajustements sont reportées sur la figure 5.3-c. Malgré les imperfections de ces analyses et l'importance des incertitudes sur la détermination des tailles de grains dans la direction de croissance (ordonnée à l'origine, Fig. 5.3-c) relativement aux mesures des microdéformations (pente, Fig. 5.3-c), on constate que la taille moyenne des domaines diffractant est de l'ordre de l'épaisseur totale de la couche. Ces résultats restent tout de même représentatifs et supportent l'hypothèse d'une croissance intracolonnaire par épitaxie locale.

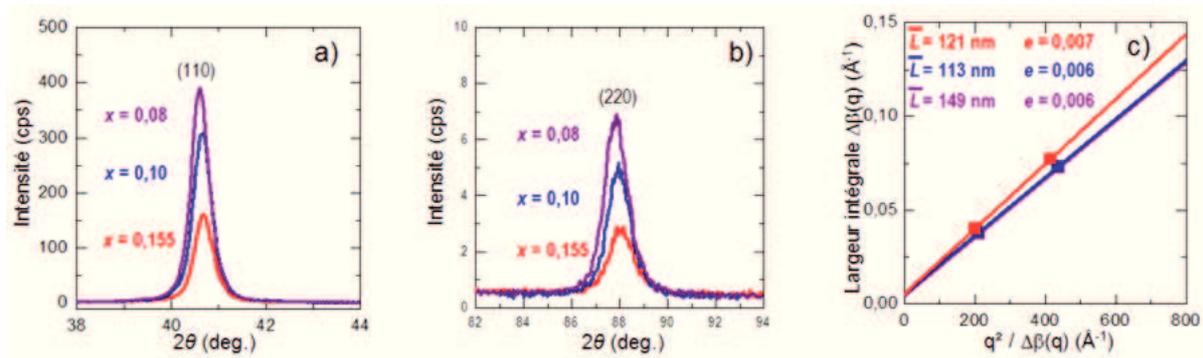


FIGURE 5.3 – a) b) Pics de diffraction obtenus en géométrie symétrique θ - 2θ correspondant aux réflexions (110) et (220) des solutions solides CC déposées sur *c*-Mo ($x=0,08$ courbe violette $h=107$ nm ; $x=0,10$ courbe bleu $h=118$ nm et $x=0,155$ courbe rouge $h=81$ nm) c) valeurs des microdéformations e et de la taille des domaines cohérents \bar{L} associés.

Nous avons réalisé par microscopie atomique en champ proche (AFM) des analyses de la topographie de surface des films $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ déposés sur *c*-Mo. Nous avons constaté dans la gamme de composition $x < 0,19$, des tailles de grains latérales constantes, indépendantes de la composition des alliages, de l'ordre de la dizaine de nanomètres, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur de la taille latérale des grains observée sur un film de Mo pur déposé sur un substrat de Si (Cf. Chap. 4, Fig. 4.24-a).

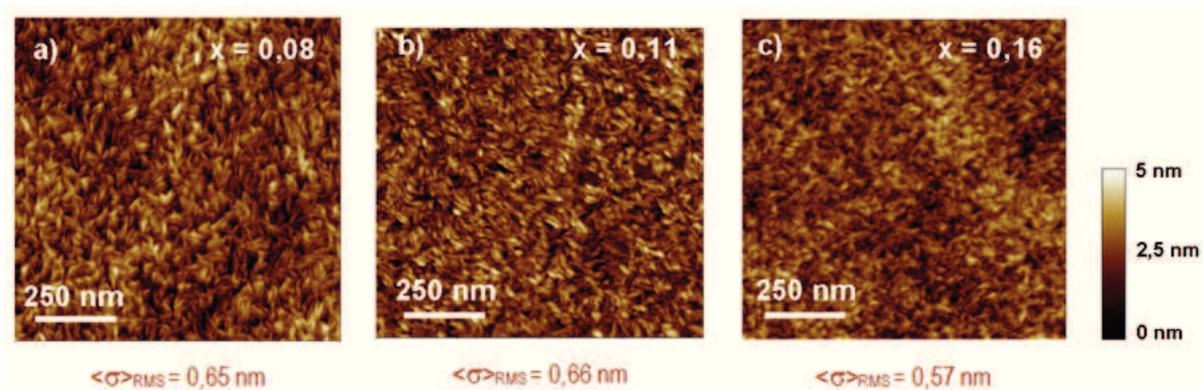


FIGURE 5.4 – Images AFM de la topographie de surface des films d'alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ déposés sur *c*-Mo et valeurs de rugosité associée : a) $x=0,08$ $h=123$ nm ; b) $x=0,11$ $h=122$ nm ; c) $x=0,16$ $h=120$ nm .

Dans ce domaine de composition $x < 0,19$, la taille latérale des grains des solutions solides CC apparaît donc imposée par la dimension latérale (~ 40 - 50 nm) des grains de la sous-couche *c*-Mo.

Il est assez surprenant, pour des conditions de dépôt similaires (0,24 Pa) et pour des distributions en énergie des espèces pulvérisées et rétrodiffusées également similaires, de remarquer qu'un régime stationnaire en compression est généré dans les solutions solides $0,15 < x < 0,19$, i.e. dans des films à petits grains (~ 50 nm), alors que cette contribution n'avait pas été observée pour les mêmes compositions de films déposés sur *a*-Si (Cf. Fig 4.28) et présentant de fortes tailles de grains (~ 500 nm, Cf. Fig. 4.24)). Ce comportement laisse entrevoir que les forces attractives intercolonnaires ne sont pas le mécanisme dominant la génération de contraintes ; par rapport à une possible incorporation de défauts.

5.2.2 Evolution de la contrainte lors des premiers stades : comportement T-C

La figure 5.5 présente un zoom sur les premiers stades ($h < 15$ nm) du développement des contraintes lors de la croissance des films cristallins $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ sur *c*-Mo et révèle deux stades bien distincts :

- un premier stade (I) avec le développement d'une contrainte initiale en tension ($\sigma_i^{\text{apparente}}$) dont l'amplitude augmente avec la teneur en Si.
- un second stade (II) correspondant à la génération d'un régime stationnaire compressif (σ_{ss}) décrit précédemment.

Le suivi *in-situ* et en temps réel de l'évolution de la contrainte durant le dépôt sur *c*-Mo des solutions solides cristallines $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x < 0,19$) a permis de mettre en évidence un comportement T-C pour « Tension-Compression » : la contrainte initiale en tension bascule en compression à de relativement faibles épaisseurs déposées pour finalement établir un régime de contrainte stationnaire dont l'amplitude semble intimement liée à la composition des films.

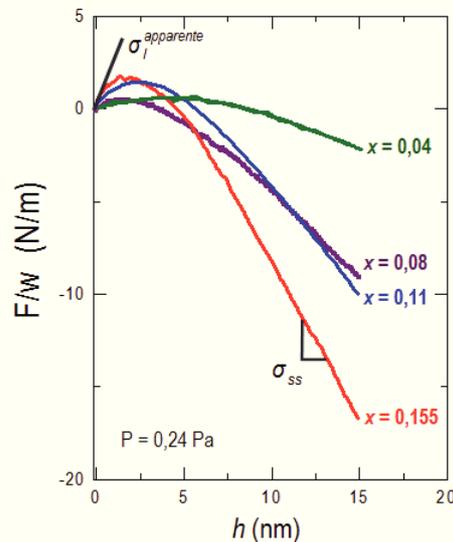


FIGURE 5.5 – Zoom sur les évolutions de la force intrinsèque par unité de longueur lors de la croissance des films $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ sur une sous-couche *c*-Mo (vitesse de dépôt $0,116 \text{ nm/s} \pm 0,003 \text{ nm/s}$, pression d'argon $0,24 \text{ Pa}$).

Nous avons relevé, pour les différentes compositions d'alliages, la valeur de la contrainte compressive quasi-stationnaire σ_{ss} à partir d'une mesure directe de la pente $F/w = f(h)$ obtenue dans le stade II, et nous avons représenté sur la figure 5.6-a son évolution avec la teneur en Si. Nous constatons que l'amplitude de la contrainte σ_{ss} se renforce avec la teneur en Si. Les résultats reportés dans la littérature (Cf. Chap. 2) ont montré que les contraintes de compression dans les films élaborés par condensation d'espèces énergétiques augmentent avec l'énergie déposée, du moins dans la gamme d'énergie typique (5 à ~ 100 eV) caractéristique des espèces issues de la pulvérisation. Au premier abord, cette évolution de σ_{ss} avec la teneur en Si est assez inattendue si l'on s'en réfère à la distribution des énergies des espèces pulvérisées Mo et Si (Cf. Chap. 1). Les conditions de dépôt (pression, vitesse de dépôt) ayant été maintenues identiques lors de la croissance des solutions solides, on assiste parallèlement à une diminution de l'énergie moyenne déposée à la surface du film lorsque la teneur en Si augmente (Fig. 5.6-b). Le mécanisme de génération de cette contrainte compressive stationnaire ne semble donc pas être simplement lié aux conditions énergétiques de dépôt.

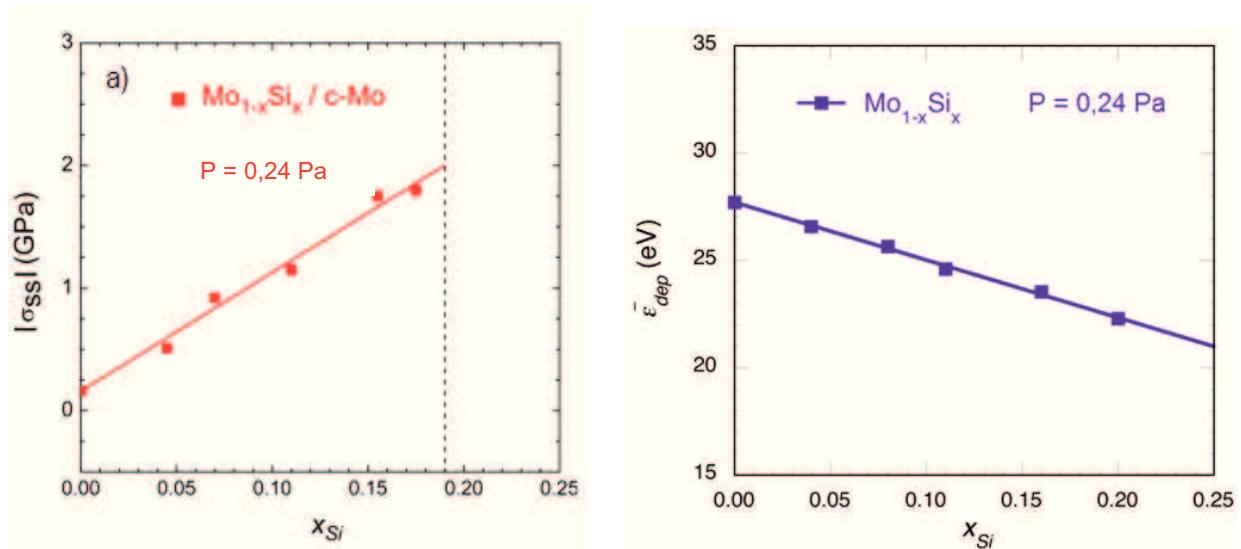


FIGURE 5.6 – Evolution avec la teneur en Si a) de l'amplitude de la contrainte compressive $|\sigma_{ss}|$ observée dans le stade II, au cours de la croissance des solutions solides $Mo_{1-x}Si_x$ sur c-Mo ; b) des valeurs calculées (codes SRIM et SIMTRA) de l'énergie moyenne déposée par atome à la surface du film.

Dès lors il convient de s'interroger sur l'origine exacte du comportement T-C de nos solutions solides cristallines en croissance sur une couche c-Mo, en particulier deux hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer à la fois le basculement T-C et le développement d'une contrainte compressive stationnaire σ_{ss} aux plus fortes épaisseurs :

- un premier mécanisme associé à la contrainte de surface f (surface stress), selon le modèle proposé par Cammarata *et al.* (2000). Ce mécanisme permettrait de rendre compte de la tension initiale lors de l'étape de formation de petits îlots et puis du développement d'une contrainte intrinsèque compressive prenant place pour de plus fortes épaisseurs de film, après la coalescence des îlots par propagation de la déformation induite par les effets de capillarité.
- un second mécanisme pour lequel le stade en tension serait attribué à une croissance initiale en épitaxie locale des solutions solides cristallines sur c-Mo et le stade compressif serait associé à la formation de défauts sous l'effet du flux de particules énergétiques arrivant à la surface du film ; les défauts étant créés soit par insertion d'atomes en excès dans le film suite à des transferts énergétiques engendrés lors de la croissance par les processus balistiques ou bien par une incorporation d'atomes en excès au niveau des joints de grains liée à des conditions hors équilibre thermodynamique due à la sursaturation du flux de vapeur à la surface du film au cours de la croissance, selon le modèle avancé par Chason *et al.* (2002). Ce second mécanisme peut en quelque sorte être induit (effet balistique) ou spontané (forces thermodynamiques). En opposition avec le premier mécanisme évoqué ci-dessus, la contribution compressive s'installerait alors dès les premiers stades de la croissance mais deviendrait prépondérante lorsque le film dépasse une certaine épaisseur critique pour laquelle une relaxation de la contrainte de cohérence serait introduite par déformation plastique.

Nous allons dans la suite de ce travail mettre à l'épreuve et discuter ces possibles hypothèses.

Premier scénario : le modèle avancé par Cammarata et al. (2000) appliqué à la croissance d'alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$

L'évolution stationnaire de la contrainte compressive observée dans le stade II lors de la croissance des films $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x / \text{c-Mo}$ pourrait s'apparenter à la contribution compressive observée dans le stade de post-coalescence lors de la croissance 3D de films métalliques polycristallins à forte mobilité atomique (Cf. Chap.2, Fig. 2.15), selon le modèle proposé par Cammarata et al. (2000).

L'hypothèse faite par Cammarata et al. est qu'il existe une taille critique (r_0, h_0) à partir de laquelle chaque îlot de forme cylindrique devient rigidement attaché au substrat. Pour ces conditions critiques, et en particulier lorsque le rayon r des îlots est grand devant leur épaisseur, le cisaillement à l'interface îlot/substrat devient négligeable et les îlots sont ainsi rigidement attachés au substrat. Par un effet de contrainte de surface, analogue à l'effet de surpression de Laplace dans les fluides, le paramètre d'équilibre de ces petits objets est inférieur à celui du matériau massif de référence. Pour toute croissance ultérieure de l'îlot à $h > h_0$, la valeur du paramètre de maille dans le plan est figée et la croissance en registre conduit à l'apparition d'une contrainte biaxiale compressive (entraînant la courbure du substrat) donnée par la relation 2.12, rappelée ci-dessous :

$$\sigma = (f_1 + f_2) \left(\frac{1}{h} - \frac{1}{h_0} \right) \quad (5.1)$$

où f_1 et f_2 sont respectivement les contraintes de surface et d'interface. La contrainte de surface f_1 est positive et vaut $\sim 4,15 \text{ J/m}^2$ dans le cas d'une surface (110) de Mo pur (Kadas, 2006). Le terme d'interface f_2 est plus délicat à déterminer. Néanmoins on considère généralement que $f_2 < f_1$, et que le terme $(f_1 + f_2)$ est positif, induisant d'après l'équation (5.1) une contrainte de compression dès que $h > h_0$. Dans ce modèle, la contrainte de compression augmente jusqu'à atteindre une valeur asymptotique ($h \gg h_0$) de l'ordre de :

$$\sigma_{ss} = -(f_1 + f_2) / h_0 \quad (5.2)$$

A partir de l'évolution *in-situ* de la force, nous avons estimé, pour chaque composition des solutions solides $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ l'épaisseur critique h_0 à partir de laquelle les îlots cylindriques deviendraient fermement attachés au substrat (Fig. 5.7-a), épaisseur souvent considérée comme l'épaisseur de coalescence des îlots.

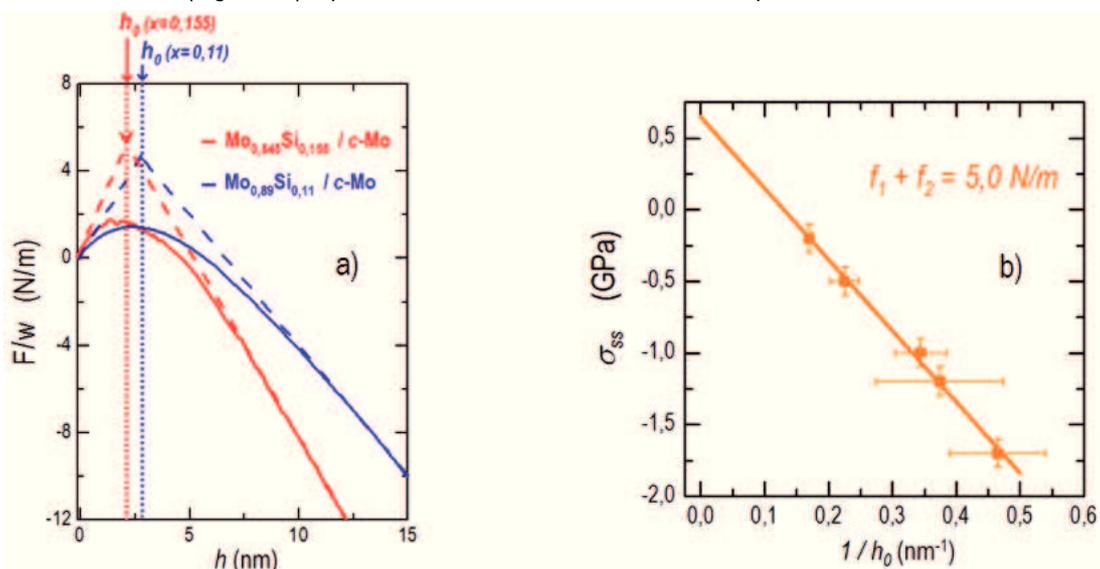


FIGURE 5.7 – a) Détermination graphique de l'épaisseur critique h_0 à partir des courbes F/w pour l'alliage $x=0,11$ (en bleu) et pour l'alliage $x=0,155$ (en rouge) ; b) Evolution de la contrainte σ_{ss} en régime stationnaire (stade II) versus l'inverse de l'épaisseur critique h_0 .

La représentation des valeurs σ_{ss} mesurées en régime stationnaire pour les différentes compositions de solutions solides en fonction de $1/h_0$ est donnée sur la figure 5.7-b. L'évolution est parfaitement linéaire. En se référant à l'équation (5.2), et en supposant implicitement que les termes de contrainte de surface varient peu avec x , nous obtenons à partir de la pente de la droite une estimation directe de la somme $(f_1 + f_2)$. La valeur de 5,0 N/m déduite de l'ajustement aux données expérimentales est tout à fait plausible et compatible avec les valeurs de surface stress d'un alliage métallique réfractaire.

Le modèle suggéré par Cammarata *et al.* (2000) appliqué ici à la croissance d'alliages cristallins sur c-Mo est au premier abord envisageable puisqu'il permet de rendre compte du développement d'un régime stationnaire compressif aux fortes épaisseurs, et ceci pour des valeurs tout à fait raisonnables de contraintes de surface et d'interface. Ce modèle nécessite une croissance initiale sous forme d'îlots et a été originellement proposé pour une croissance 3D de films métalliques polycristallins à forte mobilité atomique et n'a d'ailleurs jamais pu être mis en évidence expérimentalement. Nos observations AFM (Cf. Fig 5.4) mettent plutôt en évidence un mode de croissance 2D (faible rugosité de surface $\langle \sigma \rangle_{RMS}$) et ne révèlent pas la présence initiale d'îlots. Le caractère surfactant des atomes de Si peut faciliter ce mode de croissance, ce qui expliquerait la diminution de l'épaisseur critique h_0 (et par conséquent l'augmentation de $\sigma_1^{apparente}$) lorsque la teneur en Si augmente. Le modèle de Cammarata *et al.* reste cependant dans ce contexte assez discutable ; c'est la raison pour laquelle nous avons réalisé des expériences complémentaires afin de valider ou infirmer ce scénario.

La figure 5.8 montre l'évolution de F/w lors de la croissance de bicouches $\text{Mo}_{0,85}\text{Si}_{0,15}/\text{Mo}$ successives, ainsi que les observations AFM obtenues à différentes étapes du dépôt. On note l'absence de sauts abrupts entre les différentes couches, reflétant une certaine continuité de la contrainte de surface d'une couche métallique à la suivante. Nous observons néanmoins pour chacune des couches une reprise de la croissance en légère tension (respectivement compression) lors de la croissance de $\text{Mo}_{0,85}\text{Si}_{0,15}/\text{Mo}$ (respectivement $\text{Mo}/\text{Mo}_{0,85}\text{Si}_{0,15}$). Ce changement de signe est difficilement explicable par un mécanisme de coalescence ou par une contribution de la contrainte d'interface f_2 . En revanche, ces variations initiales s'accordent qualitativement bien avec une croissance en épitaxie, si on se réfère au signe des désaccords paramétriques mis en jeu entre Mo et $\text{Mo}_{0,85}\text{Si}_{0,15}$ (Cf. Tab. 5.3). Ces observations plaident davantage en faveur du second scénario.

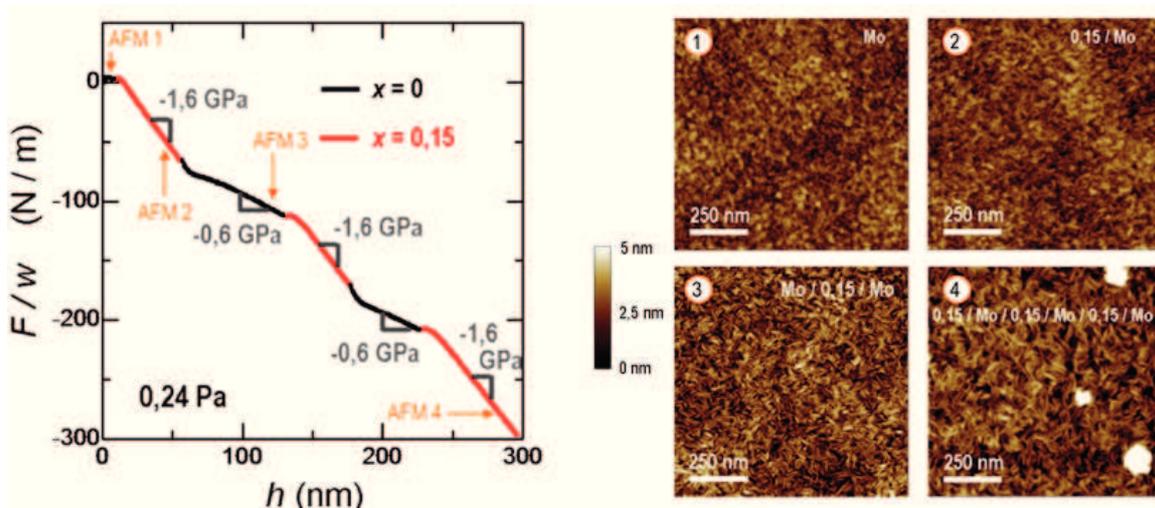


FIGURE 5.8 – Evolution F/w lors de la croissance de couches alternées de solutions solides $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ réalisées selon la séquence $x = 0,15/0/0,15/0/0,15/0$ et images AFM de la topographie de surface associées à différentes étapes de la croissance.

On note, en bon accord avec les observations sur les films monolithiques, la présence de grains de tailles nanométriques pour les deux types de couches ($x=0$ et $0,15$), caractéristiques de ceux observés dans un film de Mo déposé sur a -Si (~ 40 - 50 nm, Cf. Fig. 4.24-a). La propagation d'une taille de grains constante lors de la croissance des couches alternées, indépendamment de la composition de la couche, suggère que la taille des grains est fixée par celle de la couche de Mo initialement déposée et appuie l'hypothèse d'une croissance en épitaxie locale au sein de chacune des colonnes lors de l'alternance des couches déposées.

La figure 5.9 présente des évolutions F/w versus l'épaisseur de film déposée, obtenues lors de la croissance d'une succession de couches cristallines $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ de différentes compositions et déposées initialement sur c -Mo. Nous pouvons remarquer la forte dépendance des valeurs de contraintes σ_{ss} en régime stationnaire avec la composition de la couche, et ceci bien indépendamment de la nature de la couche antérieure. La contrainte de compression σ_{ss} s'avère être une contrainte intrinsèque à la croissance s'exerçant dès les premiers stades, *en tout cas sans aucun lien avec le désaccord paramétrique et l'épaisseur critique h_0* . Nous montrerons aussi qu'elle dépend de la vitesse de dépôt dans une gamme critique de pression (Cf. Fig. 5.16).

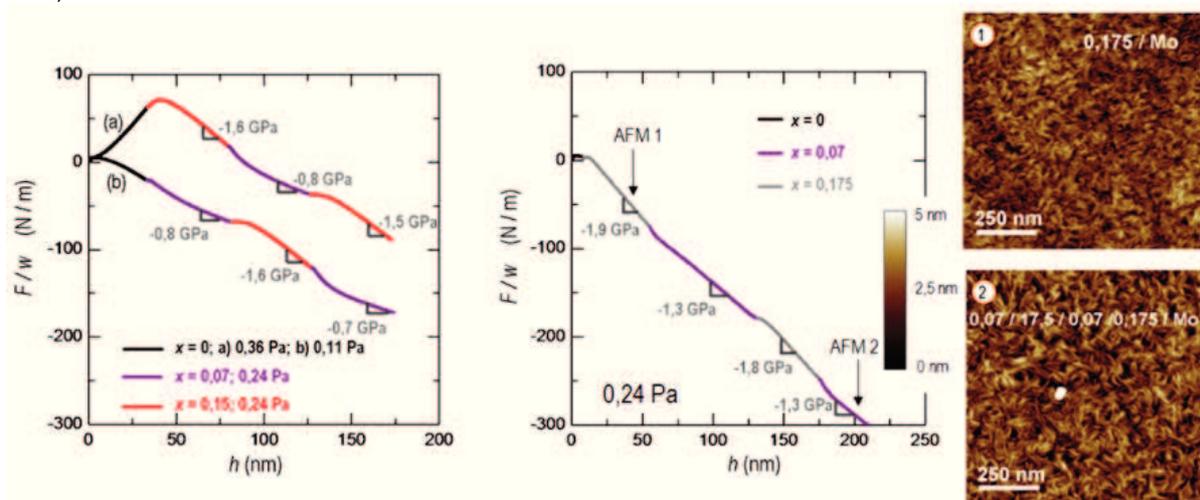


FIGURE 5.9 – Evolutions F/w lors de la croissance de couches alternées de solutions solides cristallines $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ et deux images de la topographie de surface associées obtenues par AFM.

Ces différentes constatations nous amènent à considérer que le mécanisme de Cammarata et *al.* ne s'applique pas à la croissance des alliages cristallins sur c -Mo. Qu'en est-il du second scénario ?

Second scénario : croissance initiale en cohérence et effets d'incorporation d'atomes en excès

Dans ce second scénario la contribution en tension générée au cours du stade I est identifiée à une contrainte de cohérence induite lors de l'accommodation du réseau cristallin de la solution solide $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ sur celui de la sous-couche c -Mo. Rappelons qu'une croissance directement initiée en phase cristalline se trouve favorisée par le très faible désaccord paramétrique entre les deux réseaux cristallins CC ($\varepsilon_m < 1\%$ pour les

solutions solides $x < 0,19$ déposées sur c-Mo). Dans une telle hypothèse, la génération d'une contrainte de cohérence est attendue positive compte tenu du signe (> 0) du désaccord paramétrique ε_m , puisque la présence d'atomes de Si en substitution dans le réseau CC du Mo induit une contraction de la maille. L'amplitude de la contrainte de cohérence est alors attendue d'autant plus forte que le désaccord paramétrique entre les deux réseaux cristallins est important, autrement dit que le film est riche en Si ; et la contrainte de cohérence devrait se relaxer d'autant plus facilement que les films sont riches en Si. Ces remarques paraissent en bon accord avec les observations F/w présentées sur la figure 5.5. Les valeurs des contraintes $\sigma_I^{apparente}$ et σ_{ss} , mesurées respectivement au cours des stades I et II, sont reportées dans le tableau 5.2.

Parallèlement, nous avons calculé les valeurs théoriques des contraintes de cohérence, $\sigma_{coh}^{calculée}$, à partir des paramètres de maille libre de contrainte des deux réseaux CC mis en jeu, $Mo_{1-x}Si_x$ et c-Mo (Cf. Tab. 5.4), et du module élastique biaxial des différents alliages déduits des mesures d'acoustiques picosecondes (Cf. Chap. 8, Fig. 8.13) :

$$\sigma_{coh}^{calculée} = M_{Mo_{1-x}Si_x} \frac{a_0^{c-Mo} - a_0^{Mo_{1-x}Si_x}}{a_0^{Mo_{1-x}Si_x}} \quad (5.3)$$

TABLEAU 5.2 – Valeurs expérimentales ou calculées des contraintes incrémentales exercées dans des solutions solides $Mo_{1-x}Si_x$ en croissance sur une sous-couche c-Mo : $\sigma_I^{apparente}$ et σ_{ss} sont directement déduites des mesures *in-situ* de la courbure du substrat, respectivement au cours du stade I et au cours du stade II ; σ_{coh} correspond à la quantité $\sigma_I^{apparente} - \sigma_{ss}$; $\sigma_{coh}^{calculée}$ est la contrainte de cohérence « théorique » calculée à partir de l'équation 5.3, donnée ici à titre indicatif.

x	$\sigma_I^{apparente}$ (GPa)	σ_{ss} (GPa)	σ_{coh} (GPa)	ε_m (%)	$\sigma_{coh}^{calculée}$ (GPa)
0	0,28 $\pm 0,02$	-0,16 $\pm 0,01$	0,44 $\pm 0,03$	0	0
0,045	0,45 $\pm 0,03$	-0,51 $\pm 0,02$	0,96 $\pm 0,06$	0,2	1,0
0,07	0,55 $\pm 0,03$	-0,92 $\pm 0,04$	1,47 $\pm 0,08$	0,4	1,5
0,11	0,95 $\pm 0,05$	-1,15 $\pm 0,05$	2,1 $\pm 0,1$	0,6	2,3
0,155	1,37 $\pm 0,07$	-1,75 $\pm 0,07$	3,1 $\pm 0,2$	0,8	3,1

Nous constatons que les contraintes mesurées dans le stade I, $\sigma_I^{apparente}$, restent sensiblement inférieures aux contraintes de cohérence calculées $\sigma_{coh}^{calculée}$. Ce résultat suggère que la contrainte apparente observée au cours du stade I résulte de deux contributions additives : la contrainte de cohérence, σ_{coh} , et une contrainte compressive, σ_{ss} , qui seule persiste dans le stade II après relaxation de la contrainte de cohérence. Partant de cette hypothèse, nous avons estimé la contrainte de cohérence σ_{coh} , générée dans le stade I au cours de la croissance initiale en épitaxie, en soustrayant la contribution stationnaire compressive σ_{ss} dès le début de la croissance cristalline de la solution solide sur c-Mo. La décomposition de la force intrinsèque s'exerçant dans le film au cours du stade I, en deux contributions, l'une de tension provenant des effets de cohérence et l'autre de compression, est présentée sur la figure 5.10-a (courbes en pointillés noirs) dans le cas d'une solution solide $Mo_{0,845}Si_{0,155}$. Une épaisseur critique h_c au-delà de laquelle l'énergie élastique emmagasinée devient trop importante, entraînant la relaxation de la contrainte de cohérence a été ainsi estimée pour chacun des alliages, à partir de l'intersection de sa tangente à l'origine avec sa valeur asymptotique aux fortes épaisseurs ($\sigma_{coh} = 0$).

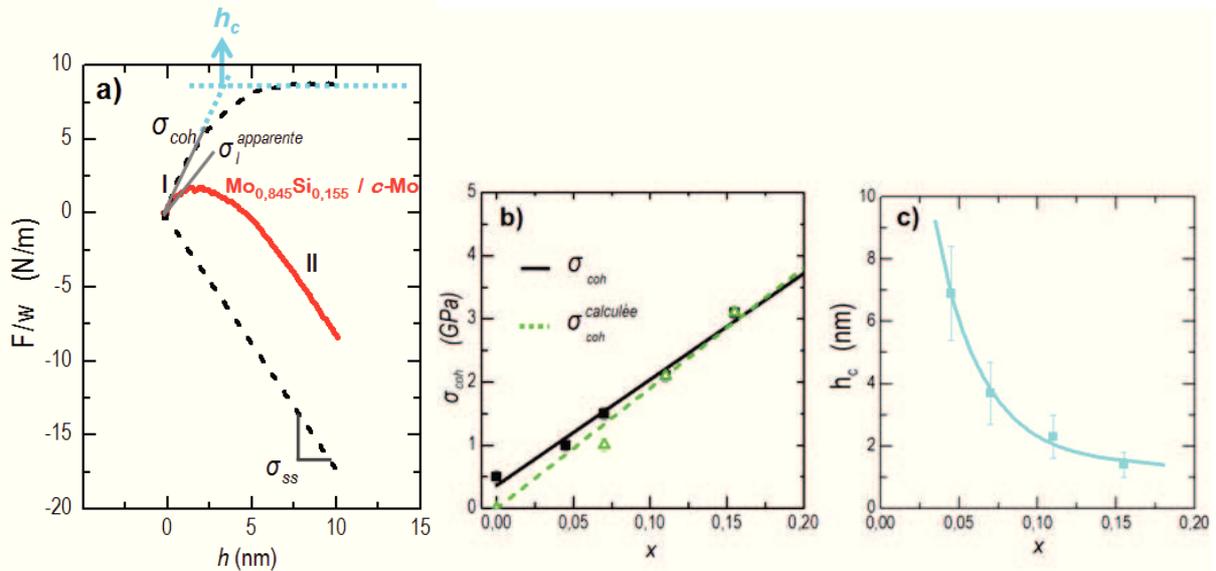


FIGURE 5.10 – a) Décomposition de la force intrinsèque F/w (courbe rouge) au cours de la croissance d'un film $\text{Mo}_{0,845}\text{Si}_{0,155}$ sur $c\text{-Mo}$ en deux contributions (courbes noires pointillées) ; l'une positive corrélée à la croissance du film en cohérence sur la sous-couche $c\text{-Mo}$ σ_{coh} et l'autre négative et constante σ_{ss} ; la détermination graphique de h_c est également indiquée ; b) Evolution en fonction de la teneur en Si de la contrainte de cohérence σ_{coh} déduite des courbes de force (droite noire) et de la contrainte calculée $\sigma_{coh}^{calculée}$ (droite en pointillés verts) ; c) Evolution en fonction de la teneur en Si de l'épaisseur critique h_c de relaxation de la contrainte d'épitaxie σ_{coh} .

L'excellent accord entre les valeurs σ_{coh} ainsi déduites et les valeurs théoriques calculées à partir des désaccords paramétriques entre les deux réseaux (Cf. Tab. 5.2 et Fig. 5.10-a) est remarquable. Ces résultats confirment une croissance initiale directement en phase cristalline des solutions solides $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x < 0,19$) sur $c\text{-Mo}$. Nous constatons par ailleurs (Fig. 5.10-c) que l'épaisseur critique h_c de relaxation de la contrainte d'épitaxie décroît avec la teneur en Si, i.e. lorsque le désaccord paramétrique ε_m augmente, ce qui est en accord qualitatif avec le modèle de relaxation plastique proposé par Matthews et Blakeslee (1974), modèle qui repose sur l'introduction de dislocations d'interfaces. **Ce comportement vient conforter l'hypothèse d'une croissance initiale en cohérence sur $c\text{-Mo}$ grain par grain.** La seconde information importante qui découle de ces analyses est que **la contribution stationnaire en compression s'exerce dès les premiers stades de la croissance**, réfutant ainsi définitivement le mécanisme de Cammarata et *al.* (2000) pour nos solutions solides cristallines $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$.

Il nous faut maintenant considérer le mécanisme d'incorporation d'atomes en excès sous l'influence du flux incident de particules, comme possible source de la composante stationnaire compressive σ_{ss} et déterminer son origine. La contrainte compressive observée en régime stationnaire lors de la croissance des solutions solides cristallines $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ sur $c\text{-Mo}$ provient-elle de l'incorporation d'atomes dans des sites interstitiels par un effet d'atomic peening ou bien est-elle générée suite à un processus d'incorporation spontanée d'atomes en excès dans les joints de grains en raison des conditions hors équilibre thermodynamique liées à une supersaturation du flux de vapeur au cours de la croissance ? Afin de répondre à ces questions, nous avons réalisé une étude détaillée de l'influence des paramètres de croissance (pression de travail, application d'une tension de polarisation, vitesse de dépôt), et donc des énergies transférées à la surface du film, sur le développement de cette contrainte compressive σ_{ss} observée en régime stationnaire.

5.3 Incorporation d'atomes en excès : influence du flux et de l'énergie déposée

5.3.1 Rôle de l'énergie des espèces pulvérisées, rétrodiffusées ou d'assistance ionique

Une étude de l'influence de la pression de travail à température ambiante lors de la croissance des solutions solides cristallines sur c-Mo par pulvérisation magnétron a été réalisée. Comme nous l'avons présenté dans le chapitre 1, l'énergie moyenne des atomes pulvérisés qui atteignent la surface du film diminue fortement avec la pression de travail dans le domaine 0,11 Pa à 0,50 Pa (Cf. Fig. 1.8 et 1.9). Le tableau 5.3 renseigne des valeurs des énergies moyennes totales déposées par atome, $\overline{\varepsilon_{dep}}$, pour différentes compositions de solutions solides, et dans diverses conditions de dépôt (pression de travail), calculées selon la relation : $\overline{\varepsilon_{dep}} = (1-x) \left\{ \overline{\varepsilon_{sp}^{Mo}} + y \overline{\varepsilon_{bs}^{Ar}} \right\} + x \overline{\varepsilon_{sp}^{Si}}$ dans laquelle y représente la proportion de Ar rétrodiffusés relativement aux Mo pulvérisés. Ces énergies $\overline{\varepsilon_{sp}^{Mo}}$, $\overline{\varepsilon_{bs}^{Ar}}$ et $\overline{\varepsilon_{sp}^{Si}}$ sont issues des codes de calculs SRIM et SIMTRA (Cf. Chap. 1).

TABLEAU 5.3 – Energies totales déposées en moyenne par atome $\overline{\varepsilon_{dep}}$ lors de la croissance de solutions solides cristallines $Mo_{1-x}Si_x$ sous différentes conditions de pression.

P	0,11 Pa			0,24 Pa			0,45 Pa					
	x	0	0,11	0,16	x	0	0,11	0,16	x	0	0,11	0,16
$\overline{\varepsilon_{dep}}$ (eV)	34	31	30	28	26	25	20	19	18			

A pression fixée, on note une légère diminution de l'énergie moyenne totale avec la teneur en Si des films ($0 < x < 0,19$). Par contre, l'énergie moyenne déposée diminue fortement avec la pression de travail, montrant bien que les énergies des particules pulvérisées et rétrodiffusées sont dominées par le nombre moyen de collisions se produisant lors du transport des espèces de la cible à la surface du film.

La figure 5.11 montre les évolutions *in-situ* de la force intrinsèque obtenues à diverses pressions pour un film de Mo déposé sur un substrat de Si oxydé (Fig. 5.11-a) ainsi que pour deux compositions de solutions solides $Mo_{1-x}Si_x$ ($x = 0,11$ Fig. 5.11-b ; et $x = 0,16$ Fig. 5.11-c) déposées sur c-Mo. L'effet d'une tension de polarisation appliquée au substrat est également reporté.

On observe clairement sur cette figure, et ce pour les différentes compositions de l'alliage, une transition d'un état de contrainte en compression vers un état en tension lorsque la pression de travail augmente et/ou lorsque la tension de polarisation appliquée est réduite. Cet effet a été très souvent observé et attribué à la diminution de l'énergie des espèces pulvérisées ou rétrodiffusées lorsque la pression de travail augmente, ceci s'explique par le phénomène de thermalisation (Cf. Chap. 1).

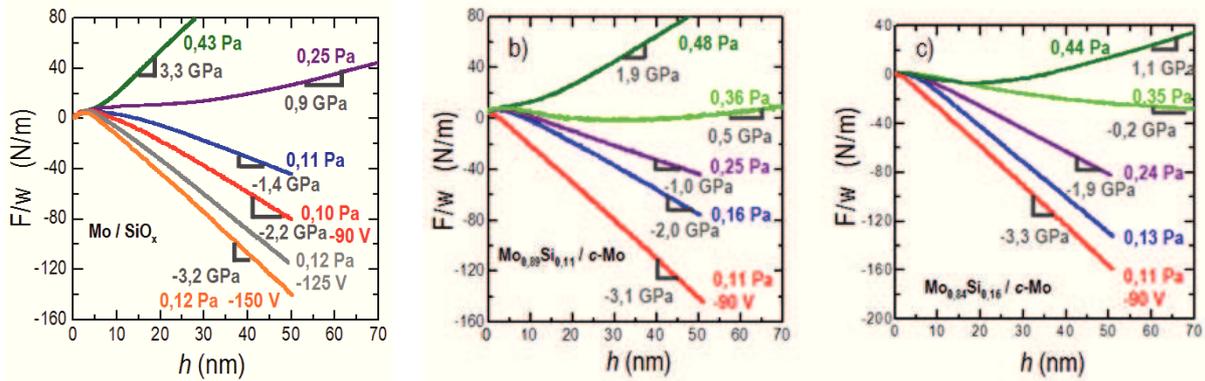


FIGURE 5.11 – Evolution de la force intrinsèque par unité de longueur pour différentes conditions énergétiques de dépôt (pression d'argon de 0,48 Pa à 0,11 Pa, avec ou sans application d'une tension de polarisation) lors de la croissance de films $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$: a) $x=0$ déposé sur un substrat de Si oxydé, vitesse de dépôt fixée à $0,106 \pm 0,003 \text{ nm/s}$; b) $x=0,11$ sur c-Mo, vitesse de dépôt fixée à $0,116 \pm 0,003 \text{ nm/s}$; c) $x=0,16$ sur c-Mo, vitesse de dépôt fixée à $0,116 \pm 0,003 \text{ nm/s}$.

Lorsque le flux d'atomes est interrompu, il n'y a pas de relaxation notable de la contrainte aussi bien lorsque la contrainte (avant arrêt du dépôt) est en compression qu'en tension (Fig. 5.12). Ce comportement est différent de celui observé par exemple par Floro *et al.* (2001) dans des films métalliques de forte mobilité, phénomène caractérisé par une forte réversibilité de la force (Cf. Chap.2, § 2.2.3) à l'interruption du flux. Une telle relaxation n'est pas observée dans les solutions solides $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$, ce qui naturellement tend à écarter le mécanisme avancé par Chason *et al.* (2002). Nous devons cependant souligner que les films étudiés ici sont constitués de matériaux de très faible mobilité atomique, l'amplitude du flux inverse à l'interruption du dépôt peut par conséquent être affaiblie.

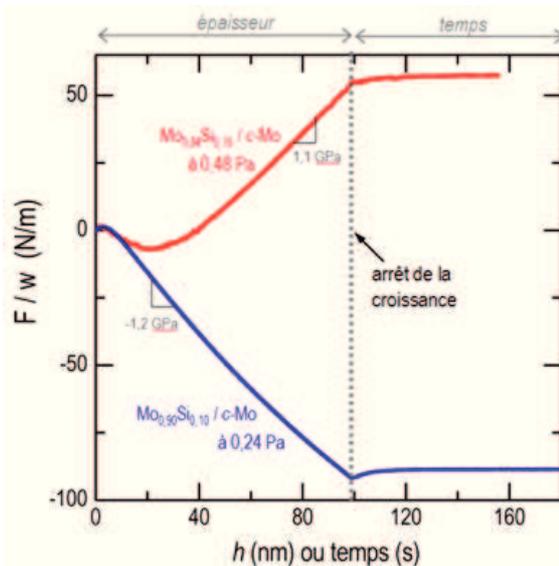


FIGURE 5.12 – Evolutions F/w lors de la croissance sur c-Mo de solutions solides cristallines ($\text{Mo}_{0.90}\text{Si}_{0.10}$ à 0,24 Pa courbe bleue et $\text{Mo}_{0.84}\text{Si}_{0.16}$ à 0,48 Pa courbe rouge) et suivi de la force F/w après arrêt de la croissance.

Ces observations suggèrent également l'absence d'effet thermique significatif dans nos conditions de dépôt, ce qui a d'ailleurs été confirmé par des mesures directes de température. En effet, en suivant au cours du temps l'évolution de la température d'un thermocouple (placé dans les conditions identiques à celles du substrat), nous avons constaté, lors de la croissance de films épais (400 nm) de Mo pur, des variations relativement faibles : de l'ordre de $+8^\circ\text{C}$ lorsque le film croît à une vitesse de $0,072 \text{ nm/s}$ et de $+18^\circ\text{C}$ lorsque le film croît à $0,260 \text{ nm/s}$.

La figure 5.13 montre deux images de la topographie de surface obtenues par AFM de la solution solide $\text{Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16}$ déposée sur *c*-Mo à forte pression (0,44 Pa). L'image de gauche a été prise à faible épaisseur ($h=21$ nm) alors que le film présente un état de légère compression (Fig. 5.11-c), tandis que l'image de droite a été prise sur un film de plus forte épaisseur ($h=70$ nm) qui se trouve alors en apparente tension (Fig. 5.11-c). Nous n'observons pas d'évolution significative de la taille latérale des grains avec l'épaisseur. Néanmoins, nous constatons une augmentation de la rugosité de surface avec l'épaisseur de film déposé, de 0,33 nm pour $h=21$ nm, à 0,73 nm pour $h=70$ nm. Des études sur des films de Be déposés par pulvérisation magnétron (*Detor et al.*, 2009) ont montré que le film développe des contraintes en tension lorsque l'épaisseur déposée augmente ; la diffusion de surface est réduite et la microstructure du film en est affectée : les films devenant moins denses, la porosité est accrue par des effets d'ombrage entraînant une importante rugosité (Cf. Chap. 2).

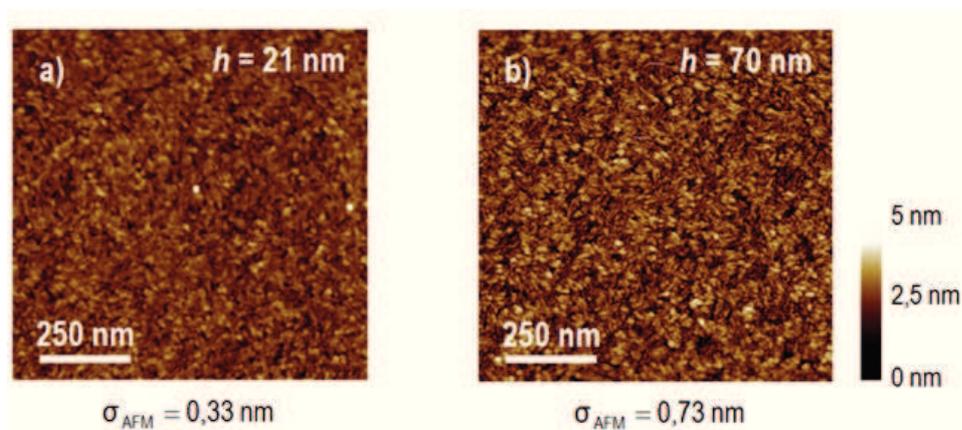


FIGURE 5.13 – Images de la topographie de surface obtenue par AFM d'une solution solide $\text{Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16}$ déposée sur *c*-Mo à 0,44 Pa pour deux épaisseurs différentes et valeurs de rugosité de surface σ_{AFM} associées : a) $h=21$ nm ; b) $h=73$ nm.

Ces changements de microstructure affectent les mécanismes de génération de contrainte, et notamment diminuent l'efficacité des mécanismes de génération de contraintes en compression.

Nous constatons également que dans la gamme de pression de travail de 0,11 à 0,48 Pa, les alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ présentent des contraintes d'autant plus compressives qu'ils sont riches en Si (Cf. Fig.5.6-a et 5.11). Dans le cas d'une faible pression de travail (0,11 Pa) avec application d'une tension de polarisation négative (-90 V), le régime de contrainte stationnaire évolue de -2,2 GPa pour un film de Mo à -3,3 GPa pour la solution solide $\text{Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16}$. Un niveau de contrainte similaire est obtenu dans un film de Mo lorsqu'on applique une tension de polarisation supérieure, de l'ordre de -150 V, valeur bien supérieure à l'énergie seuil de déplacement dans le Mo pur (~ 60 eV, Cf. Chap.1). Cette différence de comportement ne peut s'expliquer par une plus forte énergie déposée avec la composition des films puisque nous avons vu dans le chapitre 1 que les atomes de Si pulvérisés sont moins énergétiques que les atomes de Mo pulvérisés (Cf. Fig. 1.6 et 1.7) ce qui conduit donc (Cf. Fig. 5.6) à une diminution de l'énergie moyenne déposée par atome lorsque la teneur en Si augmente.

Afin de mieux appréhender l'influence de la pression sur la contrainte intrinsèque, nous avons représenté sur la figure 5.14-a l'évolution de la contrainte intrinsèque σ_{ss} en fonction de la pression de travail pour les trois compositions de films montrées sur la figure 5.11.

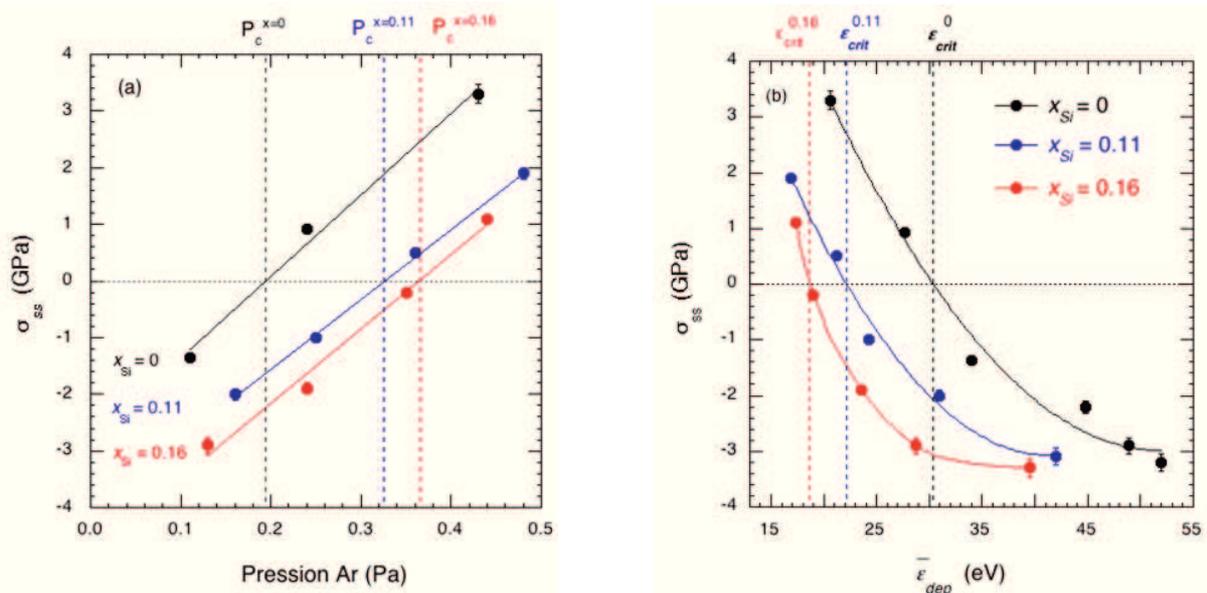


FIGURE 5.14 – Evolution de la contrainte intrinsèque σ_{ss} dans les solutions solides $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$, $x = 0$ déposé sur un substrat de Si oxydé (en noir) ; $x = 0,11$ sur une sous-couche c-Mo (en bleu) ; $x = 0,16$ sur une sous-couche c-Mo (en rouge) : a) en fonction de la pression de travail en Ar et b) en fonction de l'énergie moyenne totale déposée par atome, $\bar{\epsilon}_{dep}$.

Nous observons que la transition d'un état de tension à un état de compression se produit à une pression critique P_c très dépendante de la composition du film. Nous remarquons de façon surprenante que la pression critique P_c de basculement vers un état en compression augmente avec x alors qu'en parallèle l'énergie moyenne déposée diminue avec x (Cf. Fig. 5.6-b). Ce résultat va à l'encontre de ceux reportés par Windischman (1992) dans des métaux réfractaires : une augmentation de la pression critique est observée lorsque l'on compare le Cr, Mo et W ou lorsque la nature du gaz change de Xe, Kr, Ar à Ne (Cf. Fig. 2.17-c) pour un métal donné. Le décalage vers les plus fortes pressions est alors relié à la plus forte énergie déposée, et en particulier à la contribution des atomes de gaz rétrodiffusés qui augmente avec le rapport $M_{\text{métal}} / M_{\text{gaz}}$ (Cf. Chap. 1).

Pour faciliter la discussion, nous avons (Fig. 5.14-b) représenté l'évolution de σ_{ss} en fonction de l'énergie moyenne déposée par atome, $\bar{\epsilon}_{dep}$. Les valeurs d'énergie reportées sont déduites des simulations SRIM pour le flux naissant, puis des simulations SIMTRA après le transport atomique, en prenant en compte les tensions appliquées à la cathode pour les cibles Mo et Si et les pressions de travail pour les trois compositions étudiées précédemment ($x = 0 ; 0,11$ et $0,16$). Les valeurs de la contrainte mesurée lors de l'application d'une tension de polarisation au substrat ont également été reportées en estimant que le flux d'ions argon intervient à hauteur de 12% du flux des espèces pulvérisées.

Nous constatons qu'à composition fixée σ_{ss} évolue vers des contraintes en tension lorsque l'énergie déposée diminue, c'est-à-dire sous l'effet de la thermalisation des espèces déposées. Cependant, nous pouvons noter sur la figure 5.14-b que le basculement de compression à tension s'effectue à des énergies critiques, E_{crit} , d'autant plus faibles que les solutions solides sont riches en Si. Ceci implique, que pour une même énergie moyenne déposée à $\bar{\epsilon}_{dep} > E_{crit}$, la contribution compressive est d'autant plus forte que la teneur

en Si des films augmente, ce qui suggère **une plus forte concentration des défauts dans les solutions solides cristallines riches en Si**. Cette plus forte réponse des solutions solides $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ à l'approche de l'instabilité du réseau cristallin traduit clairement une **réduction de l'énergie seuil de déplacement** nécessaire pour créer des défauts. Cet effet peut être attribué à la diminution de l'énergie de cohésion des solutions solides métastables, répondant ainsi au critère de Seitz (1956). L'importance de l'environnement chimique sur le mécanisme d'incorporation de défauts est ainsi bien mise en évidence et corrobore une étude récente de Fu *et al.* (2010) dans des alliages ordonnés FePt.

L'ensemble de ces observations prouve que l'énergie moyenne déposée est un paramètre pertinent pour décrire le niveau de contrainte en régime stationnaire mais que la réponse du système est fonction de ses propriétés. Ceci nous incite à adopter une représentation selon un paramètre réduit. Nous avons tout naturellement choisi de retracer sur la figure 5.15 les évolutions de σ_{ss} en normalisant l'énergie moyenne déposée $\bar{\varepsilon}_{dep}$ par l'énergie critique, ε_{crit} , énergie de basculement de tension à compression.

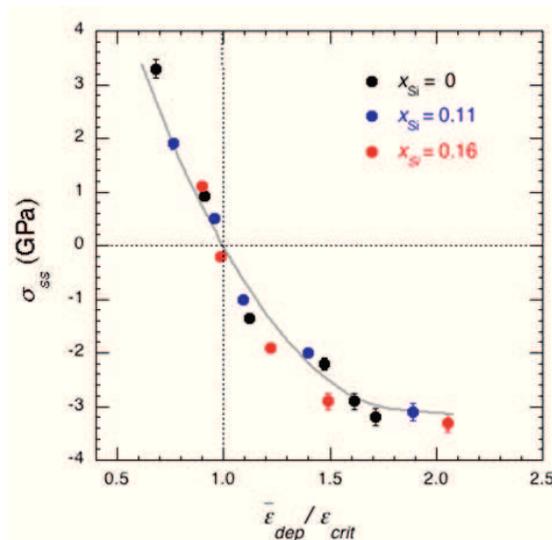


FIGURE 5.15 – Evolution de la contrainte intrinsèque σ_{ss} dans les solutions solides $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$, en fonction du paramètre en énergie réduite $\bar{\varepsilon}_{dep} / \varepsilon_{crit}$.

Il est assez remarquable de constater que l'ensemble des résultats s'ajuste parfaitement sur une loi de comportement universelle et ce indépendamment de la composition des films, démontrant ainsi qu'un même mécanisme de création de défauts est à l'origine de la contrainte dans les solutions solides $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$. **L'énergie critique devient donc le paramètre pertinent permettant de caractériser la tolérance du matériau à la création de défauts par transfert d'énergie lors de la croissance d'un film mince par une méthode de pulvérisation.**

Il est cependant assez difficile à ce niveau d'affirmer que le processus d'incorporation d'atomes en excès, donnant lieu à la création de défauts, est un processus balistique ou un processus plus spontané, c'est-à-dire se produisant par action des forces thermodynamiques sous flux atomique. Une étude approfondie de l'influence des aspects cinétiques sur la génération des contraintes intrinsèques dans les solutions solides nous a permis de répondre à cette problématique.

5.3.2 Influence de la vitesse : incorporation spontanée ou induite d'atomes en excès ?

L'étude en fonction de la vitesse de croissance, R , est présentée sur la figure 5.16 pour chacune des solutions solides $x = 0$ et $x = 0,16$ déposées à deux pressions différentes.

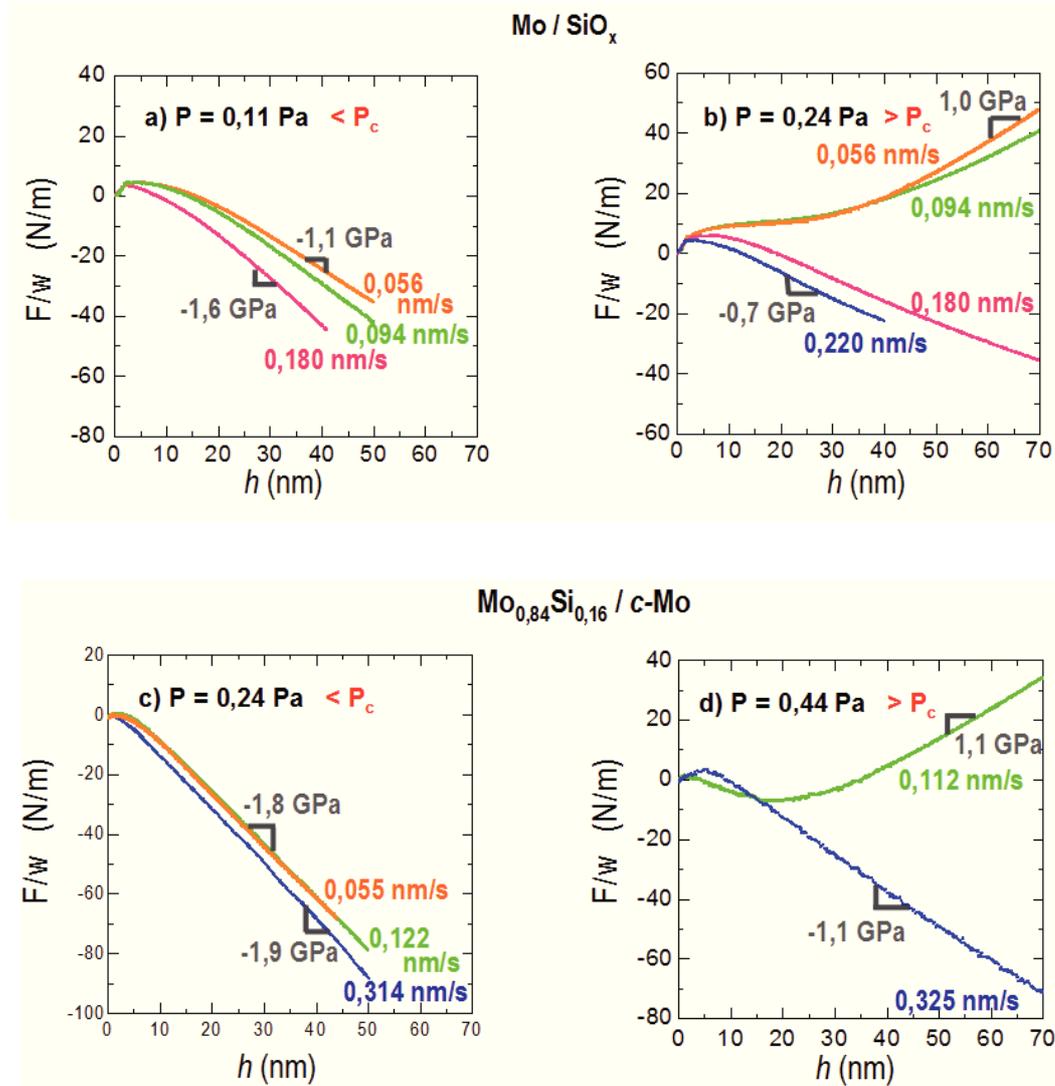


FIGURE 5.16 – Evolutions de la force intrinsèque par unité de longueur pour différentes vitesses de dépôt (0,055 à 0,325 nm/s) lors de la croissance d'un film $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$: $x=0$ déposé sur un substrat de Si oxydé à $P_{Ar}=0,11 \text{ Pa}$ (a) ; à $P_{Ar}=0,24 \text{ Pa}$ (b) ; et $x=0,16$ sur c-Mo à $P_{Ar}=0,24 \text{ Pa}$ (c) ; à $P_{Ar}=0,44 \text{ Pa}$ (d).

A basse pression, soit 0,11 Pa pour le Mo pur et 0,24 Pa pour $\text{Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16}$, nous n'observons pas de dépendance significative de l'état de la contrainte avec la vitesse de dépôt R . Une légère augmentation de la contrainte compressive est observée pour la plus forte vitesse du film de Mo. Par contre, les études réalisées dans la même gamme de vitesses à des pressions proches de la pression critique montrent dans les deux cas une forte sensibilité de l'état de contrainte stationnaire à la vitesse de croissance (Fig. 5.16-b et d). Le régime stationnaire évolue d'un état de tension vers un état de compression avec R . Cette sensibilité de la contrainte stationnaire avec le flux est en totale contradiction avec les effets cinétiques prédits par le modèle de Chason et

al., 2002 (Cf. Chap. 2, §2.2.3). En effet Chason *et al.* (2002, 2010) ont observé dans des films de forte mobilité (Ag et Sn) qu'une augmentation de la vitesse de dépôt entraînait une diminution de l'amplitude des contraintes compressives, la fraction d'atomes incorporée dans les joints de grains étant alors réduite. Dans le cas présent, les effets de vitesse vont à l'encontre de ces observations, ce qui nous permet de réfuter le mécanisme de Chason *et al.* (2002) et donc de considérer que le développement d'une contrainte compressive dans les solutions solides cristallines $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ est bien le résultat de défauts créés balistiquement.

Le comportement observé à la pression critique traduit alors un processus de compétition entre la création et l'annihilation de défauts via des puits de surface. A plus basse pression, lorsque l'on s'éloigne de la pression critique, les défauts sont créés dans des conditions plus énergétiques et donc produits à plus grande profondeur, ils sont par conséquent plus stables.

A ce stade **la création de défauts liés à des effets purement balistiques semble être la source principale du développement de ce régime stationnaire compressif**. L'objectif est désormais de caractériser la nature de ces défauts.

5.4 Nouvel aperçu sur les effets d'« atomic peening » : mise en évidence de deux mécanismes distincts

Dans cette étude des solutions solides cristallines ($x < 0,19$) initiées sur une sous-couche c-Mo, la taille latérale des grains (~ 40-50 nm) est fixée par celle de la couche initiale c-Mo, comme confirmé par les observations AFM (Cf. Fig. 5.4, 5.8 et 5.9). Lors de la croissance de ces mêmes films sur une sous-couche a-Si, une nucléation cristalline prend place et conduit à un taux de nucléation qui diminue fortement avec la teneur en Si des films (Cf. Chap. 4, Fig. 4.27). Pour $x < 0,15$, les films initiés sur a-Si présentent des tailles latérales de grains de l'ordre de la dizaine de nanomètres, et parviennent à atteindre, pour les fortes épaisseurs, un régime stationnaire en compression dont l'amplitude est d'autant plus forte que la teneur en Si est faible, autrement dit que la taille latérale des grains est petite (Cf. Fig. 4.28). Pour $x > 0,15$, les films présentent de très grandes tailles latérales de grains (micrométriques) et ne parviennent pas aux fortes épaisseurs à basculer vers un régime compressif. Dans des conditions de dépôt similaires (pression, vitesse) et pour des distributions en énergie des espèces arrivant à la surface du film identiques (composition de film fixée), il est remarquable qu'un régime stationnaire en compression soit généré dans les films à petits grains (Cf. Fig. 5.1-a) alors que cette contribution est absente dans les films à grands grains (Cf. Fig 4.28, $0,15 < x < 0,19$). Il apparaît donc que les joints de grains jouent un rôle indéniable sur le mécanisme de génération de contrainte en compression, tout ou moins un rôle prépondérant par rapport aux forces attractives entre colonnes, source de contraintes de tension.

Dans la suite de cette étude, nous allons nous intéresser dans un premier temps, à *l'influence de la taille des grains sur le développement des contraintes* ; puis dans un second temps, aux *déformations élastiques des films d'alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ sur c-Mo afin d'identifier la nature des défauts créés*.

5.4.1 Influence de la taille des grains

Les solutions solides cristallines initiées sur *c*-Mo ont été étudiées jusqu'à présent à taille latérale de grains fixée ($D \sim 40\text{-}50\text{ nm}$). Les résultats obtenus au chapitre 4 sur les alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ montrent qu'il est possible de contrôler le taux de nucléation et par conséquent la taille des grains D en choisissant la teneur en Si des films déposés sur *a*-Si. Sur une sous-couche cristalline (*c*-Mo), les domaines diffractant (dans la direction de croissance) des solutions solides étant du même ordre de grandeur que l'épaisseur des films (Cf. Fig. 5.3), une croissance par épitaxie locale contribue au maintien de la taille latérale des grains sur toute l'épaisseur du film. Nous avons mis à profit ces spécificités pour piloter la taille des grains d'un alliage $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ de composition x fixée en choisissant judicieusement à chaque fois la composition de la sous-couche préalablement déposée sur *a*-Si, selon la taille de grain souhaitée.

La figure 5.17 montre les évolutions *in-situ* de la force mesurées lors de la croissance de solutions solides cristallines $\text{Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16}$ déposées à mêmes conditions de dépôt, sur différentes natures de sous-couches $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$, elles-mêmes préalablement déposées sur *a*-Si. Ces analyses montrent très clairement que le poids de la contribution compressive est affecté par la nature de la sous-couche.

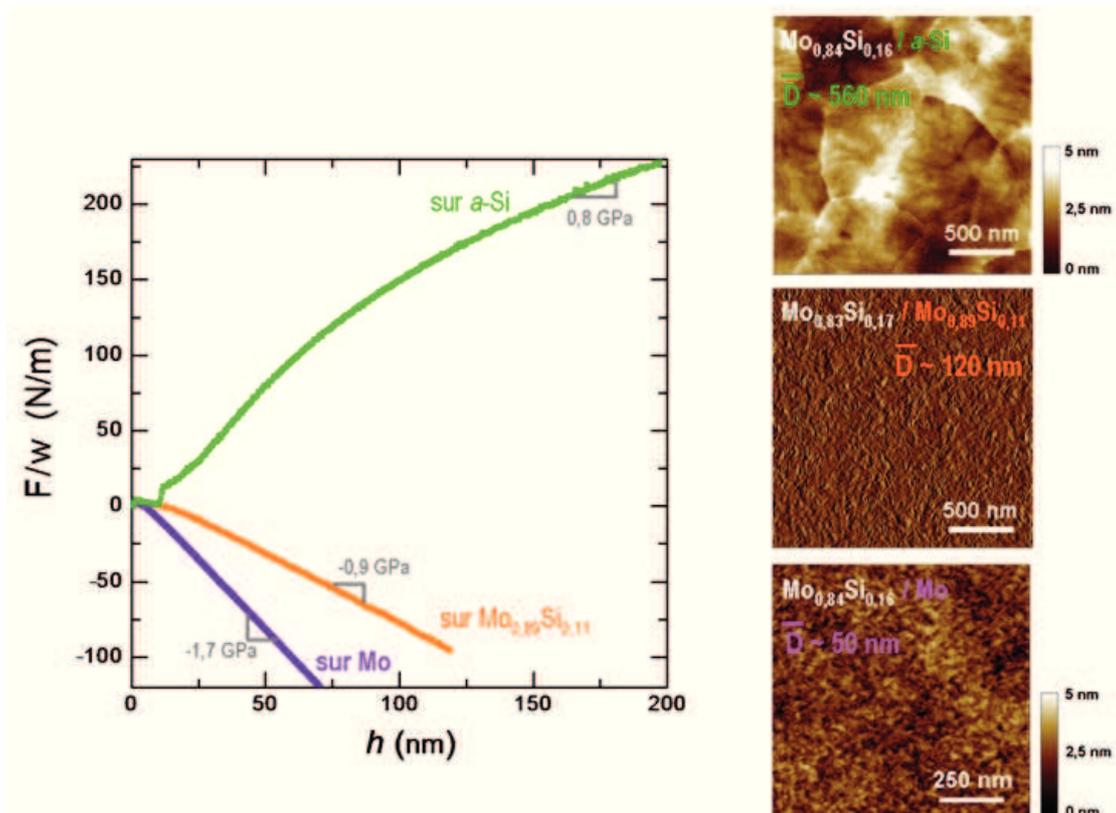


FIGURE 5.17 – Evolutions de la force intrinsèque par unité de longueur lors de la croissance de la solution solide $\text{Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16}$ sur une sous-couche cristalline de Mo (en violet), sur une sous-couche cristalline $\text{Mo}_{0,89}\text{Si}_{0,11}$ elle-même préalablement déposée sur *a*-Si (en orange) et sur *a*-Si (en vert) ; et images AFM de la topographie de surface des films $\text{Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16}$ correspondants.

En parallèle sont montrées les images de la topographie de surface des films $\text{Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16}$ obtenues par AFM pour les différentes compositions de sous-couches cristallines. Remarquons que nous retrouvons bien une taille latérale D des grains de l'ordre de 120 nm pour l'alliage $\text{Mo}_{0,83}\text{Si}_{0,17}$ déposé sur la sous-couche $\text{Mo}_{0,89}\text{Si}_{0,11}$

/ *a*-Si correspondant à la taille des grains de la sous-couche (Cf. 4.24-c). Lorsque le film est déposé sur une sous-couche *a*-Si nous observons de grandes tailles de grains (micrométriques) associées à une faible contribution de la composante compressive tandis que lorsque ce même film est déposé sur la sous-couche cristalline de Mo, nous obtenons de petites tailles de grains (dizaines de nanomètres) associées à un fort poids de la composante compressive. **Le résultat majeur de cette étude spécifique est que l'amplitude de la contrainte stationnaire σ_{ss} de l'alliage $\text{Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16}$ diminue avec la taille de grains.**

Ce couplage entre analyses *in-situ* et *ex-situ* nous permet d'apprécier la très forte dépendance de l'amplitude du régime stationnaire compressif avec la taille latérale des grains du film. Pour s'en persuader, nous avons reporté sur la figure 5.18 ces premières observations, c'est-à-dire l'amplitude du régime stationnaire $|\sigma_{ss}|$ en fonction de l'inverse de la taille D des grains (donc en fonction de la densité de joints de grains) obtenues lors de la croissance de la solution solide $\text{Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16}$ sur différentes natures de sous-couches (trait plein rouge).

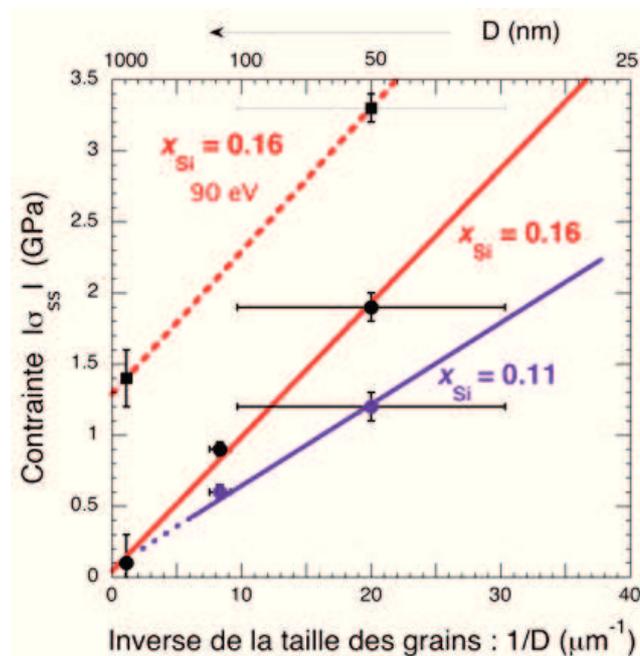


FIGURE 5.18 – Evolutions de l'amplitude du régime de contrainte stationnaire $|\sigma_{ss}|$ en fonction de l'inverse de la taille des grains ($1/D$) lors de la croissance sur différentes natures de sous-couches, de la solution solide $\text{Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16}$ (trait plein rouge), de la solution solide $\text{Mo}_{0,89}\text{Si}_{0,11}$ (trait plein bleu) et de la solution solide $\text{Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16}$ en présence d'une tension de polarisation -90V (en pointillés rouge).

Cette représentation met en évidence un comportement linéaire des données relatives à l'alliage $\text{Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16}$ (trait plein rouge) dont l'extrapolation pour un film à taille de grains infiniment grande tend vers le développement d'un régime stationnaire de contrainte nulle, démontrant l'effet significatif de la taille de grains et donc du rôle particulier des joints de grains sur le mécanisme d'incorporation d'atomes en excès. La même étude a été menée pour l'alliage $\text{Mo}_{0,89}\text{Si}_{0,11}$ déposé sur différentes natures de sous-couches (trait plein bleu), et montre un comportement similaire des données avec également une extrapolation vers un régime de contrainte nulle lorsque la taille des grains tend vers l'infini, appuyant indiscutablement **l'existence d'un mécanisme de création des défauts préférentiellement dans les joints de grains**, indépendamment de la composition du film.

Nous avons poursuivi cette investigation en nous intéressant à la croissance de l'alliage $\text{Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16}$ sur différentes natures de sous-couches mais cette fois-ci dans des conditions plus énergétiques, et plus particulièrement en appliquant une tension de polarisation au substrat. Les résultats sont reportés sur la figure 5.18 (pointillés rouge). Les choses se passent alors différemment puisque la contrainte ne s'annule pas lorsque la densité de joints de grains tend vers zéro. Ces observations suggèrent qu'un **mécanisme de création de défauts en volume**, *i.e.* dans les grains eux-mêmes, prend place **pour des conditions de dépôt plus énergétiques**. Il convient dès lors de mettre en évidence ce second mécanisme d'une manière plus directe en caractérisant ces défauts.

5.4.2 Etude des déformations élastiques du réseau cristallin des solutions solides $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ sur *c*-Mo

Afin de caractériser la nature des défauts créés, nous avons réalisé une analyse par DRX de l'état de déformation-contrainte (*Cf.* Chap. 3) dans les solutions solides $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ de différentes compositions déposées sur *c*-Mo.

Les caractérisations microstructurales présentées précédemment nous ont permises de montrer que les solutions solides cristallines $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ sur *c*-Mo possèdent une texture de fibre (110) correspondant à l'empilement des plans denses pour un cristal de structure CC. La méthode des directions idéales (*Cf.* Chap. 3) a été utilisée pour sonder les différents plans cristallographiques $\{hkl\}$ à des valeurs ψ et Φ correspondant aux pôles d'intensité d'un monocristal (110) (*Cf.* Annexe D). Dans l'hypothèse d'une contrainte purement biaxiale, la loi de Hooke a été établie dans le Chapitre 4 (*Cf.* Eq. 4.24). Les paramètres de maille $a_{\psi,\Phi}$ déduits des mesures DRX sont reportés sur la figure 5.19 et regroupés en fonction de leur direction azimutale Φ , dont l'origine est repérée par rapport à la direction $[\bar{1}10]$. Notons que les diverses constantes élastiques des alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ ne sont pas connues, l'état de déformation-contrainte des films a été déterminé à partir des constantes élastiques du Mo pur massif ; ainsi les valeurs de contraintes déduites de la méthode des $\sin^2\psi$ seront d'autant plus surestimées que le film est riche en Si.

Les variations du paramètre de maille $a_{\psi,\Phi}$ en fonction de $\sin^2\psi$ pour les solutions solides $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ de différentes compositions déposées sur *c*-Mo sont linéaires et présentent globalement des pentes négatives, traduisant le fait que le film se trouve sous contraintes de compression. Pour la série d'échantillons élaborés à 0,24 Pa et à vitesse de dépôt fixée à $0,116 \pm 0,003$ nm/s, les mesures de l'état de déformation-contrainte montrent une augmentation de la contrainte compressive avec la teneur en Si des films. D'un point de vue qualitatif nous retrouvons les résultats déduits des mesures de courbure *in-situ* (Fig. 5.1-a et 5.11).

Tout comme dans le cas des solutions solides $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ déposées sur *a*-Si (Fig. 4.31), une légère anisotropie (éclatement des droites en fonction de ϕ) est visible sur la figure 5.19 et apparaît d'autant plus prononcée que la teneur en Si augmente. Cette anisotropie ne peut être expliquée par l'anisotropie des constantes élastiques du Mo (facteur d'anisotropie $J = 0,0013$ GPa⁻¹ relativement faible) et traduit la présence de contraintes biaxiales non égales $\sigma_{11} \neq \sigma_{22}$ dans le plan, effet déjà discuté dans le chapitre 4 (§ 4.4.4).

Afin d'extraire les valeurs des contraintes (σ_{11} et σ_{22}) ainsi que le paramètre de maille « libre de contraintes », nous avons analysé l'état de déformation-contrainte en supposant un tenseur de contrainte purement biaxial (Cf. équation 4.24), approche utilisée classiquement pour les couches minces. Cette approche est tout à fait satisfaisante lorsque les alliages sont déposés sans assistance ionique ($V_s = 0$). En effet, si l'on superpose les courbes $\sin^2\psi$ relatives à un alliage, à même composition en Si, déposé sur *a*-Si et *c*-Mo, on constate que l'intersection des droites a lieu pour une valeur $\sin^2\psi_0 \sim 0,47$, en bon accord avec un état de contrainte biaxial. Pour les films de Mo purs, les valeurs du paramètre libre de contrainte a_0 extraites du meilleur ajustement du modèle aux données expérimentales conduisent à $a_0 = 0,3149$ nm (0,3150 nm), valeur très proche de celle du matériau massif $a_{bulk} = 0,3147$ nm, aux incertitudes près. En revanche, lorsque les films sont déposés sous assistance ionique, on peut observer que **le paramètre « libre de contraintes »** déduit de cette analyse, **manifeste un gonflement lié à la présence de défauts de type interstitiel** ; ce paramètre non-contraint n'est pas libre de défauts, il sera noté a_{def} .

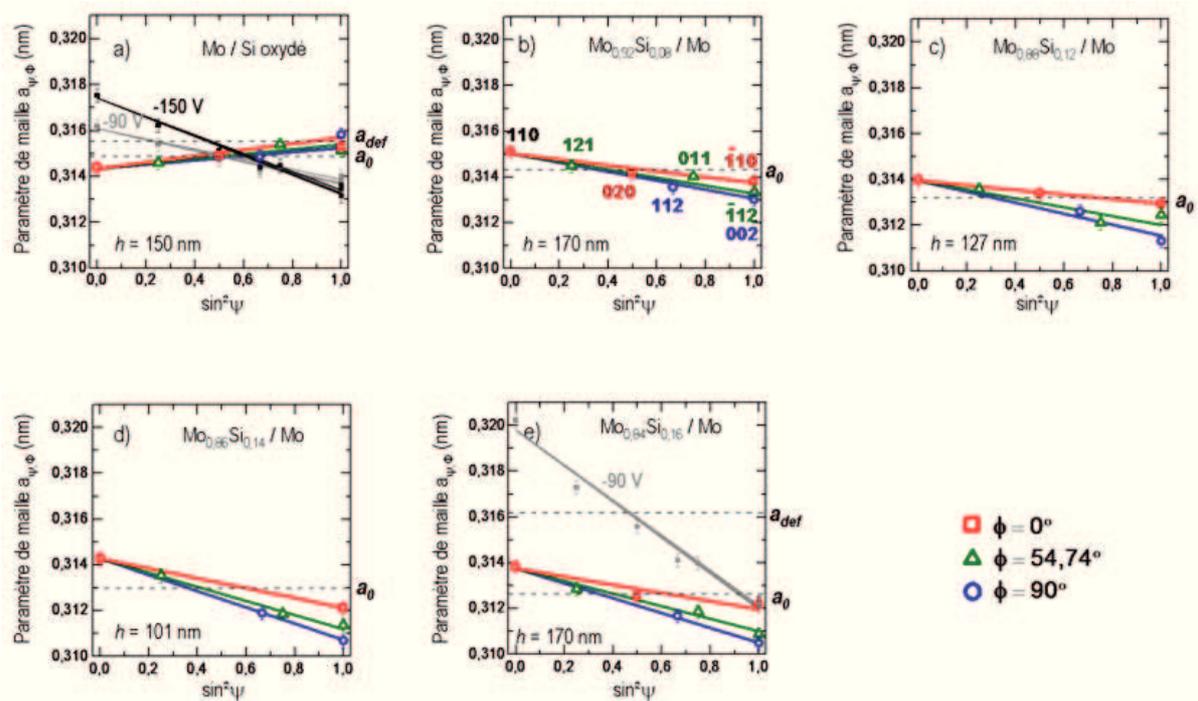


FIGURE 5.19 – Variations du paramètre de maille versus $\sin^2\psi$ mesurées pour différentes solutions solides $Mo_{1-x}Si_x$ déposées sur *c*-Mo (à l'exception du film de Mo pur directement déposé sur le substrat de Si oxydé), à vitesse de dépôt fixée à $0,116 \pm 0,003$ nm/s : a) $x=0$ à $P_{Ar}=0,24$ Pa sans application d'une tension de polarisation et à $P_{Ar}=0,11$ Pa avec application d'une tension de polarisation (-90 V et -150 V) ; b) $x=0,08$ à $P_{Ar}=0,24$ Pa ; c) $x=0,12$ à $P_{Ar}=0,24$ Pa ; d) $x=0,14$ à $P_{Ar}=0,24$ Pa ; e) $x=0,16$ à $P_{Ar}=0,24$ Pa sans application de la tension de polarisation et à $P_{Ar}=0,11$ Pa avec application d'une tension de polarisation à -90V. Les réflexions (*hkl*) utilisées sont indiquées sur la figure b). Les lignes solides tracées pour les trois directions en Φ (0° , $54,74^\circ$ et 90°) sont issues des meilleurs ajustements aux données expérimentales. Les lignes horizontales en pointillés indiquent le paramètre de maille libre de contraintes et libre de défauts a_0 et dans le cas des films avec application d'une tension de polarisation, le paramètre de maille libre de contraintes a_{def} , issu de l'ajustement aux données expérimentales.

L'ensemble des paramètres issus de la procédure d'ajustement (a_0 , σ_{11} , σ_{22} et $\bar{\sigma}_{\sin^2\psi}$) pour les différentes compositions de films est indiqué dans le tableau 5.4. A titre de comparaison, les valeurs des contraintes moyennes $\bar{\sigma}_{in-situ}$ déduites des mesures *in-situ* de la courbure du substrat pour des films réalisés dans les mêmes conditions de dépôt sont également reportées. Les valeurs de σ_{11} et σ_{22} traduisent bien

l'anisotropie constatée précédemment, néanmoins, l'amplitude de cette anisotropie est moindre que celle observée dans les mêmes films initiés sur *a*-Si (Cf. Chap.4, Tab. 4.4).

TABLEAU 5.4 – Valeurs numériques des paramètres a_0 , σ_{11} , σ_{22} , $\overline{\sigma_{\sin^2\psi}}$ issus du meilleur ajustement des données expérimentales avec l'équation 4.24, et valeurs de la contrainte moyenne $\overline{\sigma_{in-situ}}$ déduites des mesures *in-situ* de la courbure du substrat pour des solutions solides de différentes compositions déposées sur *c*-Mo (à l'exception du film de Mo déposé sur un substrat de Si oxydé).

x	P_{Ar} (GPa)	bias (V)	h (nm)	a_0 / a_{def} (nm)	σ_{11} (GPa)	σ_{22} (GPa)	$\overline{\sigma_{\sin^2\psi}}$ (GPa)	$\overline{\sigma_{in\ situ}}$ (GPa)
0	0,24		100	$0,3149 \pm 0,0002$	$0,9 \pm 0,4$	$0,6 \pm 0,5$	$0,8 \pm 0,5$	$0,64 \pm 0,02$
0	0,11	-90	150	$0,3150 \pm 0,0001$	$-1,5 \pm 0,3$	$-2,0 \pm 0,4$	$-1,8 \pm 0,4$	$-1,72 \pm 0,07$
0	0,11	-150	150	$0,3155 \pm 0,0002$	$-2,8 \pm 0,4$	$-3,5 \pm 0,4$	$-3,1 \pm 0,4$	$-3,1 \pm 0,1$
0,08	0,24		50	$0,3143 \pm 0,0001$	$-0,9 \pm 0,3$	$-1,7 \pm 0,4$	$-1,3 \pm 0,4$	$-0,94 \pm 0,02$
0,11	0,24		50					$-1,22 \pm 0,04$
0,12	0,24		127	$0,3132 \pm 0,0002$	$-0,7 \pm 0,4$	$-2,2 \pm 0,5$	$-1,4 \pm 0,5$	
0,14	0,24		101	$0,31298 \pm 0,00008$	$-1,5 \pm 0,2$	$-3,1 \pm 0,2$	$-2,3 \pm 0,2$	
0,155	0,24		70					$-1,75 \pm 0,08$
0,16	0,24		170	$0,3126 \pm 0,0001$	$-1,2 \pm 0,3$	$-2,9 \pm 0,4$	$-2,1 \pm 0,4$	
0,16	0,11	-90	170	$0,3162 \pm 0,0003$	$-5,3 \pm 0,6$	$-6,5 \pm 0,8$	$-5,9 \pm 0,8$	$-3,3 \pm 0,1$

D'après le tableau 5.4, nous observons une diminution progressive du paramètre de maille a_0 avec la fraction atomique en Si des solutions solides, en raison de l'effet de taille induit par la substitution dans le réseau cristallin d'atomes de Mo par des atomes de Si. La figure 8.4, présentée dans le chapitre 8, rassemble les variations de $a_0 = f(x)$ pour les solutions solides déposées sur *a*-Si et *c*-Mo. Comme nous le discuterons dans ce dernier chapitre, ces solutions solides possèdent un caractère métallique, et le volume atomique du Si est alors réduit par rapport à la structure cubique diamant possédant un caractère covalent.

L'évolution avec la fraction atomique en Si des contraintes déterminées à partir de la méthode des $\sin^2\psi$ est assez similaire à celle des contraintes moyennes estimées à partir des mesures *in-situ* pour des épaisseurs équivalentes, comme le montre la figure 5.20-a. L'utilisation des constantes élastiques du Mo pur dans la détermination des contraintes des alliages par la méthode des $\sin^2\psi$ peut expliquer, en partie, la surestimation des valeurs *ex-situ*, en particulier pour les fortes teneurs en Si.

Nous avons également étudié l'influence de l'application d'une tension de polarisation (-90 et -150 V) sur le champ de déformation-contrainte dans un film de Mo déposé sur Si oxydé. Les résultats présentés sur la figure 5.19-a (en gris et noir) en superposition de celles d'un film de Mo élaboré en l'absence de tension de polarisation (en couleur). Nous observons une augmentation de la pente des droites avec la tension de polarisation appliquée au film, traduisant une augmentation des contraintes compressives lors de la croissance du film sous assistance avec des ions fortement énergétiques. Nous remarquons que lorsque le film est soumis à une tension de polarisation de -150 V, le paramètre de maille correspondant à $\sin^2\psi_0$ est légèrement

augmenté par rapport à a_0 , il est noté a_{def} sur la figure 5.19-a. L'expansion du paramètre de maille non contraint a_{def} relativement à a_0 atteste (Cf. Debelle *et al.*, 2004, 2005, 2007) de la présence de distorsions cristallines dans le film induites par la création de défauts en volume (de type interstitiel dans le cas $a_{def} > a_0$) et est associé à un champ de contrainte triaxial. L'effet de l'application d'une tension de polarisation (-90 V) a aussi été étudié lors de la croissance d'une solution solide $Mo_{0,84}Si_{0,16}$ sur c-Mo (Fig. 5.19-e). Les analyses *ex-situ* révèlent le développement de fortes contraintes en compression et un gonflement spectaculaire de la maille cristalline, conduisant à une valeur $a_{def} = 0,3162$ nm élevée, comparativement à la valeur de $a_0 = 0,3126$ nm déterminée pour la même composition de film en l'absence de tension de polarisation.

Cette expansion du paramètre « libre de contrainte » observée pour des conditions plus énergétiques, reflète la présence d'une forte contrainte hydrostatique, ce qui constitue la signature de défauts de nature interstitielle créés en volume, dans le cœur des grains. Ce résultat valide l'hypothèse émise à partir des études *in-situ* d'un second mécanisme de création de défauts.

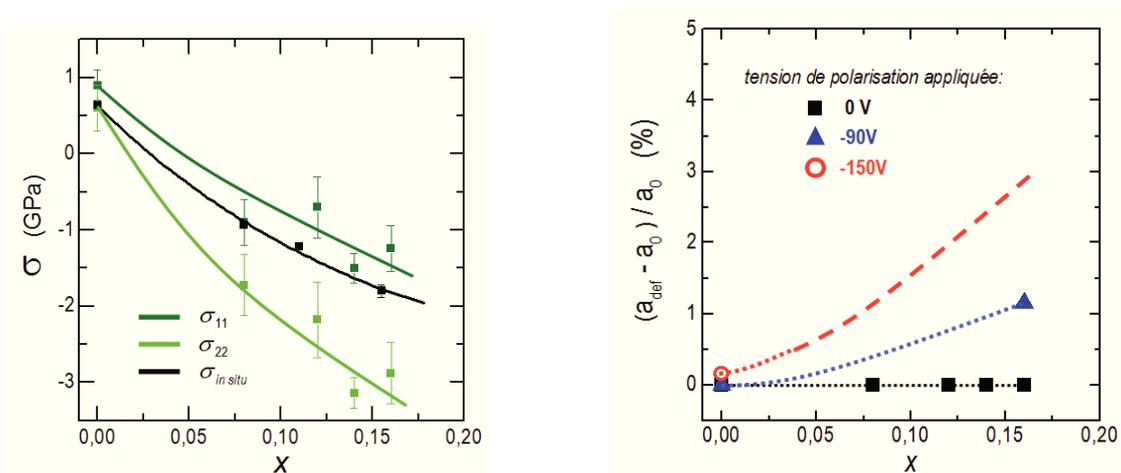


FIGURE 5.20 – a) Evolutions avec la teneur en Si des contraintes moyennes globales $\bar{\sigma}_{in situ}$ (points noirs) déduites des mesures *in-situ* de la courbure du substrat et des contraintes intrinsèques σ_{11} et σ_{22} (points verts) déterminées par la méthode des $\sin^2 \Psi$, respectivement dans les directions $[110]$ et $[002]$ du plan de croissance, à pression de travail fixée (0,24 Pa) et à vitesse de dépôt constante (0,116 à $\pm 0,003$ nm/s). b) Evolution avec la teneur en Si du facteur de dilatation $(a_{def}-a_0)/a_0$ obtenu à partir des analyses DRX de l'état de déformation-contrainte des solutions solides cristallines (la courbe pour $V_s = -150V$ est une courbe de tendance tracée par extrapolation à partir des différentes autres données).

Nous avons reporté sur la figure 5.20-b, la dilation du paramètre $(a_{def}-a_0)/a_0$ déduite des analyses DRX sur les différents films étudiés. Des études complémentaires seraient souhaitables pour compléter cette figure. Néanmoins, nous pouvons constater qu'en l'absence d'application d'une tension de polarisation (points noirs), les défauts ne sont pas détectés au cœur des grains, ils sont donc localisés dans les joints de grains donnant naissance à un champ de contraintes purement biaxial. Ce résultat s'accorde parfaitement avec le fait que la contrainte induite varie linéairement avec la densité de joints de grains (Cf. §5.4.1). Par contre, sous des conditions de dépôt plus énergétiques, et en particulier en appliquant une tension de polarisation (points verts et rouge), l'analyse DRX par la méthode des $\sin^2 \psi$ a révélé une expansion notable du paramètre de maille ; nous avons sondé un champ de déformation associé à un état de contrainte triaxial, révélant la présence d'une contrainte hydrostatique, et traduisant la création de défauts interstitiels dans le cœur des grains. En comparant les résultats du film de Mo à celui de l'alliage $Mo_{0,84}Si_{0,16}$ (Fig. 5.20-b), nous mettons en évidence également que

la création de défauts **en volume** se trouve davantage facilitée dans les films riches en Si. Une forte sensibilité des mécanismes de création de défauts aux propriétés physiques de l'alliage est donc à nouveau mise en évidence, ce qui suggère une diminution de l'énergie seuil de déplacement avec la réduction de l'énergie de cohésion du réseau cristallin et donc à l'approche de l'instabilité.

Ainsi le **couplage des mesures in-situ de la courbure du substrat** (qui renseignent sur l'évolution de la contrainte globale) **avec les analyses ex-situ de l'état de déformation-contrainte**, nous a permis de mettre en évidence l'**existence de deux mécanismes de création de défauts à l'origine du développement du régime stationnaire de compression** ; ces deux mécanismes sont induits par des **transferts balistiques d'énergie aux atomes de la proche surface du film**. Le **premier** mécanisme identifié est associé à l'**incorporation d'atomes en excès préférentiellement dans les joints de grains**, il se produit au-delà d'une énergie critique moyenne déposée par atome correspondant à la transition d'un état de tension des films à un état stationnaire de compression que nous noterons $\varepsilon_{crit(1)}$; le **second** mécanisme prend place **en volume**, il correspond à la **création de défauts de nature interstitielle dans le cœur des grains** et a été identifié par les analyses *ex-situ* de l'état de déformation-contrainte, pour des valeurs d'énergies moyennes déposées excédant une valeur critique $\varepsilon_{crit(2)} > \varepsilon_{crit(1)}$. Cette énergie $\varepsilon_{crit(2)}$ caractérise en quelque sorte l'énergie seuil de création de défauts en volume. Pour synthétiser l'ensemble des investigations menées et à la lumière de ces conclusions, nous proposons, dans une représentation énergie moyenne déposée – composition, un diagramme de phases établi à partir de l'ensemble des données obtenues pour différentes compositions des alliages (Fig. 5.21). Il se décompose en trois domaines distincts associés aux différents états de contrainte des films et séparés par les lignes $\varepsilon_{crit(1)}$ et $\varepsilon_{crit(2)}$; il traduit également de manière graphique l'influence des propriétés intrinsèques du réseau cristallin sur les mécanismes de création de défauts.

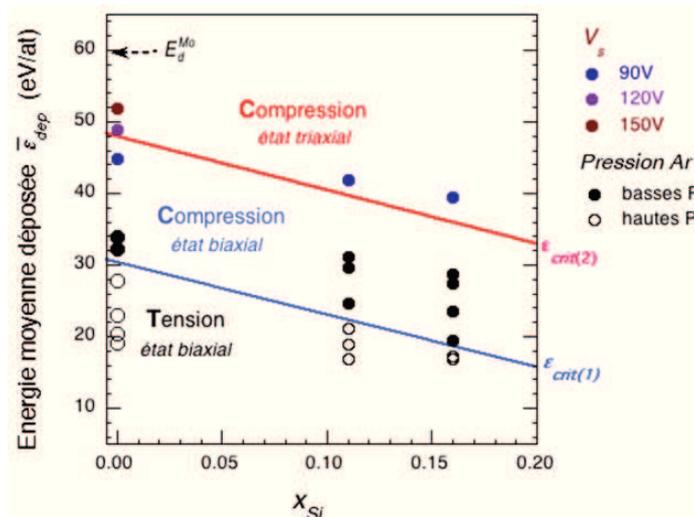


FIGURE 5.21 – Diagramme de phases caractérisant l'état de contrainte développé par le film selon l'énergie moyenne déposée par atome lors de la croissance des solutions solides cristallines $Mo_{1-x}Si_x$.

Notons cependant que la ligne $\varepsilon_{crit(2)}$ n'est ici qu'approximative ; des expériences complémentaires pour des alliages de différentes compositions et déposés avec différentes tensions de polarisation appliquées au substrat seraient nécessaires pour une meilleure définition de ce seuil en énergie.

5.4.3 Effets d'une irradiation aux ions sur la relaxation des contraintes

Nous avons suivi après irradiation aux ions l'évolution de l'état de déformation-contrainte de quelques films déposés sur *c*-Mo. Les expériences d'irradiation ont été réalisées dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment dans le chapitre 4. Les résultats présentés ici sur les figures 5.22-a, c et d concernent des irradiations effectuées avec des ions argon d'énergie 310 keV. Deux fluences ont été choisies, $1,3 \cdot 10^{14}$ et $1,0 \cdot 10^{15}$ ions/cm², correspondant à 0,2 et à 1,5 dpa. Les résultats présentés sur la figure 5.22-b concernent des irradiations effectuées à 290 keV aux fluences de $3,9 \cdot 10^{14}$ et $2,0 \cdot 10^{15}$ ions/cm², correspondant à 0,3 et à 1,5 dpa, respectivement. Une irradiation additionnelle à plus forte énergie, 350 keV, avec une fluence de 10^{15} ions/cm², correspondant à 1,8 dpa dans le film et à 1 dpa dans le substrat a enfin été réalisée sur cet échantillon.

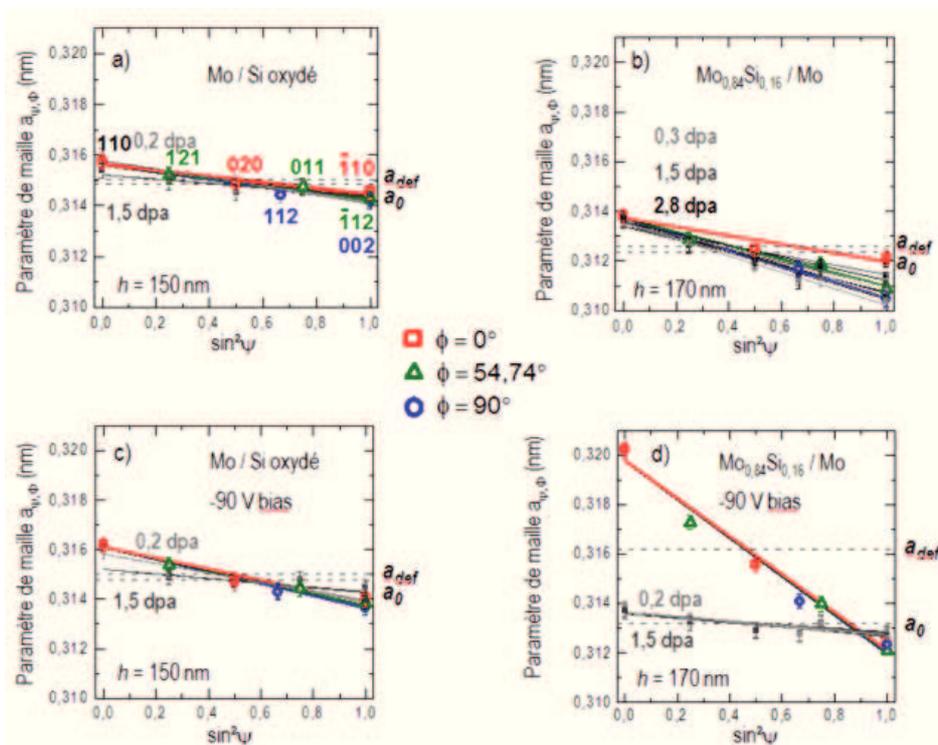


FIGURE 5.22 – Evolutions du paramètre de maille versus $\sin^2 \psi$ pour différentes doses d'irradiation : a) film de Mo déposé sur un substrat de Si oxydé, à une pression de travail fixée à 0,15 Pa ; b) alliage $\text{Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16}$ / *c*-Mo, à $P = 0,24$ Pa ; c) film de Mo / SiO_x , à $P = 0,11$ Pa et sous une tension de polarisation de -90V ; d) alliage $\text{Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16}$ / *c*-Mo, à $P = 0,11$ Pa et sous une tension de polarisation de -90V. Les réflexions (*hkl*) utilisées pour la mesure du paramètre sont indiquées sur la figure a. Les lignes solides tracées pour les trois directions en Φ (0° , $54,74^\circ$ et 90°) sont issues des meilleurs ajustements aux données expérimentales. La ligne horizontale en pointillés indique le paramètre de maille non contraint a_{def} issu de l'ajustement aux données expérimentales dans le cas de l'échantillon vierge et le paramètre libre de contrainte et de défaut a_0 dans le cas de l'échantillon irradié à plus forte dose.

Sur les échantillons préparés en l'absence de toute tension de polarisation sur le substrat (Fig. 5.22-a et b), la contrainte de compression évolue peu avec la dose utilisée dans la gamme comprise entre 0,2 et 1,0 dpa. Seule une irradiation à plus forte dose (1,5 dpa) conduit à une relaxation partielle de la contrainte, attestant d'une stabilité relativement grande des défauts incorporés au niveau des joints de grains. Ce comportement est très différent de celui observé dans des films de Mo pur élaborés par pulvérisation ionique avec des ions Ar incidents de 1,2 keV (Debelle *et al.*, 2004, 2007), pour lesquels une relaxation importante ($> 50\%$) était observée à très faible dose ($\sim 0,05$ dpa).

En revanche, une relaxation quasi-complète de la contrainte ($\sim 90\%$) est observée pour la solution solide $\text{Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16}$ déposée sur c-Mo avec une tension de polarisation (-90 V), pour une dose d'irradiation aussi faible que 0,2 dpa, corrélée à une réduction importante du paramètre de maille a_{def} de 0,3162 nm à 0,3132 nm. Ceci suggère que les **défauts de volume à l'origine de la forte expansion de la maille sont très instables**. L'intersection des droites a lieu dans ce cas précis autour d'une valeur de $\sin^2\psi$ proche de 0,9, soit très supérieure à la valeur attendue ($\sin^2\psi_0 \sim 0,47$) pour un film soumis à un état de contrainte biaxial. Ce comportement témoigne de la présence d'une contrainte de nature hydrostatique associée à la création de défauts de volume. Une telle évolution n'est pas observée sur un film de Mo, pourtant déposé avec une tension de polarisation identique (-90 V), **la relaxation des contraintes et par conséquent l'élimination des défauts piégés dans les joints de grains est plus lente, attestant de leur plus grande stabilité**.

L'étude de la relaxation de l'état de déformation-contrainte des films élaborés dans différentes conditions confirme bien la présence de deux champs de contraintes distincts associés à des défauts de volume et à des défauts localisés dans les régions plus désordonnées des joints de grains. Le comportement sous irradiation avec des ions de moyenne énergie (quelques 100 keV) met en évidence une forte différence de comportement de ces défauts, ils sont d'autant plus instables que leur énergie de formation est élevée. Ce résultat est à relier à un abaissement de leur énergie de migration.

Les mécanismes exacts de l'interaction ion – film contraint ne sont pas très bien connus. La relaxation des contraintes sous une irradiation aux ions implique nécessairement l'élimination des défauts ponctuels soit sur des puits de surface, soit leur agglomération sous forme d'amas.

5.5 Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre que la **croissance d'alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x < 0,19$) sur une sous-couche de Mo (110) est initiée en phase cristalline par une croissance en épitaxie**. L'évolution des contraintes dans les premiers stades de la croissance fait apparaître une contribution en tension, qui augmente avec la teneur en Si, et qui a été attribuée à la présence d'une contrainte de cohérence. **Après relaxation de la contrainte de cohérence, un régime stationnaire en compression est révélé dans ces alliages à petits grains**. L'étude de l'origine de fortes contraintes compressives dans ces films, non observées dans des films dont la taille latérale des grains (colonnes) est grande, était l'objectif central de ce chapitre.

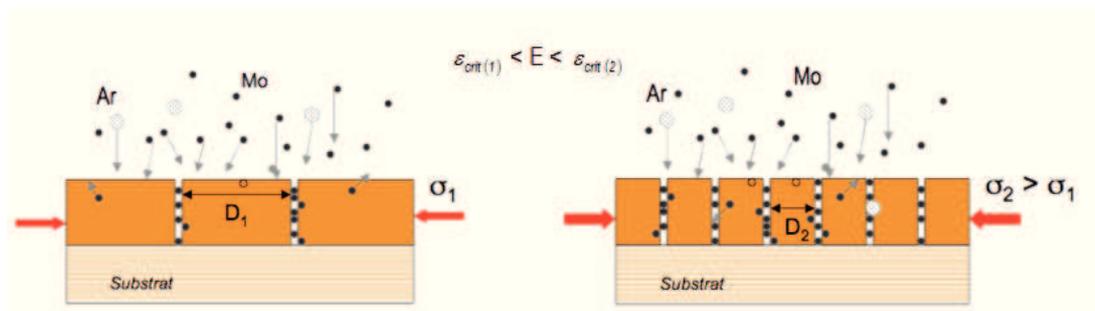
Une forte dépendance du signe et de l'amplitude de ce régime stationnaire de contrainte aux paramètres de dépôt (pression de travail, tension de polarisation du substrat, vitesse de dépôt) a pu être observée, et l'existence d'une pression critique correspondant à une transition tension - compression (T-C), à laquelle est associée une énergie moyenne des espèces pulvérisées $\mathcal{E}_{crit(1)}$, a été mise en évidence. Cette pression critique n'est pas reliée de manière simple à l'énergie déposée, elle augmente en effet avec la teneur en Si. L'amplitude de ce régime stationnaire est très sensible à une variation de la vitesse de dépôt pour des

pressions de travail proches de la pression critique ; une augmentation de vitesse ayant pour effet d'augmenter la compression. Ces observations suggèrent une compétition entre création et annihilation de défauts autour de la pression critique et par conséquent prouvent que le **développement des contraintes dans ces films de très basse mobilité atomique par pulvérisation en mode magnétron est bien associé à la création de défauts par un mécanisme balistique**. Les évolutions de la contrainte induite dans le film à conditions de dépôt fixées dépendent de sa composition, la contrainte étant d'autant plus forte que la teneur en Si est élevée, c'est-à-dire lorsque l'on approche l'instabilité de la phase cristalline. Nous avons cependant pu montrer que la **réponse des différents alliages à un transfert d'énergie balistique suit une loi de comportement universelle si l'on se réfère à un paramètre réduit** qui est le rapport de l'énergie moyenne déposée $\bar{\epsilon}_{dep}$ à l'énergie critique $\epsilon_{crit(1)}$. Ce paramètre s'avère être un **paramètre pertinent pour caractériser la tolérance du matériau à la création de défauts** par transfert d'énergie lors de la croissance d'un film mince.

Par un choix judicieux de la sous-couche, nous avons pu piloter la taille moyenne des grains dans une très large gamme (40 nm à 1 μ m). En couplant les mesures *in-situ* de la contrainte et une caractérisation très fine et *ex-situ* de l'état de déformation -contrainte à l'aide de la diffraction des RX, nous avons ainsi pu :

- mettre en évidence **un très fort effet de taille sur la génération d'une contrainte stationnaire en compression** ;
- identifier **deux mécanismes distincts de création de défauts** :

Le premier mécanisme se produit au-delà d'une énergie critique des espèces pulvérisées, $\epsilon_{crit(1)}$, il est à l'origine d'une **incorporation balistique d'atomes dans les joints de grains, la contrainte induite est fonction de l'énergie déposée et augmente linéairement avec la densité de joints de grains. Le champ de contrainte est purement biaxial**.

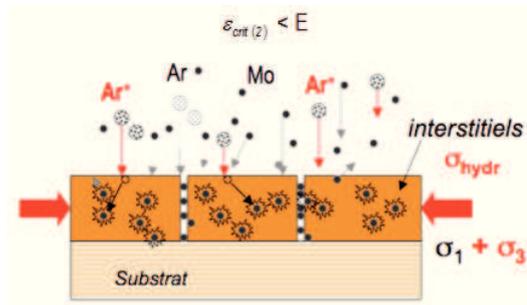


Représentation schématique du mécanisme d'incorporation d'atomes en excès dans les joints de grains et du champ de contrainte biaxial associé.

Le second mécanisme est effectif lorsque **l'énergie déposée à la surface du film devient supérieure à une certaine énergie seuil de déplacement**, $\epsilon_{crit(2)}$, donc pour des énergies transférées de quelques dizaines d'eV.

Il est associé à la **création de défauts en volume de type interstitiel** qui exercent dans la matrice une contrainte hydrostatique (σ_3), donnant ainsi naissance à un **champ de contrainte triaxial**; cette contribution apparaît indépendante de la densité de joints de grains. Comparativement aux défauts incorporés au niveau des

jointes de grains, **ces défauts créés dans le cœur des grains sont très instables, la contrainte induite** lors de la croissance **est relaxée sous irradiation aux ions à très faibles doses** ($\sim 0,2$ dpa).



Représentation schématique du mécanisme de création de défauts en volume, de type interstitiel.

L'étude des solutions solides sursaturées apporte ici un nouvel aperçu sur le processus d'« atomic peening », à savoir l'influence de la stabilité mécanique du réseau cristallin : le désordre chimique et topologique à l'approche de l'instabilité cristal-amorphe est favorable à la création de défauts et donc au développement de fortes contraintes de compression. L'ensemble de ces résultats révèle par ailleurs toute la complexité des processus de création et annihilation des défauts dans des systèmes métalliques de basse mobilité déposés par pulvérisation magnétron, c'est-à-dire dans une gamme d'énergie déposée typiquement comprise entre 5 et 200 eV. Si les espèces les plus énergétiques contribuent certainement à la création d'interstitiels en volume par un mécanisme d'« atomic peening », la majorité des atomes en excès se trouvent piégés dans les joints de grains, région où l'énergie seuil de déplacement ($\epsilon_{crit(1)}$) est plus faible qu'en volume ($\epsilon_{crit(2)}$). Notons que **dans le domaine en composition où les alliages formés sont amorphes**, on assiste également au **développement d'une contrainte en compression**, dont **l'amplitude est notablement plus basse** (~ 1 GPa), ce qui peut être associé à des **réarrangements atomiques locaux beaucoup plus aisés**. Une étude plus spécifique, portant sur l'origine du développement des contraintes en phase amorphe, est présentée dans le chapitre suivant.

Chapitre 6

Origine d'une contrainte compressive dans les films minces de silicium amorphe

6.1 Introduction

L'étude présentée dans ce chapitre est un prolongement des travaux antérieurs sur l'origine des contraintes dans des films amorphes : Moske et Samwer (1989) puis Mayr et Samwer (2001) s'étaient intéressés aux films d'alliages métalliques, puis Floro et *al* (2003) aux semi-conducteurs amorphes. Dans les chapitres précédents, nous avons noté la présence de contraintes de compression, relativement élevées, dans le silicium ainsi que dans les alliages métalliques amorphes lors de la croissance par pulvérisation magnétron. La mise en évidence de contraintes dans les films amorphes pouvait paraître surprenante, puisque ce phénomène semblait *a priori* être spécifique aux systèmes cristallins. La croissance d'un film amorphe impose en effet des conditions de très basse mobilité et l'on pensait que l'arrangement atomique, plus ou moins trempé, empêchait *a priori* tout effet de relaxation topologique post-croissance. Les travaux dans les amorphes métalliques ont montré que le développement de contraintes dans les amorphes est intimement lié à la microstructure, et particulièrement à la morphologie de surface observée (Geyer et *al.* 1998, Mayr et Samwer 2001), et ne constitue pas en soi une propriété des phases cristallines. Un autre aspect important de ces études est la distinction, parfois difficile, des amorphes par rapport à des couches nano-cristallines et de l'extension de la notion de joint de grains à l'ordre local dans les amorphes. De ce point de vue, la structure des verres métalliques et des amorphes semi-conducteurs, qui tendent à conserver leur coordinance, doit être qualitativement différenciée.

Dans le cas du dépôt de films amorphes, la problématique de la génération de contraintes durant le dépôt est considérablement simplifiée, puisqu'elle ne peut provenir de la propagation d'une déformation initiée par une croissance épitaxiale ou faisant suite à un changement de phase. D'autre part, les propriétés élastiques d'un amorphe sont isotropes, ce qui simplifie également l'expression des contraintes de surface. La génération d'une contrainte intrinsèque est par conséquent nécessairement induite localement et instantanément. Floro et *al.* observaient la formation d'une contrainte de compression, de l'ordre de 0,5 GPa, dans des films amorphes de germanium et de silicium (Fig. 6.1) et l'attribuaient à un effet de densification de surface lié à la contrainte de surface (*surface stress*).

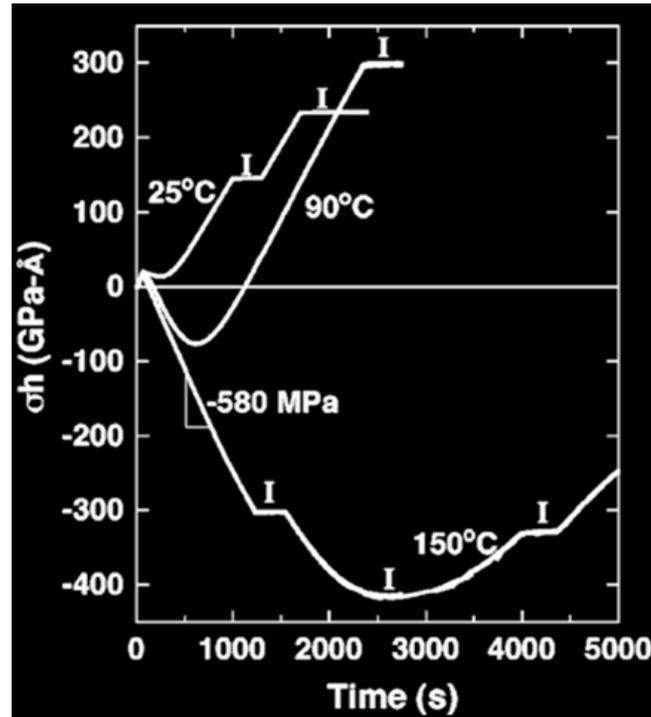


FIGURE 6.1 – Evolution de la force intrinsèque lors du dépôt de *a*-Si à différentes températures. Les interruptions de croissance (notées « I ») forment des plateaux. Après avoir adopté une contrainte compressive, le film bascule en tension aux plus fortes épaisseurs (Floro *et al.* 2003).

Nous avons observé d'une manière systématique la génération d'une forte contrainte de compression lors de la croissance par pulvérisation magnétron de films amorphes de silicium, ainsi que des alliages amorphes $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$. L'amplitude de cette contrainte est remarquablement stationnaire, c'est-à-dire indépendante de l'épaisseur, et elle atteint dans le silicium une valeur de 1,2 GPa, amplitude deux fois plus forte que celle reportée par Floro *et al.* pour des films *a*-Si obtenus par évaporation thermique. Ce sont ces différences constatées entre les films déposés par évaporation thermique et par pulvérisation magnétron qui ont motivé cette étude. Nos résultats soulèvent en effet la question du possible rôle des effets balistiques qui sont généralement invoqués dans le développement de contraintes en compression lors de la croissance par pulvérisation, et d'une modification éventuelle du mode de croissance liée à une plus grande mobilité de surface des adatoms. C'est ainsi qu'aux mesures de l'évolution de la contrainte en temps réel au cours de la croissance de films de silicium amorphe, nous avons associé des études complémentaires *ex-situ* par réflectivité X (XRR) et par AFM nous apportant des informations microstructurales et topologiques de volume et de surface.

A la suite de cette introduction, nous examinerons l'influence des conditions d'énergie durant la croissance, d'une part sur les caractéristiques microstructurales des amorphes déposés, et d'autre part sur l'établissement de la contrainte de compression dans les films *a*-Si déposés sur un substrat de Si oxydé. Dans la seconde partie de cette étude, nous nous pencherons sur le cas plus complexe de la croissance d'un film de Si amorphe (*a*-Si) sur une couche de molybdène cristalline. Cette étude sera ensuite élargie aux alliages métalliques amorphes, ce qui permettra de montrer la généralité de ces effets, attestant ainsi d'une contrainte compressive bien indépendante de la classe d'alliages amorphes et qui s'établit lorsque le film est continu, c'est-à-dire à la fin du régime de coalescence.

6.2 Influence des conditions d'énergie lors de la croissance des films amorphes sur Si oxydé

Les effets de dépôt d'énergie durant la croissance ont une importance capitale, aussi bien pour la microstructure des films que pour le développement de contraintes : c'est là l'objet du chapitre 1. Rappelons (Cf. Chap. 1, § 1.4) que lors du dépôt de silicium, l'énergie moyenne déposée par atome est relativement modeste, du fait notamment de l'absence d'Ar rétrodiffusés, et que l'énergie moyenne déposée diminue de $\sim 11,5 \text{ eV/at}$ à $\sim 6,5 \text{ eV/at}$ lorsque la pression de travail augmente de 0,11 Pa à 0,72 Pa. Ces valeurs sont légèrement inférieures à l'énergie seuil de déplacement, qui dans le silicium cristallin est généralement prise égale à $\sim 15 \text{ eV}$ (Roorda et al. 1991). Notons que cette valeur est toujours en discussion (des valeurs de $\sim 12 \text{ eV}$ à $> 20 \text{ eV}$ ont été proposées), surtout en liaison avec la structure amorphe ou cristalline et la densité de la phase considérée. Ainsi, un mécanisme d'endommagement sub-surface par les espèces déposées ne paraît pas favorisé, mais l'énergie moyenne ne doit pas masquer l'existence d'une distribution en énergie, qui signifie que certains atomes apportent une énergie très supérieure à la moyenne, et pouvant atteindre plusieurs dizaines d'eV (Cf. Fig. 1.6). Ainsi, on ne peut exclure *a priori* la formation de défauts dans le film durant la croissance : c'est pourquoi il paraît essentiel, lors de la croissance des films amorphes, et comme pour les études précédentes, de faire varier la pression de travail et la cinétique de dépôt, ainsi que d'étudier l'effet d'une assistance ionique en appliquant une tension de polarisation sur le substrat à basse pression.

6.2.1 Caractéristiques structurales des films amorphes : études *ex-situ*

Les grandeurs microstructurales accessibles pour des films minces amorphes sont essentiellement la densité des films et la rugosité associée à ces couches. Ces informations peuvent être obtenues grâce à la réflectivité des rayons X et à la microscopie à force atomique, alors que la diffraction des rayons X donne accès à la fonction de distribution radiale, soit à l'ordre à courte distance détectable dans la phase amorphe.

De même que de nombreuses phases cristallines de silicium ont été répertoriées, le silicium amorphe lui aussi adopte différentes formes. Il est généralement établi que la structure du *a*-Si pur obtenu par condensation de la phase vapeur préserve la valence tétraédrique existant dans la phase cristalline, plutôt que la coordination de type cubique centré de la phase liquide. Dès les études pionnières portant sur la structure du silicium amorphe, un modèle de petits amas, de tailles 10-15 Å a été proposé, la structure amorphe étant construite comme une imbrication de ces petits amas (Brodsky et al. 1970). Cette idée de surfaces de microstructures internes à l'amorphe, a été ensuite précisée (Chaudhari et al. 1972^a) pour arriver à une description de réseau aléatoire de petits amas (10-15 Å) présentant une diffraction cohérente. A cause de cette complexité du silicium amorphe, certaines propriétés fondamentales de la phase *a*-Si sont mal connues, comme en particulier sa densité. Des résultats de diffraction X ont montré une densité de la phase amorphe abaissée (jusqu'à $\sim 10\%$) par rapport à la phase cristalline (Moss et al. 1969), ce qui a été attribué à la forte proportion de vides inclus dans les films minces préparés par évaporation, puis des travaux basés sur la rétrodiffusion Rutherford (Brodsky et al. 1972) ont conclu à une phase plus dense (1%) que la phase cristalline. Plus récemment, des études expérimentales proposent une densité d'un *a*-Si, préparé par implantation ionique,

inférieure de $\sim 1,8\%$ à celle du cristal (Custer *et al.* 1994), tandis que du point de vue des simulations en dynamique moléculaire, la densité de *a*-Si peut se situer de part ou d'autre de la densité de la phase cristalline. Le comportement du Si amorphe sous pression hydrostatique a fait l'objet d'études expérimentales (Morishita, 2004) et de simulations numériques (Durandurdu et Drabold, 2001 ; Daisenberger *et al.*, 2007). La description actuelle distingue deux classes de phases *a*-Si : silicium amorphe de basse densité (LDA, *low density amorphous*) ou de haute densité (HDA). Une transition assez abrupte d'une densité de 2,3 à $\sim 2,6-2,9$ g/cm³, puis plus progressive, est observée à partir d'une pression de travail de 12-17 GPa avec un changement du nombre de coordination de 4 à 8 et un changement de caractère : de covalent à métallique. Par décompression ($P \rightarrow 0$), un amorphe HDA de densité intermédiaire pourrait *a priori* être stabilisé si l'on se réfère aux résultats des calculs atomistiques de Durandurdu et Drabold (2001).

La structure atomique d'un amorphe est décrite par sa fonction de distribution radiale, qui contient l'ensemble de l'information structurale du fait de la nature isotrope de l'amorphe. Il s'agit d'une transformée de Fourier du diagramme de diffraction des rayons X, ce qui suppose une étude expérimentale sur une plage extrêmement étendue. Dans la littérature, la fonction de distribution radiale de *a*-Si pur est mal connue, à cause de la difficulté à créer un amorphe de grande pureté, suffisamment épais et homogène pour la diffraction. La figure 6.2 donne un diagramme de diffraction de rayons X typique obtenu sur la phase *a*-Si : ce spectre ne permet évidemment pas d'extraire la fonction de distribution radiale (RDF), la gamme sondée en Q étant trop restreinte ; cette étude met toutefois en évidence deux pics $Q_1 = 20 \text{ nm}^{-1}$ et $Q_2 = 36 \text{ nm}^{-1}$ très proches des données de la littérature. Les positions de ces pics, un reflet des maxima du facteur de structure, sont très proches des données de la littérature. Citons en particulier les travaux de Roorda *et al.* (1991) ou Laaziri *et al.* (1999) par diffraction X sur des membranes *a*-Si obtenues par implantation (après un recuit thermique) ou ceux de Fortner et Lannin (1989) sur des films *a*-Si épais ($30 \mu\text{m}$) obtenus par pulvérisation RF et analysés par diffraction de neutrons. L'analyse menée par Laaziri *et al.* (1991) sur un très large domaine en Q (de 0 à 4 nm^{-1}) indiquait un nombre de coordination légèrement inférieur à 4 ($C_1 = 3,88$) et des distances premiers voisins, $R_1 = 0,235 \text{ nm}$, attribuant ainsi les déficits en densité reportés précédemment (Custer *et al.*, 1994) de *a*-Si relativement à *c*-Si à une sous-coordination intrinsèque.

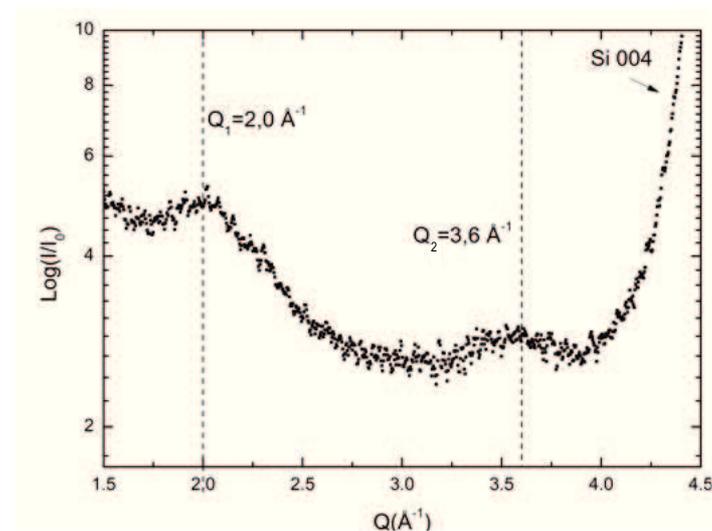


FIGURE 6.2 – Diffractogramme de rayons X obtenu sur une couche *a*-Si d'épaisseur 260 nm : les contributions notées Q_1 et Q_2 sont relatives à la diffraction du *a*-Si, tandis que le pic 004 ($Q = 4,6 \text{ Å}^{-1}$) du substrat de Si monocristallin est indiqué par la flèche.

La phase obtenue ici serait donc une phase de basse densité, ce que nous confirmerons plus précisément par les études de réflectivité X.

La topographie de surface des couches amorphes a été étudiée par microscopie à champ proche (AFM), en fonction de la pression de travail. L'observation des films était immédiate, dès la sortie de la chambre de dépôt magnétron. La rugosité des films amorphes déduite de ces images est faible, cependant elle évolue de façon significative en fonction de la pression de travail, les tailles caractéristiques apparaissant à la surface du film pouvant être associées à des îlots se formant lors du dépôt. Les valeurs de rugosité RMS déduites de ces images sont reportées dans le tableau 6.1. Qualitativement, on peut de plus remarquer que la structure de surface de l'échantillon correspondant à la pression de travail la plus élevée (0,72 Pa) est altérée (microstructure ouverte, présence de nano-vides).

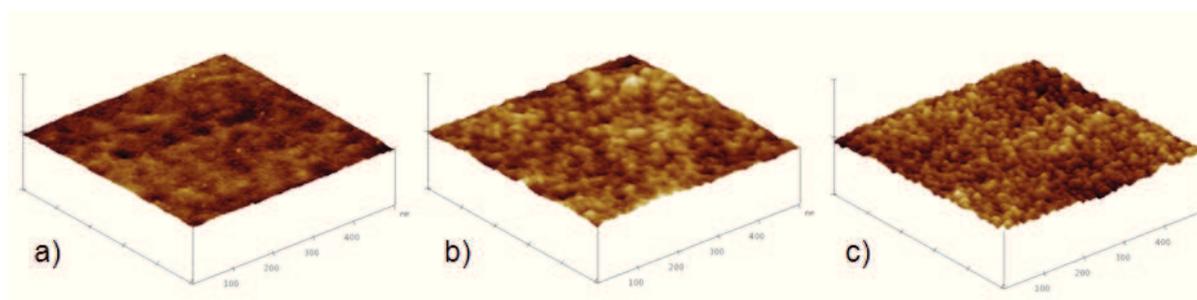


FIGURE 6.3 – Images obtenues par microscopie en champ proche (AFM) de la surface des films a-Si à différentes pressions de travail : a) 0,11 Pa ; b) 0,42 Pa ; c) 0,72 Pa. L'échelle verticale a une longueur totale de 15 nm.

TABLEAU 6.1 – Caractéristiques de la microstructure des couches de a-Si déposées à différentes pressions de travail, déduites des mesures en AFM et des simulations des spectres XRR. Les valeurs suivies d'un astérisque ont été fixées lors des simulations. Les barres d'erreurs données ici sont déterminées par la sensibilité de la simulation à chacun des paramètres.

AFM		Réflectivité des rayons X (XRR)				
Pression de travail (Pa)	rugosité RMS (nm)	rugosité RMS (nm)	densité (g.cm ⁻³)	épaisseur (nm)	vitesse de dépôt (nm.s ⁻¹)	oxyde de surface (nm)
Substrat Si oxydé	0,15					
Substrat Al ₂ O ₃ (après traitement aux ions)		0,45 ^{±0,05}	3,99*			
Film a-Si 0,11	0,22	0,1 ^{±0,1}	2,33*	55,9 ^{±0,1}	0,0714 ^{±0,0005}	2,6 ^{±0,1}
Film a-Si 0,25		0,1 ^{±0,1}	2,33*	49,9 ^{±0,1}	0,0639 ^{±0,0005}	2,5 ^{±0,1}
Film a-Si 0,42	0,31	0,1 ^{±0,1}	2,33*	42,2 ^{±0,1}	0,0546 ^{±0,0005}	2,6 ^{±0,1}
Film a-Si 0,72	0,42	0,2 ^{±0,1}	2,33*	34,9 ^{±0,1}	0,0455 ^{±0,0005}	2,4 ^{±0,1}

Les diagrammes de réflectivité X sur des couches a-Si obtenues à différentes pressions de dépôt, respectivement : 0,11 Pa ; 0,25 Pa ; 0,42 Pa et 0,72 Pa, sont présentés sur la figure 6.4.

Pour que la technique puisse être applicable, les couches ont été déposées sur un substrat de saphir (Al_2O_3), afin d'obtenir un contraste en densité suffisant entre la couche et le substrat sous-jacent. Les paramètres déduits des simulations ont également été reportés dans le tableau 6.1. Le bon accord obtenu entre simulations et spectres expérimentaux masque cependant une réelle difficulté : le **manque de sensibilité** de la simulation au paramètre de **rugosité des couches**. En effet, la rugosité du substrat a été déterminée préalablement ($0,45 \pm 0,05$ nm) : cette rugosité forte est attribuée à la procédure de nettoyage des substrats de saphir, qui inclut un décapage aux ions Ar (tension appliquée 90 V, durant 30s). Or, dans la procédure de simulation, cette rugosité de substrat élevée masque les évolutions de faible amplitude attendues pour la couche *a*-Si, ce qui explique pourquoi il faut atteindre la pression la plus élevée pour un début d'évolution de la rugosité mesurée par XRR, en contradiction avec les résultats d'AFM. Pour l'ensemble des simulations, la densité de la couche de silicium amorphe (valeurs distribuées de 2,33 à 2,38 g/cm³) ne s'éloigne significativement pas (si l'on prend en compte l'incertitude estimée à 1,7% sur la mesure, Cf. § 8.3, soit 0,04 g/cm³) de la valeur de densité du Si massif (2,33 g/cm³). Pour une étude comparative des rugosités, il nous a donc paru préférable de **fixer cette valeur de densité**. L'étude en réflectivité des rayons X confirme qu'il s'agit d'un amorphe de type LDA de densité comparable à celle du *c*-Si, sensiblement plus dense cependant qu'un *a*-Si préparé par implantation. Enfin, la présence d'une couche oxydée de surface d'épaisseur reproductible, et épousant la rugosité de la couche de *a*-Si est démontrée : bien que les mesures aient été faites rapidement après la sortie du bâti de pulvérisation, il n'est guère surprenant qu'une réaction de l'amorphe avec l'air ambiant soit mise en évidence.

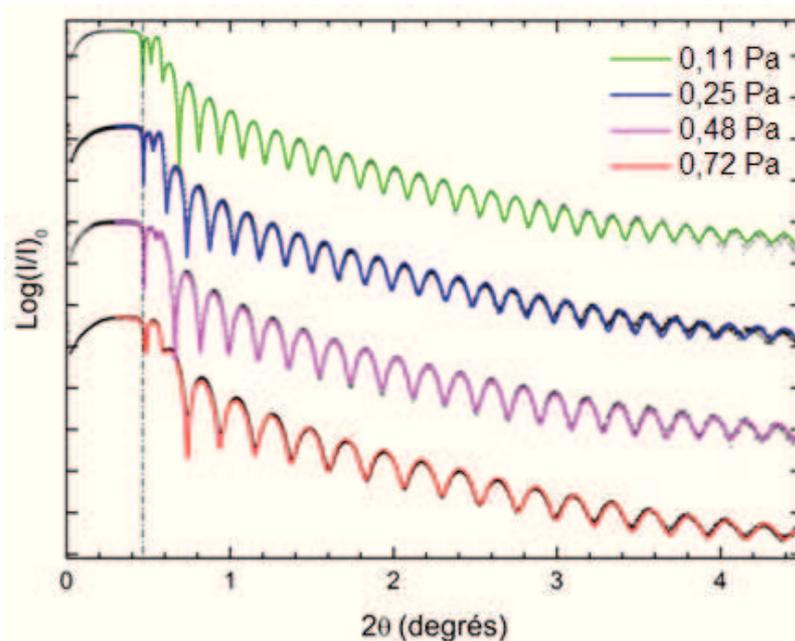


FIGURE 6.4 – Diagrammes de réflectivité des rayons X obtenus pour des couches *a*-Si déposées à différentes pressions de travail, à durée de dépôt constante (820s). L'intervalle entre pics de Kiessig est inversement proportionnel à l'épaisseur totale du film, et évolue sensiblement. La droite en pointillé indique l'angle critique (pris ici à $I_0/2$), aucune évolution de la densité des couches *a*-Si n'est visible.

Enfin, le résultat marquant de cette étude en réflectivité des rayons X est la forte évolution de l'épaisseur déposée, et en conséquence de la vitesse de dépôt du silicium, en fonction de la pression de travail. La figure 6.5 démontre la corrélation entre l'évolution de cette vitesse de dépôt mesurée, et celle de l'énergie moyenne déposée par atome (la courbe donnant l'énergie déposée est reprise de l'étude reportée dans le chapitre 1, §1.4.2, Fig. 1.9). En effet, aux plus fortes pressions de travail, l'énergie des atomes est si faible que

la probabilité d'atteindre le substrat pour s'y adsorber diminue, une seule collision peut suffire à défléchir suffisamment la trajectoire initiale des atomes de Si de faible énergie hors de l'angle solide offert par le substrat. L'influence d'une tension de polarisation (négative) imposée au substrat sur la vitesse de dépôt du Si est donnée en figure 6.5-b : une tension de polarisation élevée diminue la vitesse de dépôt. Ce résultat est plutôt à rapprocher d'un phénomène de re-pulvérisation des atomes de Si de surface, en effet, plusieurs auteurs mentionnent la création de défauts, voire la pulvérisation de couches de *a*-Si pour une énergie apportée dépassant 20 eV (Caturla et al., 1995).

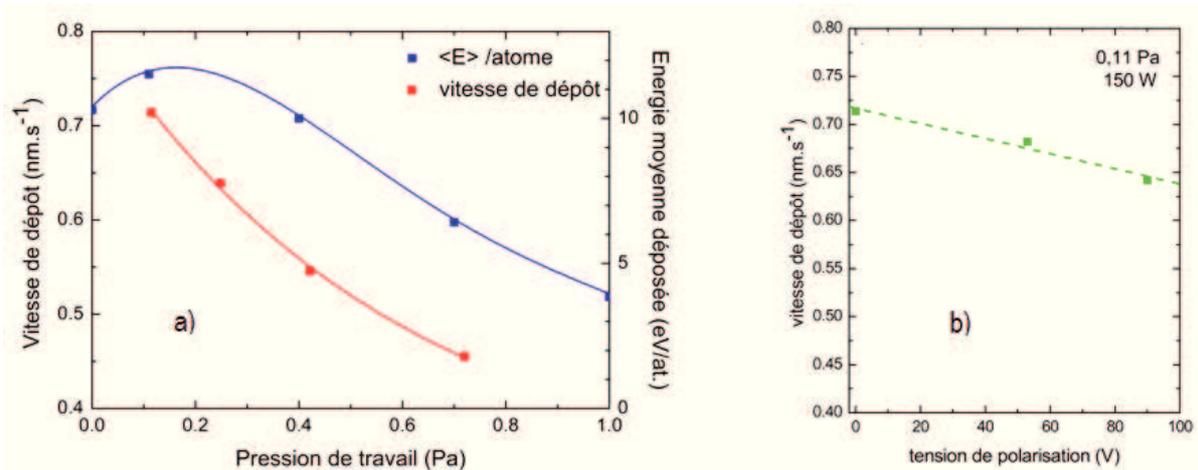


FIGURE 6.5 – a) Corrélation entre l'énergie moyenne déposée par atome arrivant au substrat lors du dépôt et la vitesse de croissance du film, en fonction de la pression de travail ; b) La vitesse de croissance décroît en fonction de la tension de polarisation appliquée au substrat.

6.2.2 Développement de la contrainte *in-situ*

La contrainte dans les films *a*-Si a été suivie, pour différentes pressions de travail, lors du dépôt sur un substrat de silicium oxydé ; la figure 6.6 regroupe les observations *in-situ*.

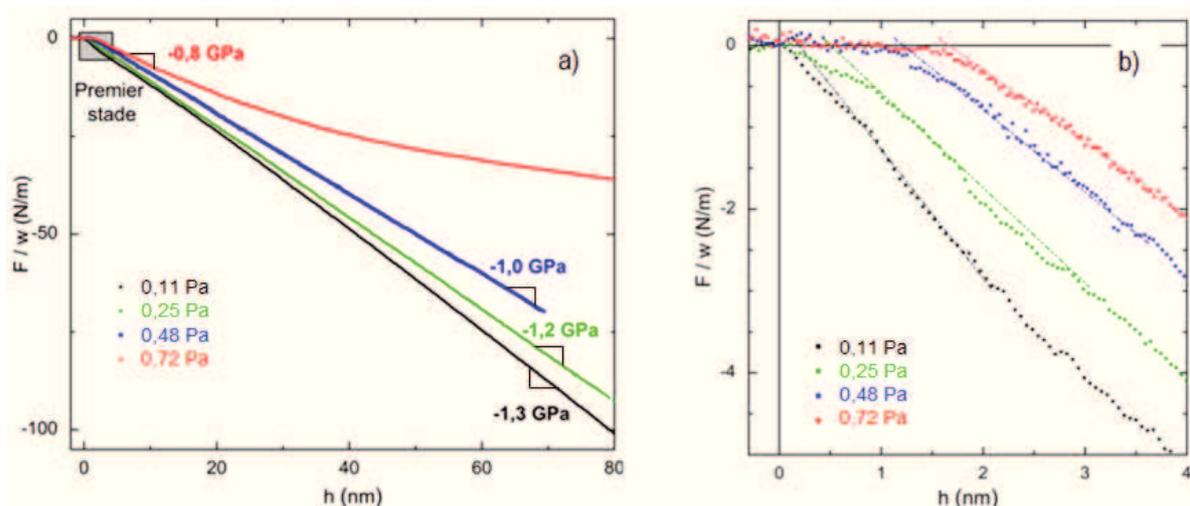


FIGURE 6.6 – a) Evolution de la force intrinsèque par unité de longueur lors de la croissance de films *a*-Si sur Si oxydé, à différentes pressions de travail. b) Zoom sur le premier stade (zone grisée en a) : la force mesurée est nulle jusqu'à une épaisseur critique h_0 extrapolée à partir de l'intersection de sa tangente à l'origine et de sa valeur asymptotique aux fortes épaisseurs ; épaisseur critique h_0 très dépendante de la pression de travail. Les valeurs numériques des épaisseurs critiques h_0 sont données dans le tableau 6.2.

Pour l'ensemble des différentes pressions de travail, l'évolution fait apparaître deux stades : un stade initial, à contrainte nulle, et dont la durée dépend de la pression de travail, fait place, au-delà d'une épaisseur critique h_0 au développement d'une forte contrainte, stationnaire, en compression. Il est évident que la contrainte en compression durant le stade II diminue lorsque la pression de travail augmente, et dans le cas extrême $P = 0,72$ Pa, l'affaiblissement de la contrainte instantanée ne fait pas de doute, indiquant soit une relaxation de la couche formée, soit le développement d'une composante en tension.

L'existence d'un premier stade à contrainte nulle apparaît liée à la formation de petits amas lors du dépôt de ce système à basse mobilité : ces amas ne sont pas rigidement attachés au substrat, et les atomes, dans une configuration amorphe, peuvent adopter une distribution d'équilibre de distances interatomiques sans que cela ne génère de contrainte. Notons ici une différence par rapport de l'étude de Floro *et al.* (2003), qui observaient un effet de tension dans le stade initial : cela semble être une conséquence de la différence de substrat utilisé, voire des techniques de dépôt employées.

La contrainte en compression se développe au-dessus d'une épaisseur critique h_0 , que nous attribuons à une épaisseur de coalescence des amas. Nous avons examiné les origines possibles de cette contrainte compressive. Une première hypothèse serait de relier la contrainte à la présence d'impuretés dans la couche a-Si : la présence d'hydrogène dans les couches déposées étant une source de contraintes dont l'évolution reste complexe. Cependant, des dosages préliminaires, effectués par analyse des reculs élastiques (ERD) à l'IPN de Lyon (coll. N. Moncoffre) sur les films minces a-Si étudiés ici, nous ont permis de démontrer que la proportion d'hydrogène est de l'ordre de 1-2% ; une quantité suffisamment faible pour éliminer l'hydrogène résiduel comme source de contrainte (Windischmann *et al.*, 1986). Il s'agirait alors soit d'un effet lié à la contrainte de surface du film a-Si, soit d'un effet de contraintes de croissance, puisque les considérations énergétiques ne nous ont pas permis *a priori* d'éliminer un effet d'apport d'énergie par les espèces déposées : une densification *en volume* du film pourrait entraîner le développement de cette forte contrainte en compression. Dans ces conditions, l'étude de l'effet cinétique durant le dépôt, ainsi que de l'effet de l'apport d'énergie par imposition d'une tension de polarisation, deviennent déterminants. Les résultats regroupés dans la figure 6.7-a nous indiquent d'une part, que même lorsque la vitesse de dépôt est multipliée par un facteur proche de 3, l'incidence sur le niveau de la contrainte de compression est nulle ; et d'autre part, lorsqu'une tension de polarisation de -90 V est appliquée au substrat, le niveau de contrainte n'est également pas affecté, dans la limite des incertitudes de la mesure (Fig 6.7-b).

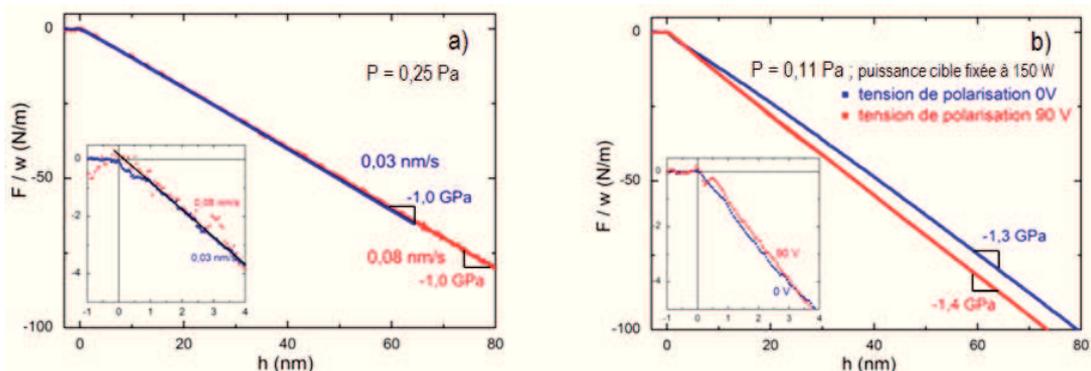


FIGURE 6.7 – Evolution de la force intrinsèque par unité de longueur lors de la croissance de films a-Si sur Si oxydé à pression de travail fixée : a) pour différentes vitesses de dépôt (0,08 nm/s correspond à une puissance appliquée de 200 W sur la cible de Si ; 0,03 nm/s à 80 W) ; b) pour différentes valeurs de tension de polarisation appliquées au substrat à basse pression (puissance appliquée 150 W ; la vitesse de dépôt a été corrigée, Cf. Fig. 6.5-b). Pour chaque figure, un agrandissement du stade initial est donné en insert.

Si on ajoute à ces résultats le fait que la contrainte intrinsèque mesurée dans le film n'évolue pas en cas d'interruption de croissance, l'ensemble des observations nous conduit à éliminer les contraintes de croissance, par un mécanisme de transfert balistique d'énergie des espèces incidentes au volume de la couche déposée, comme origine possible du régime compressif stationnaire (stade II).

Ainsi, de manière analogue aux observations de Floro *et al.* dans le cas de semi-conducteurs amorphes déposés par évaporation thermique, **seule l'action locale et instantanée des contraintes de surface** peut justifier du développement de la contrainte en compression observée. Floro *et al.* interprétaient l'établissement d'une contrainte en compression lors de la croissance de films semi-conducteurs en se référant à l'effet de densification de surface lié à la contrainte de surface. Cette densification résulte d'une augmentation de la densité électronique locale des atomes de Si en surface, ce qui est un moteur important de minimisation de l'énergie. L'arrivée d'adatoms supplémentaires va poursuivre cet **effet de densification sur une nouvelle petite couche incrémentale de surface**. En raison du caractère de faible mobilité associé à la croissance de films amorphes, ce mécanisme se reproduit à l'identique en fonction de l'épaisseur, **sans relaxation de la couche enterrée**. Ce processus incrémental donne ainsi naissance à une contrainte biaxiale **stationnaire en compression**. Il s'agit bien de la transformation d'un effet de surface répondant aux lois d'équilibre en une déformation et contrainte en volume, appelée par Gil *et al.* (2002), contrainte de transformation. De façon quantitative, Floro *et al.* (2003) estimaient que la limite maximale de la contrainte compressive induite dans le plan du film, s'exprime en fonction de la contrainte de surface f et de la portée de son action h_{surf} selon :

$$\sigma_{stat} = -\frac{f}{h_{surf}} \quad (6.1)$$

où h_{surf} a une extension sur 1 à 3 plans atomiques.

Cependant nous avons précédemment envisagé et corrélé ce stade initial de contrainte nulle, dont la longueur est fortement dépendante de la pression, à la formation de petits amas, et nous avons estimé que l'épaisseur de coalescence serait fonction de leur taille. Nous avons alors été tentés d'invoquer un mécanisme lié également au *surface stress* mais faisant intervenir la courbure des surfaces, c'est à dire l'effet de capillarité qui dans les fluides conduit à la suppression de Laplace. Ce mécanisme fait appel à une **croissance initiale de la couche amorphe sous forme de petits amas** de taille caractéristique (par exemple de forme hémisphérique) ; notons que ce point n'est pas sans rappeler les amas évoqués lors de l'analyse structurale, de taille caractéristique de l'ordre du nm, donnant lieu à une diffraction cohérente (Cf. ; § 6.2.1). Les distances interatomiques à l'intérieur de ces amas étant abaissées, l'action de la contrainte de surface sur les amas amorphes se traduit de manière similaire au modèle introduit initialement par Abermann *et al.* (1978), puis développé par Cammarata *et al.* (2000) pour les films cristallins (Cf. Chap. 2, § 2.2.3). En supposant que la densité de l'amas est figée à partir d'une certaine épaisseur critique $h_0 \sim R_0$, où R_0 est le rayon des amas assimilés à des hémisphères, la contrainte induite n'est pas le résultat de la propagation d'une déformation comme dans le modèle de Cammarata, mais d'une transformation d'un effet de surface (et d'équilibre) en une contrainte de volume lors du recouvrement par une nouvelle couche d'amas. L'absence d'expansion en phase amorphe à $h > h_0$ va se traduire par une contrainte qui s'écrit :

$$\sigma_{stat} = f \left(\frac{1}{h} - \frac{1}{h_0} \right) \quad \text{si } h > h_0 \quad (6.2)$$

Ce résultat étant d'ailleurs valable dans le cas de petits amas initiaux de forme hémisphérique ou cylindrique. Notons qu'aucune contribution d'un terme lié à la contrainte d'interface n'apparaît ici, puisqu'en régime stationnaire la croissance d'un agrégat *a*-Si prend place sur du Si amorphe.

Les deux interprétations se rejoignent, dans le dernier cas la taille caractéristique des amas a une importance déterminante sur le niveau de contrainte, alors que dans le modèle de Floro *et al.* l'épaisseur de la couche de surface, grandeur plus intrinsèque au matériau est la grandeur pertinente.

Le niveau de contrainte change avec la pression de travail ; ce point est à relier à l'évolution de la rugosité observée par microscopie en champ proche. En effet, la diffusivité de surface des atomes change en fonction de la pression, ce qui entraîne une évolution de la morphologie de surface, et parallèlement le changement de l'épaisseur critique de coalescence. Puis, à l'instar du mécanisme lacunaire invoqué par Floro *et al.*, il semble raisonnable d'attribuer le fléchissement de la contrainte de compression observé aux plus fortes pressions de travail ($P=0,72$ Pa) au développement d'une composante en tension associée à la formation de lacunes ou de nanovides lors de la croissance des films. Rappelons en effet que l'observation AFM indiquait que la couche déposée à $0,72$ Pa adoptait une morphologie de surface et une microstructure plus ouvertes.

Le tableau 6.2. indique les contraintes maximales σ_{stat} mesurées dans le stade II. L'épaisseur critique intervenant dans l'équation (6.2) a été assimilée à l'épaisseur initiale requise pour que s'établisse cette contrainte. Nous l'avons estimé graphiquement par extrapolation des courbes de force à force nulle (Cf. Fig. 6.6-b). Par référence à l'équation (6.2), et aussi bien à l'équation (6.1), les valeurs observées $|\sigma_{stat}|$ sont représentées sur la figure 6.8 en fonction de l'inverse de h_0 .

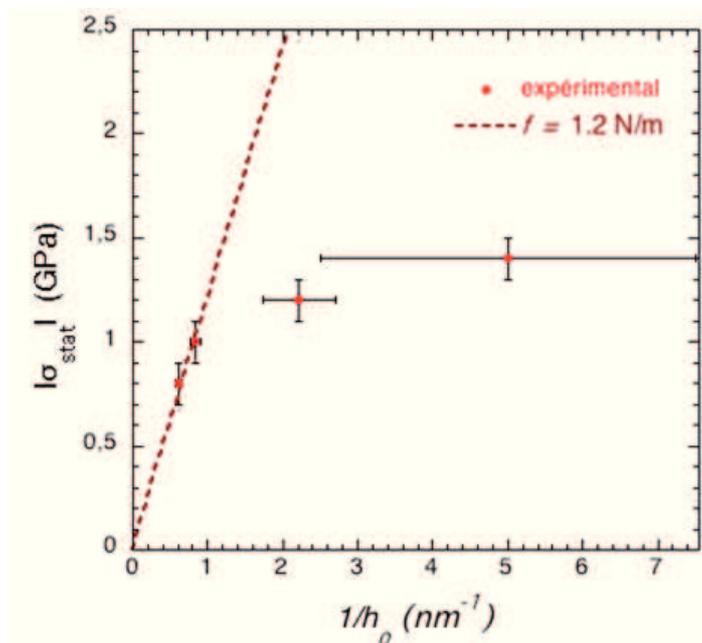


FIGURE 6.8 – Evolution de l'amplitude de la contrainte compressive observée en régime stationnaire, $|\sigma_{stat}|$, en fonction de $1/h_0$ pour des films *a*-Si déposés à différentes pressions de travail (Cf. Tab. 6.2).

Qualitativement, on observe bien une augmentation de $|\sigma_{stat}|$ avec $1/h_0$, l'évolution s'accorde avec une loi linéaire tant que l'épaisseur de coalescence est supérieure à $\sim 3-4$ plans atomiques, c'est-à-dire pour $1/h_0 < 1 \text{ nm}^{-1}$. L'ajustement à l'équation (6.1) fournit une valeur de la contrainte de surface $f = 1,2 \text{ N.m}^{-1}$ tout à fait compatible avec la valeur calculée $f = 1,5 \pm 1,2 \text{ N.m}^{-1}$ par Hara et al. (2005) pour du Si amorphe. Pour $h_0 < 1 \text{ nm}$, ce qui correspond au régime plus énergétique du dépôt (basse pression), un fort décrochement est observé relativement à cette droite, le modèle semble mal adapté. La croissance est davantage bidimensionnelle, et une relaxation partielle de la contraction de surface, facilitée par l'énergie des adatoms lors du recouvrement, n'est pas exclue.

TABLEAU 6.2 – Epaisseurs critiques de coalescence h_0 des couches *a*-Si déposées sur Si oxydé pour différentes pressions de travail et valeurs de la contrainte stationnaire σ_{stat} déduites des mesures de courbure.

Pression de travail (Pa)	0,11	0,25	0,48	0,72
Epaisseur de coalescence h_0 (nm)	0,2	0,5	1,2	1,65
Contrainte mesurée σ_{stat} (GPa)	-1,3	-1,2	-1,0	-0,8

En conclusion, **la contrainte en compression**, ainsi que son évolution avec la pression de travail est **qualitativement bien expliquée par le mécanisme incrémental lié à des effets de la contrainte de surface**, associant une **densification locale** de surface, puis le gel de cette déformation-contrainte lors de la coalescence. **L'influence de la rugosité de surface est clairement mise en évidence**; et peut être interprétée soit en terme d'une augmentation de la surface développée, soit d'une variation de la taille des agrégats amorphes. L'application de ce modèle indique ainsi que la croissance de couches amorphes par pulvérisation magnétron donnera toujours lieu à des contraintes en compression, mais dont l'amplitude sera modulée par la rugosité, ou la morphologie de surface du dépôt. La contrainte de surface f déduite de l'analyse des films plus rugueux ($1,2 \text{ N.m}^{-1}$) est plausible mais l'application à de très petits amas ou à une croissance de type 2D, semble plus difficile à interpréter.

6.3 Croissance de films de Si amorphe sur Mo cristallin

Dans la section précédente, nous avons déterminé l'origine des contraintes en compression associées à la croissance de films *a*-Si. Le point faible de cette analyse réside cependant dans la détermination de h_0 ou h_{surf} au cours du stade initial de la croissance, qui ne reflète pas la taille intrinsèque en régime stationnaire. Il est alors intéressant d'analyser la croissance d'un film amorphe sur un substrat cristallin : c'est pourquoi nous nous intéressons dans la suite à la croissance de films *a*-Si sur une couche cristalline de Mo(110) d'épaisseur 15 nm.

L'allure de la courbe de force intrinsèque lors d'un tel dépôt est donnée sur la figure 6.9 dans le cas d'une pression de travail de 0,11 Pa. En comparaison avec le cas précédent, le stade initial de développement

d'une contrainte nulle est à présent remplacé par un premier stade (I) caractérisé par une variation rapide de la force en compression ; le second stade (II) correspond comme précédemment à un régime stationnaire en compression dont l'amplitude est maintenue constante sur de fortes épaisseurs.

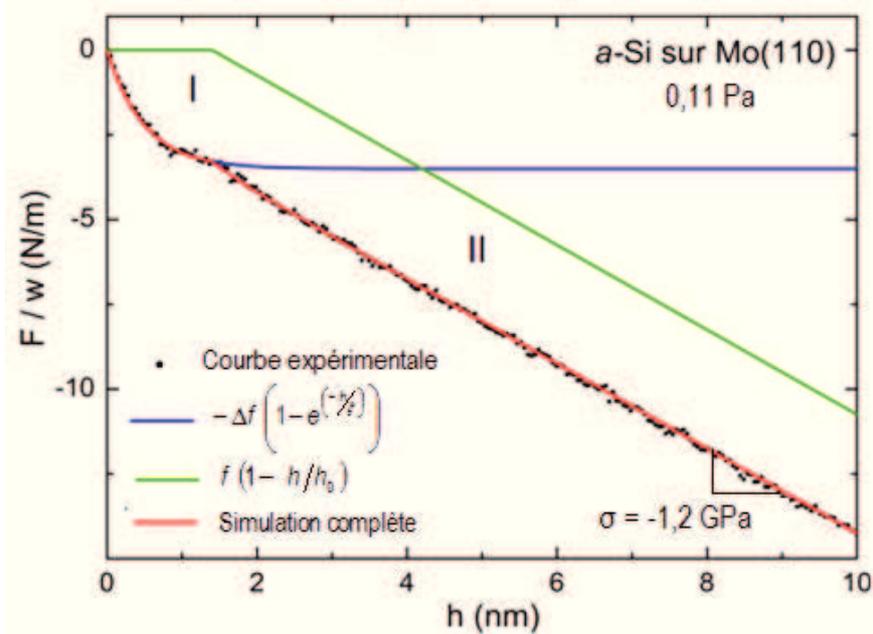


FIGURE 6.9 – Décomposition de la force intrinsèque F/w lors de la croissance d'un film a -Si sur une couche cristalline de Mo, à une pression de travail de 0,11 Pa : la première contribution (courbe bleue) correspond au saut de contrainte de surface Δf dans le cas d'une couche d'épaisseur finie ; la seconde (courbe verte) est la contrainte incrémentale dont l'origine est la somme des contraintes de surface et d'interface notée f . La courbe expérimentale est en points noirs, et la courbe simulée, somme des deux contributions, est en rouge. Le meilleur ajustement correspond aux valeurs : $\Delta f = -3,5 \pm 0,2 \text{ N/m}$, $\zeta = 0,5 \pm 0,1 \text{ nm}$, $f = 1,8 \pm 0,1 \text{ N/m}$, $h_0 = 1,4 \pm 0,1 \text{ nm}$.

Durant le stade I, la variation rapide de la force est associée à la différence des contraintes de surface (« saut de surface stress », Δf) entre la couche de a -Si et la couche sous-jacente c -Mo. Dans le cas le plus général, rappelons que le saut de surface stress Δf , grandeur d'excès de surface et d'interface, s'écrit :

$$\Delta f = f_A - f_B + f_{AB} \quad (6.3)$$

où le terme f_A (resp. f_B) est la contrainte de surface de l'élément A (resp. B) et le terme f_{AB} est la contrainte d'interface. Cependant, lorsque l'on considère un cristal de taille finie, l'écriture de l'énergie de surface doit prendre en compte les interactions de plan à plan, ce qui donne lieu à l'introduction d'une longueur d'écran ζ phénoménologique, mais représentative de la physique de l'interaction (Müller et Thomas, 2000) :

$$f_i = f_i^\infty \left(1 - e^{-n_i/\zeta}\right) \quad (6.4)$$

avec f_i^∞ la contrainte de surface pour le cristal i semi-infini, et n_i le nombre de plans de l'espèce i .

En conséquence, les effets de surface stress contribuent à l'évolution de la force F/w jusqu'à ce qu'une nouvelle surface et une nouvelle interface soient établies, et la force par unité de longueur pourra être modélisée par :

$$\left(\frac{F}{w}\right)_{a-Si/Mo} = \Delta f \left(1 - e^{-h/\zeta}\right) \quad (6.5)$$

Durant le stade II, la contrainte compressive stationnaire est liée, comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, au gel des positions atomiques dans la couche d'amorphe lors de la coalescence des petits amas. La genèse de cette contrainte est liée à la contrainte de surface.

Nous étudions la force intrinsèque, en fonction de l'épaisseur h déposée ; et comme en section 6.2, on peut inférer que la contribution de cette contrainte est nulle en-dessous de l'épaisseur critique h_0 , que nous appellerons épaisseur de coalescence. L'ensemble cette description conduit alors à une loi du type :

$$\left(\frac{F}{W}\right)_{a-Si/Mo} = \begin{cases} 0 & \text{si } h < h_0 \\ f \left(1 - \frac{h}{h_0}\right) & \text{si } h > h_0 \end{cases} \quad (6.6)$$

La figure 6.9 présente une analyse de la force par unité de longueur à l'aide des expressions analytiques établies ci-dessus. Dans ces expressions, les grandeurs ζ et h_0 sont évidemment inconnues mais caractéristiques de l'interface étudiée. Cependant, la mauvaise connaissance quantitative des termes d'énergie et de contrainte de surface et d'interface (grande dispersion des valeurs expérimentales et même des valeurs calculées) nous ont conduits à ajuster également ces grandeurs pour reproduire l'allure de la courbe de force expérimentale. Notons que les barres d'incertitude données sur les grandeurs ajustées sont importantes parce que les différents paramètres ne sont pas indépendants.

Revenons sur le stade I, on remarque en premier lieu que le saut de surface stress Δf est négatif. En se référant au tableau 4.7, la valeur attendue est $f_{Si} - f_{Mo} \approx -2,7 J.m^{-2}$, mais la contribution interfaciale est inconnue. Dans ces conditions, la valeur de Δf obtenue par ajustement est acceptable. La longueur d'écran $\zeta = 0,5 nm$ est supérieure à la valeur (0,28 nm) décrivant les résultats expérimentaux de Floro et *al.* lors de la croissance en épitaxie de Ge sur Si(001) (Müller et Thomas, 2000) : Cette différence peut être due à des rugosités de surfaces différentes, puisque nous comparons ici la croissance de films par pulvérisation magnétron et par évaporation thermique.

Résumons, qualitativement tout d'abord, la bonne qualité de l'ajustement en figure 6.9 appuie l'hypothèse que la contrainte de compression dans le stade II n'existe que pour des épaisseurs supérieures à h_0 . La contrainte induite dans le film *a*-Si est de même valeur que celle mesurée sur Si oxydé, ce qui renforce l'idée qu'il s'agit bien d'une contrainte intrinsèque à la croissance et de valeur fixée par les conditions de dépôt. La valeur, $h_0 = 1,4 nm$, déduite de l'analyse est en revanche considérablement plus grande que celle obtenue sur Si oxydé (0,2 nm) à même pression de travail. Une analyse stricte par le modèle décrit précédemment conduit en effet à une valeur de f grande, 1,8 N/m. La détermination de h_0 comme épaisseur de coalescence à partir des premiers stades de croissance est tout à fait critiquable. L'estimation est clairement dépendante des conditions initiales et donc des réactions interfaciales, il n'y a pas nécessairement une réplique des tailles ou de la rugosité à plus forte épaisseur. Nous sentons ici toutes les limites de notre analyse sur le plan quantitatif.

6.4 Généralisation aux films amorphes déposés par pulvérisation magnétron : cas des amorphes métalliques

L'étude développée dans le chapitre 5 nous a amenés à considérer le cas de solutions solides $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x > 0,19$) amorphes déposées sur $c\text{-Mo}$ (110) (Cf. Fig. 5.2-a), pour lesquelles l'allure de la contrainte au cours de la croissance (Cf. Fig. 5.1-b) avait été peu discutée. Or, les différents termes contribuant à la contrainte dans le cas du dépôt de films $a\text{-Si}$ ont à présent été identifiés et expliqués : à la lumière de ces analyses, il apparaît que la contrainte développée dans les alliages amorphes obéit aux mêmes types de lois, même dans le domaine des amorphes métalliques (Fig 6.10).

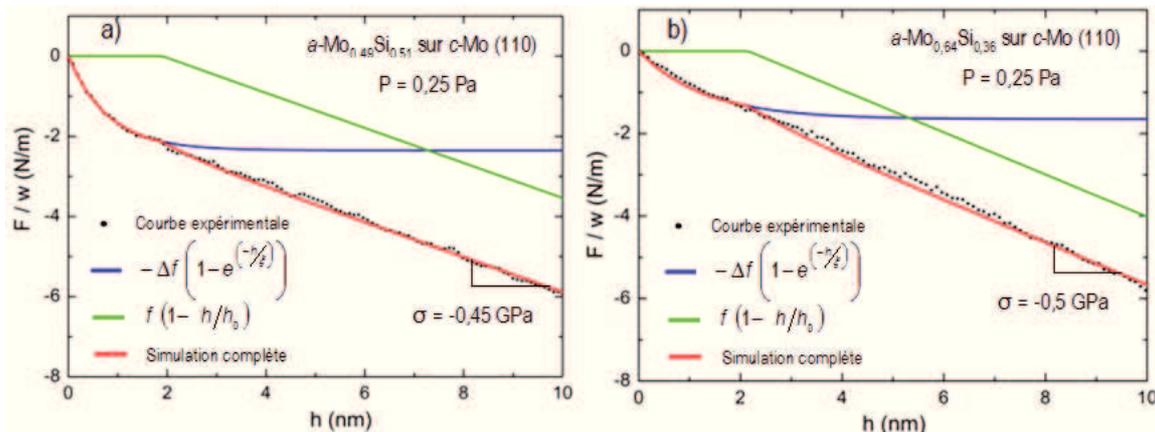


FIGURE 6.10 – Décomposition en deux contributions (courbe bleue : saut de la contrainte de surface Δf ; courbe verte : contrainte incrémentale due aux contraintes de surface et d'interface) de la force intrinsèque F/w lors de la croissance de films amorphes d'alliage $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ sur une couche cristalline de Mo : a) $x = 0,51$, valeurs correspondant au meilleur ajustement $\Delta f = -2,35 \pm 0,1$ N/m, $\zeta = 0,8 \pm 0,2$ nm, $f = 0,9 \pm 0,1$ N/m, $h_0 = 1,9 \pm 0,2$ nm. b) $x = 0,36$, valeurs correspondant au meilleur ajustement $\Delta f = -1,65 \pm 0,2$ N/m, $\zeta = 1,3 \pm 0,2$ nm, $f = 1,1 \pm 0,1$ N/m, $h_0 = 2,1 \pm 0,2$ nm.

En appliquant la procédure développée dans la section 6.3, les paramètres du saut de contrainte de surface, ou d'énergie de surface deviennent expérimentalement accessibles. Les ajustements donnés en figure 6.10 font valoir un saut de surface stress $\Delta f = -2,35$ N/m, pour $x = 0,51$, et $\Delta f = -1,65$ N/m, pour $x = 0,36$. Cette évolution est cohérente, dans la mesure où la nature chimique de la surface se rapproche de celle du substrat lorsque x diminue. L'évolution de la longueur d'écran ζ est plus complexe, car ce paramètre traduit à la fois la rugosité de la surface, liée à la mobilité de surface des atomes de Mo et de Si, et une interaction physique entre plans mixtes de Mo et de Si. De ces simulations, on peut retenir essentiellement que l'évolution de ζ en fonction de x suit celle de l'épaisseur de coalescence h_0 , et qu'il y a donc une modification de la morphologie de surface : à plus forte concentration de Si, le lissage de la surface serait plus important. En contraste, le paramètre apparent f est constant, mais compte-tenu des remarques précédentes, est peu significatif.

Pour compléter cette généralisation aux amorphes métalliques, la croissance sur substrat de Si oxydé a également été suivie durant le dépôt de solutions solides $a\text{-Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x = 0,36$), pour différentes valeurs de pression de travail. L'évolution, ici aussi, est très similaire aux observations faites dans le cas du dépôt de films $a\text{-Si}$ (Cf. Fig 6.6-a) : cependant, il faut noter que la valeur de la contrainte stationnaire varie plus fortement ici en fonction de la pression de travail. En effet, pour l'alliage, une évolution plus complexe de la morphologie de surface est attendue en fonction de la pression, car la mobilité de surface des deux espèces Mo et Si n'est pas identique et peut être affectée différemment par les effets de pression.

Un autre point important dans cette figure est l'existence d'une composante en tension dans le stade initial, il s'agit là du saut de contrainte de surface : on reconnaît l'allure en croissance exponentielle associée aux couches de dimension finie, et le saut attendu est bien positif, puisqu'il est associé à la croissance d'un alliage riche en Mo sur un substrat de Si oxydé (Cf. Tab. 4.7).

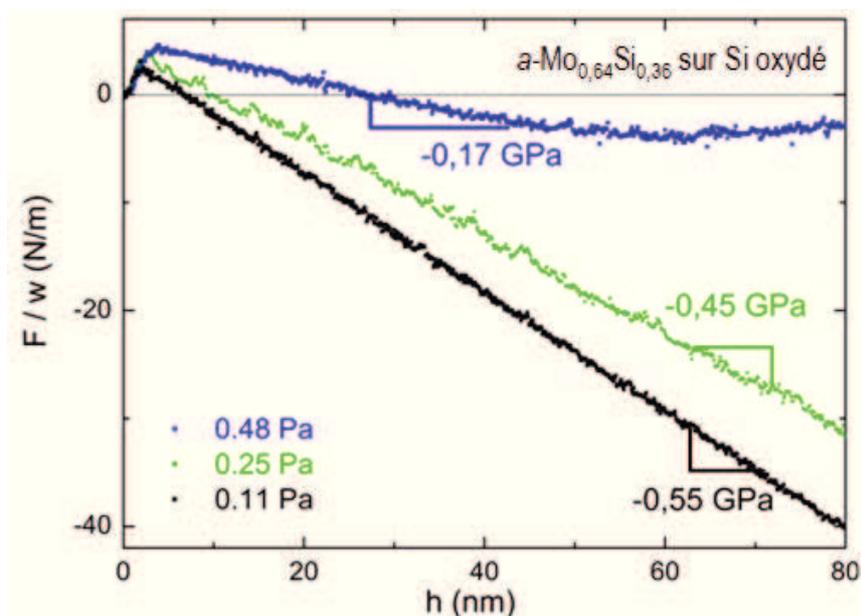


Figure 6.11 – Evolution de la force par unité de longueur lors de la croissance de films $a\text{-Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x = 0,36$) sur Si oxydé, à différentes pressions de travail. La contribution en tension aux très faibles épaisseurs est attribuée au saut de la contrainte de surface, positif ici. Le niveau des contraintes de compression, lorsque le régime permanent est atteint, est plus faible que dans le cas d'un film de Si pur.

Nous n'avons pas cherché à modéliser cette courbe, car l'analyse quantitative est infirmée par l'interdépendance des multiples paramètres. Cette constatation permet cependant de valider notre choix initial de déposer $a\text{-Si}$ sur substrat de Si : ce n'est qu'en s'affranchissant du saut de la contrainte de surface, que l'absence de contraintes durant le stade initial de la croissance des agrégats peut être démontrée.

6.5 Conclusion

En conclusion, nous avons pu montrer dans ce chapitre que le **développement d'une contrainte stationnaire en compression** durant le dépôt de films amorphes $a\text{-Si}$ ou $a\text{-Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ est **un effet purement lié à la contrainte de surface**, c'est-à-dire au développement d'une contrainte incrémentale par déformation locale et instantanée. Les effets balistiques liés à l'apport énergétique durant la croissance sont ici négligeables : aucune dépendance de la contrainte envers des paramètres cinétiques ou à l'apport d'énergie supplémentaire par application d'une tension de polarisation n'est sensible, aucune indication n'existe également d'une densification en volume. Enfin, les modèles invoqués pour expliquer le développement de contraintes semblent applicables aussi bien dans le cas des amorphes métalliques que des amorphes semi-conducteurs : cela met en avant l'importance primordiale des effets topologiques, la forme et la taille des amas amorphes devenant le paramètre d'analyse pertinent.

La compréhension du développement de contraintes liées au « *surface stress* » ne permet cependant pas d'accéder aux grandeurs énergétiques des surfaces. En revanche, l'analyse de ces courbes apporte des informations intéressantes sur les changements de contraintes de surface lors de la formation d'une interface et donne des indications sur l'amplitude des effets interfaciaux.

Soulignons enfin que l'observation de cette composante compressive, intrinsèque à la croissance des films amorphes, n'a pourtant été que très rarement relatée dans la littérature. Au contraire, le développement d'une forte contrainte en tension est souvent reporté dans les films amorphes obtenus par évaporation (Cf. par exemple les travaux de Samwer *et al.* : Moske et Samwer, 1989 ; Mayr et Samwer, 2001), corrélée à la présence d'une morphologie de surface très ouverte, et attribuée à un effet d'interaction des atomes dans ces régions de faible densité. Lors de la croissance en mode pulvérisation, les adatoms possèdent une énergie cinétique suffisante pour franchir les barrières de surface, limitant ainsi les effets d'ombrage propices au développement d'une forte rugosité en surface, et par conséquent les conditions d'apparition d'une composante de tension ne sont observées qu'aux très fortes pressions de travail, lorsque l'énergie des espèces contribuant à la croissance se « thermalise ».

Chapitre 7

Microstructure et état de contraintes des multicouches Mo/Si

7.1 Introduction

Au fil des chapitres précédents, la croissance des films purs de molybdène et de silicium par pulvérisation magnétron a été étudiée en combinant les aspects microstructuraux et les apports du suivi *in-situ* de la contrainte. L'étude de la croissance d'un film de molybdène sur *a*-Si a permis de démontrer que la stabilisation d'une phase amorphe jusqu'à une certaine épaisseur critique était dictée par une minimisation de l'énergie d'interface. Nous n'avions cependant pu ni confirmer ni infirmer une ségrégation de Si lors de la croissance, comme facteur favorable, bien que non déterminant. L'une des motivations initiales de cette étude, et qui fait l'objet précisément de ce chapitre, était de coupler l'étude de la contrainte développée durant le dépôt à une caractérisation structurale fine, afin de pouvoir mettre en évidence l'importance des effets chimiques aux interfaces dans les multicouches Mo/Si.

Ces effets interfaciaux jouent un rôle crucial sur les propriétés physiques de ces systèmes périodiques : à titre d'exemple, ces multicouches Mo/Si ont été utilisées pour la génération de modes acoustiques de haute fréquence, et dans ce cas, une très forte sensibilité à la couche de surface a été mise en évidence (Belliard *et al.*, 2009). Dans le domaine des rayons X mous et de la lithographie dans l'extrême ultraviolet, les multicouches Mo/Si ont focalisé beaucoup d'attention durant ces dernières décennies (Stearns *et al.*, 1992, Petford-Long *et al.*, 1987), et s'il est connu que les interfaces sont diffuses et asymétriques (Largeron *et al.*, 2006), la meilleure qualité de multicouches, en termes de réflectance, est obtenue par dépôt en pulvérisation magnétron à basse pression d'argon (Holloway *et al.*, 1989). Les effets interfaciaux ont fait l'objet de nombreuses études : ainsi, la ségrégation du silicium est responsable de l'extension de l'interface Mo-sur-Si, qui peut atteindre 2 - 2,2nm (Bajt *et al.*, 2002, Largeron *et al.*, 2006). Par ailleurs, il est souvent fait référence à l'alliage ordonné MoSi₂ : celui-ci est le premier à se former lors de traitements thermiques (Guivarc'h *et al.*, 1978, Stearns D.G. *et al.*, 1990), et cette composition semble favorisée même dans l'alliage amorphe formé par interdiffusion (Nayak *et al.*, 2006).

Par opposition, les contraintes développées dans les multicouches Mo/Si ont fait l'objet de peu d'études : des mesures par méthode de la courbure (Kola *et al.*, 1992, Kassner *et al.*, 1996) se sont focalisées

essentiellement sur le développement de contraintes thermiques. Cependant, des mesures effectuées sur des multicouches déposées par pulvérisation magnétron (Windt *et al.*, 1995, Teyssier *et al.*, 2002) ont permis de démontrer que la valeur de la contrainte moyenne obtenue pour une multicouche Mo/Si est largement inférieure à la valeur attendue d'une moyenne pondérée des couches individuelles de Mo et de Si. Ces résultats mettent en lumière l'importance des interfaces : soit le niveau de contrainte dépend de l'épaisseur des couches, soit le bilan de contraintes est modifié par une réaction interfaciale entraînant la formation d'une nouvelle phase. Ainsi, nous allons montrer que grâce au suivi *in-situ* de la *contrainte*, il est possible de contrôler ces systèmes périodiques afin d'obtenir des multicouches présentant une contrainte globale très faible, voire quasi-nulle, alors que les couches individuelles constituant l'empilement peuvent adopter des composantes de contraintes de fortes amplitudes, mais de signes opposés. La fiabilité mécanique de tels systèmes serait ainsi grandement améliorée.

Ce chapitre, s'appuyant sur les résultats décrits lors des chapitres précédents, sera divisé en deux parties : en premier lieu, nous reviendrons sur l'étude structurale spécifique aux multicouches Mo/Si, pour montrer comment la diffraction des rayons X, la réflectométrie X ainsi que la microscopie électronique en transmission ont pu être utilisées de façon originale pour mettre en lumière la nature des interfaces. Dans un deuxième temps, l'évolution des contraintes *in-situ* sera mise en regard avec l'apport des mesures *ex-situ* de déformation, et le lien entre paramètre libre de contrainte et effets chimiques aux interfaces sera établi.

7.2 Propriétés structurales des multicouches Mo/Si

Lors du dépôt des multicouches Mo/Si, le choix s'était initialement porté sur une pression de travail telle que l'effet des contraintes de croissance soit minimisé, soit $P = 0,24 \text{ Pa}$. Ce choix, guidé par l'étude des contraintes sur un film épais de Mo pur, se révèle malheureusement infondé lorsque les bicouches déposées sont de très faible épaisseur, puisque l'évolution des contraintes est complexe dans les premiers stades de la croissance des couches de Mo. Les études présentées ici concernent essentiellement des séries de multicouches, à période Λ variable, et à rapport d'épaisseur nominale $\Gamma = h_{\text{Mo}} / \Lambda$ constant ($\Gamma = 0,5$) ; toutes les multicouches ont été déposées sur un substrat de Si oxydé. Une seconde série de multicouches a été obtenue en faisant varier la pression de travail, à Λ fixé ($\Lambda = 12 \text{ nm}$). Bien que les études en réflectivité X nous aient amenés à corriger, parfois fortement, les valeurs des épaisseurs, les échantillons seront souvent référencés par leurs épaisseurs nominales.

Les couches de Si déposées par pulvérisation magnétron étant de nature amorphe, les informations accessibles par diffraction des rayons X se limitent à l'organisation structurale des sous-couches de Mo. Cependant, la réflectivité des rayons X est sensible au contraste de densité électronique des couches plutôt qu'à l'arrangement cristallin : c'est donc la technique d'investigation principale des multicouches. La figure 7.1-a donne à titre d'exemple quelques spectres de réflectivité X obtenus sur des échantillons de différentes périodes, à la pression $P = 0,24 \text{ Pa}$: la procédure expérimentale puis la simulation par le logiciel « Analyse » sont décrites en annexe D. Chaque « couche » constituant l'empilement est caractérisée par sa densité (ou alternativement son indice de réfraction $1 - \delta - i\beta$), par sa rugosité et par son épaisseur. La réflectivité X sonde la densité

électronique en fonction de la profondeur z : une interface diffuse entre deux milieux d'indices différents sera décrite par un profil de hauteurs distribuées autour de la hauteur moyenne de l'interface selon une loi du type :

$$Z(r) = \sigma_{RMS}^2 e^{-\left(\frac{|r|}{\xi_{//}}\right)^{2h}}$$

où $\xi_{//}$ correspond à la longueur de corrélation latérale, H est un paramètre (paramètre de Hurst) rattaché à la dimension fractale de l'interface et à l'écart type de la distribution gaussienne des hauteurs, et σ_{RMS} est la rugosité RMS associée à cette interface. Il faut noter ici que le logiciel utilisé ne donne accès qu'à σ_{RMS} , à l'exclusion des longueurs de corrélation latérale ou verticale. C'est sans doute là une limitation réelle de l'étude menée en réflectivité X sur ces multicouches, mais cette limitation fait écho à une autre limite expérimentale : en effet, l'utilisation du diffractomètre de laboratoire ne permet pas d'acquisition du signal diffus, en vue de sa soustraction du spectre spéculaire.

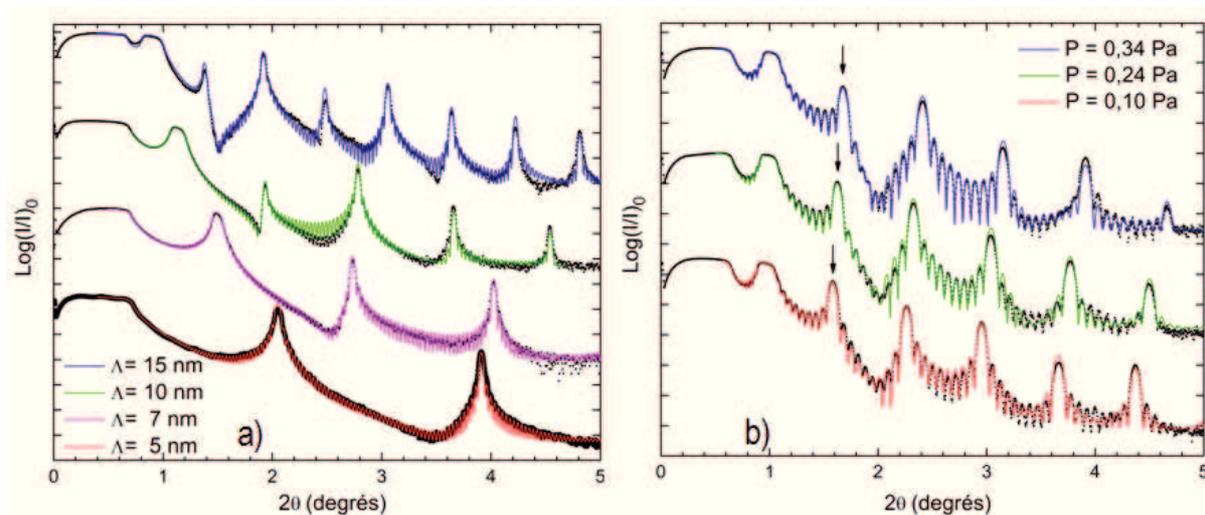


FIGURE 7.1 – Spectres de réflectivité X pour deux séries de multicouches. Les spectres expérimentaux sont donnés par les symboles noirs, et le trait continu de couleur est le meilleur ajustement obtenu par simulation. Les spectres ont été traduits verticalement pour une meilleure lisibilité. a) Série à pression de dépôt fixée (0,24 Pa) et à période Λ variable, de rapport d'épaisseur constant $\Gamma = 0,5$. L'épaisseur totale de chaque multicouche est de 260 nm. b) Série à période fixe ($\Lambda = 12$ nm, $\Gamma = 0,5$) et à pression variable : les flèches noires, en regard de la position du pic de super-réseau d'ordre 1 indiquent graphiquement que la période varie avec la pression de dépôt. L'épaisseur totale de chaque multicouche est de 120 nm.

Les grandeurs déduites de la simulation des spectres sont regroupées dans le tableau 7.1. Tous les spectres présentés ici ont été obtenus sur un substrat de Si oxydé, et la prise en compte d'une couche interfaciale de type oxyde SiO_x , d'épaisseur 1 nm, de rugosité $\sigma_{RMS} = 0,8$ nm et de densité $2,1 \text{ g.cm}^{-3}$ a été systématiquement nécessaire pour le bon ajustement des données expérimentales. D'autre part, le tableau fait apparaître que les densités des couches individuelles ont été fixées à la valeur nominale des éléments purs : en effet, les nombreux paramètres variables dans ces ajustements nous ont amené à considérer que les faibles variations ($< 0,05 \text{ g.cm}^{-3}$) de densités relevées lors de l'ajustement n'étaient pas réellement significatives. Enfin, notons que la barre d'incertitude donnée sur la période réelle est plus faible que la somme des incertitudes sur les couches de Mo et Si respectivement : la réflectivité X est particulièrement sensible à la périodicité. Bien que l'accord entre période mesurée et période nominale soit satisfaisant, les multicouches apparaissent toutefois systématiquement enrichies en Mo ; d'autre part, l'asymétrie des interfaces qui s'exprime dans les valeurs de rugosités significativement plus faibles pour les couches de Si est mise en évidence.

La figure 7.1-b présente des multicouches à différentes pressions de dépôt : comme dans les chapitres précédents, une évolution de la vitesse de dépôt est visible, pour l'essentiel attribuée aux couches de Si : les valeurs de λ mesurées varient de 11,4 nm pour $P = 0,36$ Pa à 14,9 nm pour $P = 0,10$ Pa. Cependant, cette évolution affecte peu les rugosités des couches individuelles mesurées par XRR, que nous avons donc choisi de ne pas reporter ici.

TABLEAU 7.1 – Caractéristiques des multicouches Mo/Si à pression fixée (0,24 Pa) déduites des simulations de spectres XRR. Les valeurs suivies d'un astérisque ont été fixées lors des simulations. Le substrat de Si est supposé avoir une rugosité nulle, mais une couche de SiO₂, d'épaisseur 1 nm, de rugosité 0,8 nm et de densité 2,1 g.cm⁻³ a été systématiquement introduite. N est le nombre de répétitions des bicouches. Les barres d'erreurs sont estimées à partir de la sensibilité de la simulation à chacun des paramètres.

Multicouche		Couche de Si			Couche de Mo			Couche de surface
Période nominale $\lambda_{nom} / (N)$	Période mesurée λ_{exp} (nm)	densité (g.cm ⁻³)	rugosité RMS (nm)	épaisseur (nm)	densité (g.cm ⁻³)	rugosité RMS (nm)	épaisseur (nm)	rugosité RMS (nm)
5 nm (54)	4,6 ± 0,1	2,33*	0,6 ± 0,1	2,00 ± 0,10	10,2*	1,1 ± 0,1	2,6 ± 0,1	1,20 ± 0,10
7 nm (35)	6,7 ± 0,1	2,33*	0,7 ± 0,1	3,15 ± 0,10	10,2*	0,9 ± 0,1	3,5 ± 0,1	0,95 ± 0,10
10 nm (25)	9,8 ± 0,1	2,33*	0,8 ± 0,1	4,60 ± 0,10	10,2*	0,9 ± 0,1	5,3 ± 0,1	0,90 ± 0,10
15 nm (17)	14,8 ± 0,1	2,33*	0,6 ± 0,1	7,20 ± 0,10	10,2*	0,9 ± 0,1	7,6 ± 0,1	1,40 ± 0,10
30 nm (9)	30,4 ± 0,1	2,33*	0,8 ± 0,1	14,80 ± 0,10	10,2*	0,9 ± 0,1	15,6 ± 0,1	1,20 ± 0,10

Comme mentionné dans l'introduction, l'asymétrie des interfaces dans le système Mo/Si est un fait connu ; de plus, différents auteurs ont proposé d'expliquer cette asymétrie par la formation d'un alliage de type MoSi₂ à l'interface Mo-sur-Si. Dans ces conditions, le modèle utilisé pour la simulation semble insuffisant, puisqu'un modèle divisant la période en 3 sous-couches fournirait une description mieux appropriée (Slaughter *et al.*, 1994) : une couche de Mo_{0,33}Si_{0,67} de rugosité et d'épaisseur inconnue est alors placée entre les couches pures de Si et de Mo respectivement. La densité d'une couche de MoSi₂ est théoriquement de 4,30 g.cm⁻³, mais nous avons laissé varier ce paramètre : avec la rugosité et l'épaisseur de cette couche, ce sont trois paramètres supplémentaires pour la simulation.

La figure 7.2 démontre que l'on n'améliore pas qualitativement l'ajustement des données expérimentales avec un modèle à 3 couches : les valeurs de l'ajustement par un modèle à 2 couches sont données dans le tableau 7.1 ; pour le modèle à 3 couches, les valeurs sont : $h_{Mo}^{cris} = 14,9 \pm 0,2$ nm, $\sigma_{Mo} = 1,15 \pm 0,1$ nm, $\rho_{MoSi_2} = 6,4 \pm 0,2$ g.cm⁻³, $h_{MoSi_2}^{cris} = 0,9 \pm 0,2$ nm, $\sigma_{MoSi_2} = 0,6 \pm 0,1$ nm, $h_{Si} = 14,5 \pm 0,2$ nm, $\sigma_{Si} = 0,6 \pm 0,1$ nm. En particulier, la comparaison des deux simulations démontre que la sensibilité à la rugosité de surface est plus forte que la sensibilité de détection d'un tel alliage d'interface. Cette limitation de la technique peut sans doute s'expliquer par le fait que la densité moyenne de l'alliage interfacial s'écarte peu de la moyenne des densités des éléments purs, or c'est bien aux changements de densité électronique que la réflectivité X est sensible. Remarquons enfin que la « rugosité RMS » déterminée par réflectivité X est un terme impropre, puisqu'elle recouvre aussi bien la rugosité topologique que les aspects d'interdiffusion : c'est sans doute là l'explication du bon accord obtenu avec le modèle à 2 couches.

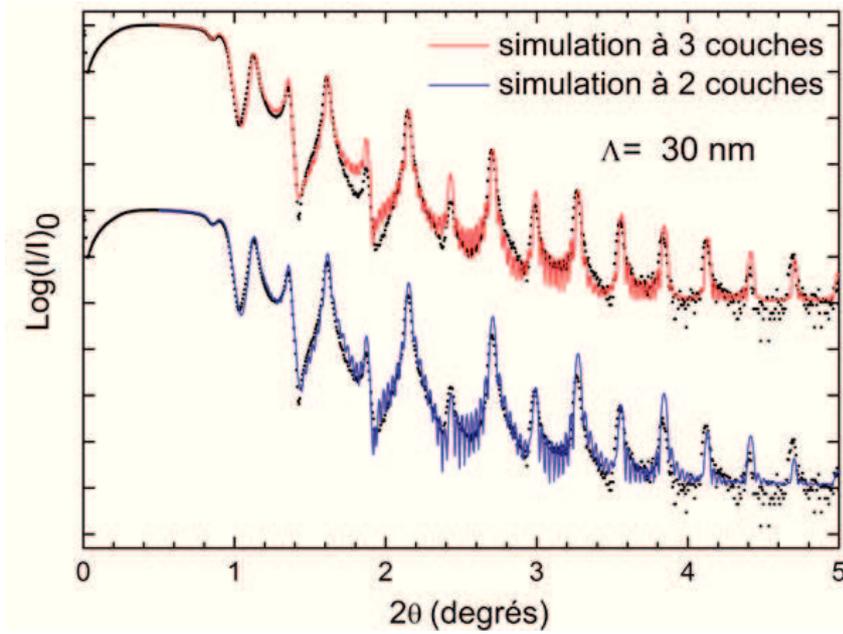


FIGURE 7.2 – Spectre de réflectivité X d'une multicouche équi-épaisseur de période $\Lambda = 30$ nm. Le spectre expérimental est représenté en symboles noirs, et les traits continus en couleur correspondent aux spectres simulés. Deux hypothèses de simulation ont été employées : (i) *courbe bleue* : simulation utilisant un modèle à deux couches, soit Mo pur et Si pur, avec une rugosité de couche de surface différente des rugosités des couches enterrées, (ii) *courbe rouge* : simulation utilisant un modèle à 3 couches : Si pur, $\text{Mo}_{0,33}\text{Si}_{0,67}$ et Mo pur. Dans ce cas, la densité de la couche $\text{Mo}_{0,33}\text{Si}_{0,67}$ peut varier, mais la rugosité de surface est fixée.

Les spectres de diffraction des rayons X en géométrie $\theta/2\theta$ obtenus sur des multicouches de différentes périodes ont été présentés au chapitre 4 (Cf. Fig. 4.10). Dans le cas de multicouches cristal/amorphe, la perte de cohérence du signal due à la présence de la couche amorphe implique que le signal est alors analogue à la diffraction par une couche isolée de dimension finie. L'allure du pic prend la forme d'une fonction de Laüé, toutefois affectée par les paramètres de désordre de la structure multicouche : fluctuations d'épaisseur, fluctuations de distances, interdiffusion. Le programme SupRex (Fullerton *et al.*, 1992), conçu pour la simulation de la diffraction aux grands angles de multicouches permet de construire de tels empilements amorphe/cristal : nous l'avons donc utilisé pour ajuster les spectres expérimentaux.

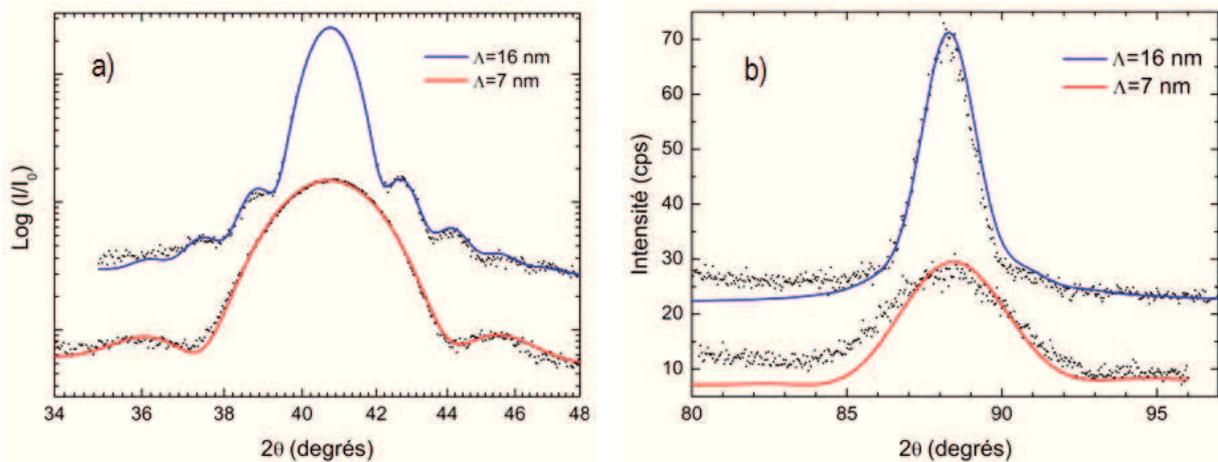


FIGURE 7.3 – Spectre de diffraction X expérimentaux et profils de diffraction simulés pour deux multicouches de périodes $\Lambda = 7$ nm (les valeurs déduites de l'ajustement sont $h_{\text{Mo}}^{\text{crist}} = 2,20 \pm 0,05$ nm et $d_{\perp \text{Mo}} = 2,203 \pm 0,001 \text{ \AA}$) et $\Lambda = 16$ nm ($h_{\text{Mo}}^{\text{crist}} = 6,48 \pm 0,05$ nm et $d_{\perp \text{Mo}} = 2,205 \pm 0,001 \text{ \AA}$) ; a) Spectres à l'ordre 1, représentés en échelle logarithmique ; b) Spectres à l'ordre 2.

Deux exemples de spectres de diffraction, à faible et à forte période, ainsi que leurs profils calculés sont donnés en figure 7.3. En plus des paramètres usuels de fluctuations du nombre de plans de Mo et de la distance interplanaire dans les couches de Mo, l'ajustement des données expérimentales a été obtenu grâce à l'introduction de gradients de distance dans la couche. L'asymétrie, clairement visible, des pics secondaires est une signature des effets de gradients (Bocquet *et al.*, 2003 ; Thomas *et al.*, 2006). Pour la simulation, les gradients sont distribués sur 3 plans atomiques de part et d'autre de la couche de molybdène, et obéissent à une équation du type :

$$d_{int,i} = d_{Mo} + \Delta d_{Mo} e^{-i\alpha} \quad i=1, 2, 3 \quad (7.1)$$

où α et Δd_{Mo} sont des paramètres ajustables. Notons que, bien que des gradients asymétriques pour les deux types d'interface soient autorisés, nous n'avons jamais atteint cette finesse d'analyse : aussi, il n'y a pas d'unicité de la solution permettant un bon accord par simulation, ce qui appelle à une grande prudence dans l'utilisation des résultats. Deux informations distinctes et de grand intérêt sont accessibles grâce à cette simulation des spectres : d'une part, l'épaisseur totale de la couche de Mo sous forme cristalline, et d'autre part la distance interplanaire moyenne dans la direction de croissance des couches de Mo cristallines. Alors que la détermination de la distance interplanaire moyenne souffre de la non-unicité du modèle de simulation, l'épaisseur totale est par contre une grandeur très stable (reliée à la position des pics secondaires). L'évolution de ces deux grandeurs en fonction de la période des multicouches est donnée en figures 7.4-a et 7.5 respectivement. La figure 7.4-a fait apparaître une décroissance nette du paramètre de maille perpendiculaire moyen, lorsque la période est inférieure à 10 nm. Alors, l'épaisseur de la couche de Mo est inférieure à 5 nm, et comme la proportion des atomes de Mo en position d'interface augmente, une évolution liée aux effets de gradients aux interfaces est d'autant plus marquée. Ce paramètre de maille moyen ne peut être relié aisément à la position du pic de diffraction : la figure 7.4-b illustre ce propos en reportant la différence entre les paramètres de maille perpendiculaires obtenus par lecture de la position angulaire des pics Mo(110) et Mo(220) : cette différence excède la barre d'erreur ($\pm 0,001 \text{ \AA}$ pour une mesure) aux faibles épaisseurs de couches. Un tel effet, uniquement observé pour des objets diffractants de très petite taille, ne peut s'expliquer que par la simulation.

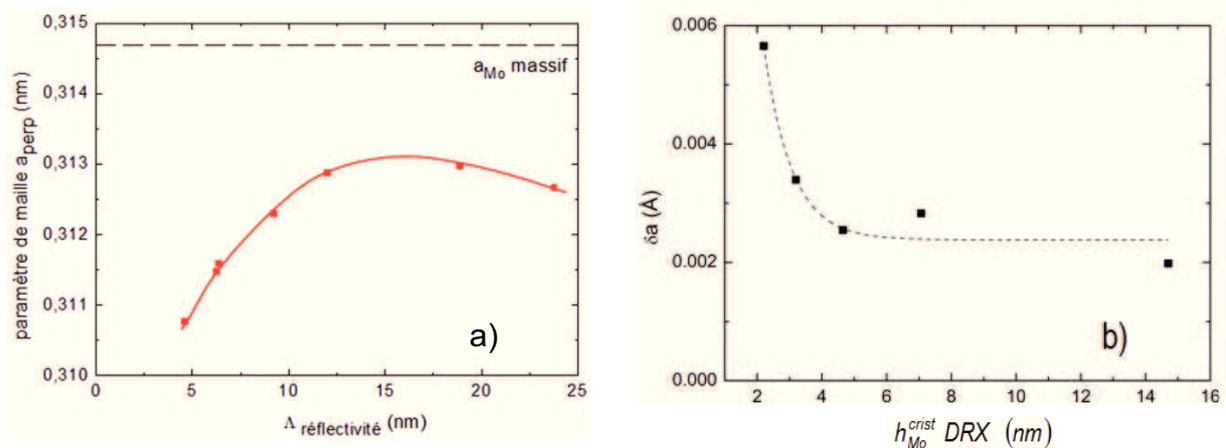


FIGURE 7.4 – a) Paramètre de maille perpendiculaire moyen dans la direction de croissance a_{perp} déduit de l'ajustement aux spectres DRX en fonction de la période Λ des multicouches. b) Différence entre les paramètres de maille perpendiculaires déduits des pics (110) et (220), illustrant les décalages induits par les effets de gradients. Les lignes sont des guides pour les yeux.

La figure 7.5 permet de réunir les informations obtenues des analyses XRR et DRX sur les couches de Mo. En reportant, en fonction de la période (déterminée en XRR) des multicouches, les épaisseurs de Mo déduites des deux types de mesures, il apparaît un écart entre les deux courbes : l'épaisseur de Mo cristalline déterminée par DRX étant systématiquement inférieure à l'épaisseur déterminée sur la base du contraste de densité. L'écart entre les deux droites est remarquablement constant : une quantité de Mo équivalente à une couche continue d'épaisseur 6 \AA ne contribue pas à la diffraction. Ainsi, nous avons démontré **la formation d'une zone interfaciale amorphe**, contenant toujours la même quantité de molybdène, indépendamment de la période des multicouches. Ajoutons enfin que le rapport Γ déduit des analyses XRR, en prenant la pente de la droite $h_{Mo} = f(\Lambda)$ pour toute cette série de multicouches est remarquablement constant, $\Gamma = 0,52$. Ce rapport est en bon accord avec la valeur nominale ($\Gamma = 0,50$).

Pour expliquer la formation de cet alliage interfacial, différents mécanismes sont possibles ; il ressort cependant des différentes études antérieures, qu'il se forme avec une extension inchangée quelles que soient les conditions de dépôt (évaporation thermique, pulvérisation) et par conséquent sa formation est nécessairement associée à une forte réactivité chimique entre les deux éléments.

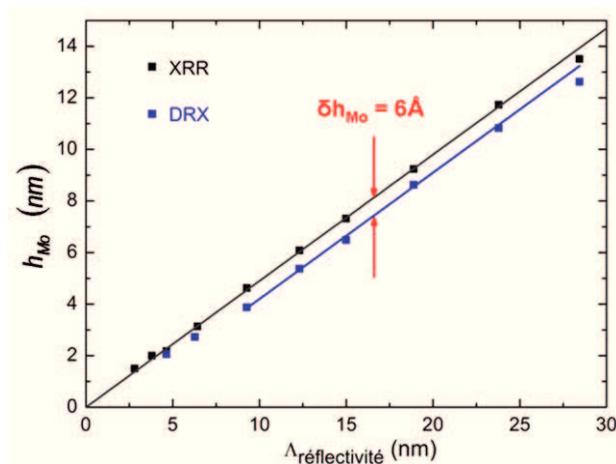


FIGURE 7.5 – Epaisseur des couches de Mo déduites des simulations de spectres XRR et DRX en fonction de la période Λ des multicouches Mo/Si. La différence entre les deux courbes indique la quantité de Mo (en équivalent de couche continue) présente sous forme d'alliage amorphe.

La validité de cette analyse des effets interfaciaux peut être argumentée à l'aide d'une étude en microscopie électronique à haute résolution. La figure 7.6 (image similaire à celle présentée en figure 4.10), montre la zone amorphe comme une bande à contraste différent. Ce contraste plus sombre, avec l'absence de franges ou autre indication de cristallinité, confirme l'existence d'une couche amorphe de densité plus élevée en contact direct avec la couche de Mo. On note sur l'image 7.6-a à basse résolution, la planéité parfaite des couches déposées en pulvérisation magnétron, ainsi que la bonne reproductibilité des épaisseurs. A haute résolution, l'alliage interfacial amorphe à l'interface Mo-sur-Si est imagé : son épaisseur est quasi-uniforme, de l'ordre de 1,7 à 1,9 nm. Puis, la microstructure des couches de Mo se traduit par de petits grains désorientés les uns par rapport aux autres, mais dont la dimension s'étend en général sur toute l'épaisseur de la couche de Mo, ce qui explique la rugosité visible à la surface des couches de Mo. Enfin, le contraste gris au-dessus des grains de Mo tend à indiquer que cette interface donne également lieu à un alliage interfacial amorphe, de composition intermédiaire, mais en moindre importance que pour l'autre interface. Ces observations sont en accord qualitatif et quantitatif avec des études (Holloway *et al.*, 1989) de multicouches déposées par pulvérisation magnétron.

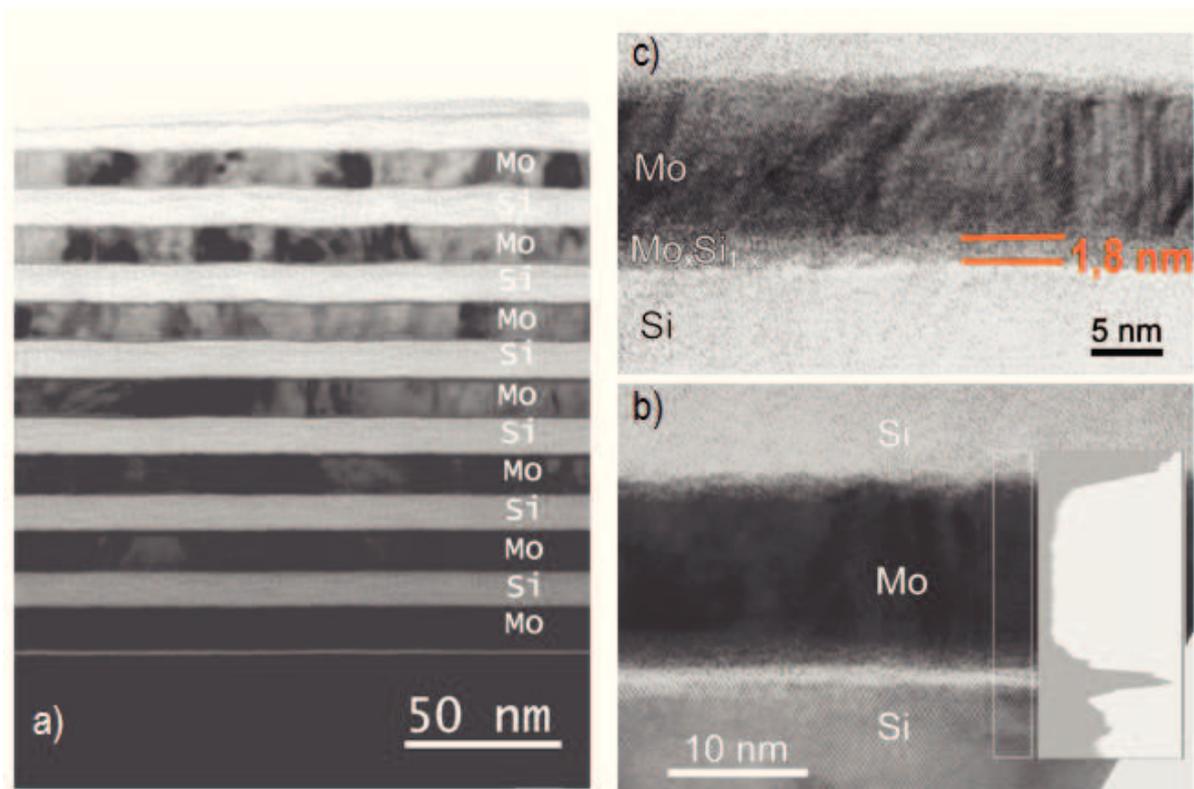


FIGURE 7.6 – Etudes MET et METHR en section transverse d'une multicouche Mo/Si (25 nm x 8 bicouches). a) Vue d'ensemble de la multicouche. Le contraste plus clair au sommet traduit le fort gradient d'épaisseur dans la lame mince. b) Image en haute résolution de la couche de Mo déposée immédiatement sur le substrat de Si oxydé : on note que la couche d'oxyde a une épaisseur de l'ordre de ~1 nm. Le profil d'intensité sur la droite met en valeur les plans 110 du Mo, cette couche est donc parfaitement cristallisée. c) Une des couches de Mo prise dans l'empilement : le contraste sombre sous la couche de Mo correspond à la couche d'alliage interfacial.

La figure 7.7-b est une image de haute résolution obtenue sur une multicouche de période 7 nm : on vérifie également à cette petite période que les couches de Mo sont cristallines, et nous pouvons observer les grains sans défauts qui s'étendent sur toute la largeur de la figure 7.7-b. La lecture directe de l'épaisseur de la couche de Mo, soit 12 plans atomiques, est en bon accord avec les résultats de diffraction des rayons X (Cf. Fig. 7.3). Quelques contrastes existent dans la couche amorphe de silicium : ici, les contrastes clairs sont plus restreints en largeur, mais on peut cependant noter que la couche amorphe apparaît plus sombre, sur une épaisseur ≤ 2 nm en dessous du Mo. Bien que l'interprétation des contrastes pour de si faibles périodes demande quelques précautions, ces observations corroborent l'existence d'un alliage interfacial, d'épaisseur $\sim 1,8$ nm indépendante de la période des multicouches. L'interface Si-sur-Mo développe une rugosité plus forte, cependant notre étude n'exclut pas l'existence d'un alliage à cette interface, de plus faible extension spatiale qu'à l'interface Mo-sur-Si. Ainsi, sur la figure 7.7-b, la largeur de cette interface Si-sur-Mo n'excède pas les 2 à 3 plans atomiques.

Enfin, l'existence de cette zone interfaciale n'est pas caractéristique uniquement du dépôt de couches de Mo pur. En effet, les chapitres précédents nous ont amenés à considérer la croissance de solutions solides cristallines $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$: nous avons alors déposé une multicouche $[\text{Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16} (30 \text{ nm}) / \text{Si}(10 \text{ nm})] \times 6$, dont une section transverse a été étudiée en MET. La figure 7.8 donne un aperçu de cette étude : la vue d'ensemble en 7.8-a permettant de s'assurer de la bonne reproductibilité des interfaces, une image à haute résolution est donnée en figure 7.8-b. Il est évident qu'une zone interfaciale existe à l'interface Mo-sur-Si : son extension est cependant réduite à 1,2 nm.

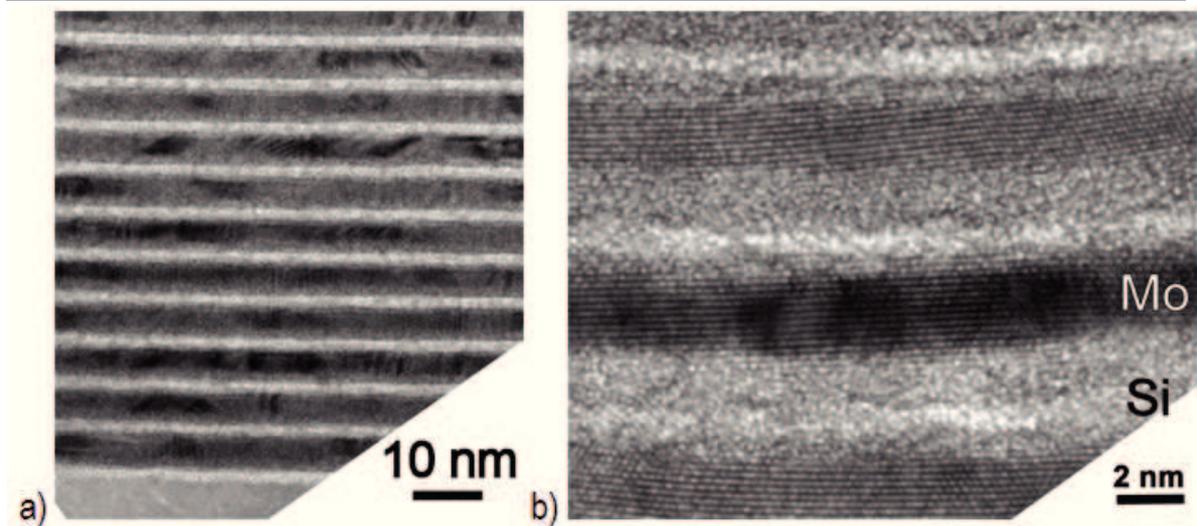


FIGURE 7.7 – Etudes MET et METHR en section transverse d'une multicouche Mo/Si (7 nm x 19 bicouches). a) Vue d'ensemble de la multicouche. b) Image en haute résolution. L'épaisseur de la couche de Mo est de 12 plans atomiques (soit 2,6 nm), en bon accord avec les résultats de DRX ($h_{Mo}^{crist} = 2,70$ nm).

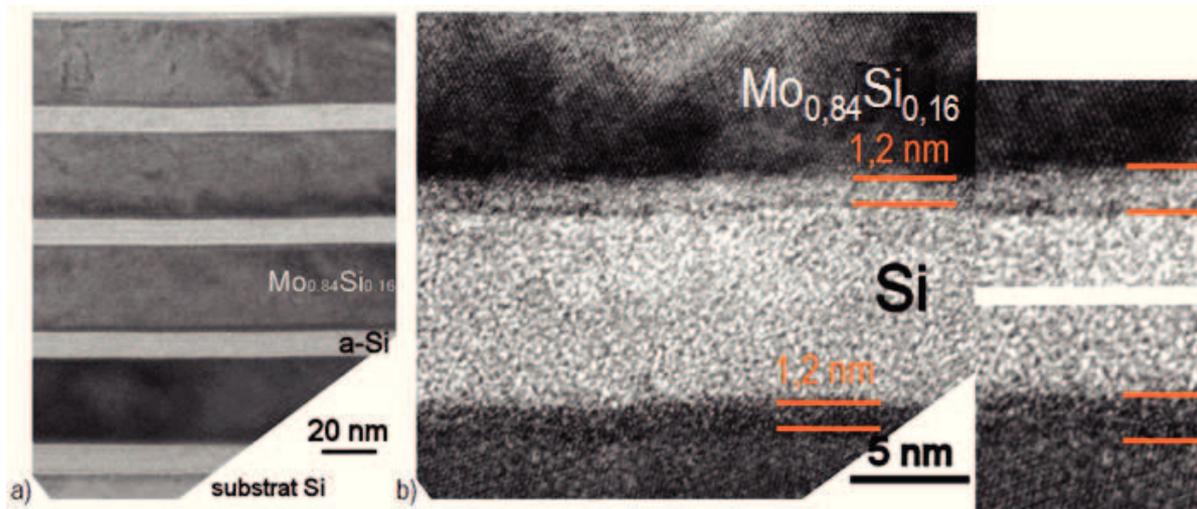


FIGURE 7.8 – Etudes MET et METHR en section transverse d'une multicouche $Mo_{0,84}Si_{0,16}$ (30 nm) / Si(10 nm) (40 nm x 6 bicouches). a) Vue générale de la multicouche. b) L'alliage présente des tailles latérales de grains bien plus élevées que le Mo pur, l'interface est peu rugueuse, et un contraste de zone interfaciale apparaît ici aux deux interfaces, de façon quasiment symétrique.

À la différence des images METHR précédentes (Fig. 7.6-b et c, 7.7-b), cette image (Fig. 7.8-b) suggère également l'existence d'un alliage d'épaisseur non-négligeable à l'interface Si-sur-Mo. Une étude plus poussée de ces interfaces exige l'utilisation de la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons, afin d'établir des profils de concentrations : ce travail est actuellement en cours, et les résultats préliminaires permettent cependant d'affirmer que l'asymétrie des interfaces caractéristique des multicouches Mo/Si est fortement réduite dans le cas de multicouches d'alliage $Mo_{1-x}Si_x$ / Si.

En conclusion, cette étude structurale nous a permis de démontrer l'existence d'un alliage amorphe, à l'interface Mo-sur-Si, qui se développe dans les multicouches indépendamment de leur période. La fraction volumique de Mo incorporé dans cette couche interfaciale suggère qu'il s'agit d'un alliage riche en Si, avec une composition proche du rapport 1 : 2. Cette couche interfaciale est d'épaisseur bien définie, son contraste est constant, ce qui indique que sa composition varie peu. Ces observations ne permettent guère d'invoquer ici des mécanismes de ségrégation pour expliquer sa formation.

7.3 Contraintes et effets interfaciaux

Si l'existence d'une couche d'alliage interfacial amorphe a été démontrée sans ambiguïté, nous nous intéressons maintenant à l'apport des techniques de mesures de contraintes sur l'impact des effets interfaciaux à plus longue distance. La méthode des « $\sin^2\Psi$ » permet la détermination du paramètre de maille libre de contrainte a_0 ; en effet, ce paramètre, corrigé de toute déformation élastique, est uniquement relié à la composition chimique de la couche étudiée. Cette méthode d'analyse pourra être appliquée ici à des couches d'épaisseur nanométrique; nous mettrons également l'accent sur les informations complémentaires que la méthode *ex-situ* de mesure de la contrainte apporte à l'étude de l'évolution *in-situ* des contraintes durant la croissance.

Etude en fonction de la pression de travail durant le dépôt

La figure 7.9 montre l'évolution de la contrainte *in-situ* lors de la croissance de multicouches Mo/Si à différentes pressions de travail : nous ne reviendrons pas sur le détail des évolutions dans les couches de Mo, qui a fait l'objet des chapitres précédents, mais il s'agit ici d'un rappel sur le niveau global des contraintes.

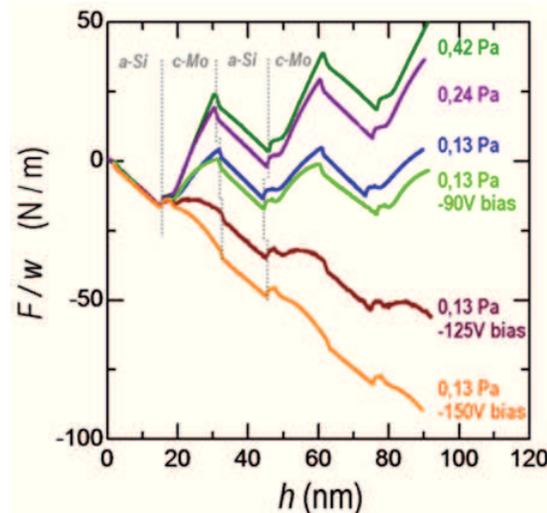


FIGURE 7.9 – Evolution de la force lors de la croissance des multicouches de période $\Lambda = 30$ nm, à vitesse de dépôt fixée ($0,06$ nm.s⁻¹) et à des pressions de travail différentes : 0,42 Pa, 0,24 Pa, 0,13 Pa, ainsi que pour différentes valeurs de la tension de polarisation du substrat : -25 V lors du dépôt des couches de Si, et respectivement 0 V, -90 V, -125 V et -150 V lors du dépôt des couches de Mo.

La reproductibilité remarquable d'une bicouche à l'autre nous permet de mesurer avec grande fiabilité la contrainte incrémentale dans les couches : pour l'ensemble des multicouches présentées ici, l'amplitude de la contrainte incrémentale en compression dans les couches a-Si est de $-1,10 \pm 0,1$ GPa. Dans les sous-couches Mo, la contrainte en tension la plus élevée, *i.e.* +3,0 GPa correspond à la pression de travail la plus élevée ; puis la diminution avec la pression est sensible (à 0,13 Pa, on mesure +1,9 GPa). Enfin, lors de l'application d'une tension de polarisation au substrat, la compétition entre contraintes de croissance en compression et la tension due aux effets de recristallisation résulte en une contrainte nette de compression dans les couches Mo, soit $-0,7$ GPa, pour une tension de polarisation de -125 V, et $-1,5$ GPa pour -150 V. Les valeurs en compression sont minorées par rapport au dépôt de films minces de Mo pur (*Cf.* Fig 4.1), mais les couches de Mo ont été déposées sur un substrat de silicium oxydé, alors que dans le cas des multicouches, le dépôt de Mo se fait sur des couches a-Si et l'importance des effets interfaciaux, et par conséquent du substrat, a déjà été soulignée.

Afin de mettre en perspective les mesures de contrainte *in-situ* à la croissance, les contraintes macroscopiques dans les couches de Mo ont été déterminées à partir des déformations élastiques mesurées *ex-situ* par la méthode des $\sin^2\psi$. L'évolution du paramètre de maille en fonction de $\sin^2\psi$ est régie par l'équation 4.24, qui permet un ajustement aux données expérimentales. La figure 7.10 représente l'état de déformation des couches de Mo dans des multicouches déposées à différentes pressions de travail : le passage d'une contrainte globale en tension (pente > 0, Fig. 7.9-a) à une contrainte globale en faible compression (pente moyenne < 0, Fig. 7.9-c) est graphiquement évident. Les ajustements des points expérimentaux donnent accès aux grandeurs σ_{11} , σ_{22} et a_0 regroupées dans le tableau 7.2. De plus, la contrainte *moyenne* déterminée à partir des mesures *in-situ* de la force lors de la croissance des sous-couches Mo, qui correspond ici à la force intrinsèque par unité de longueur divisée par l'épaisseur h de dépôt, est reportée sur les graphes 7.10-d à f.

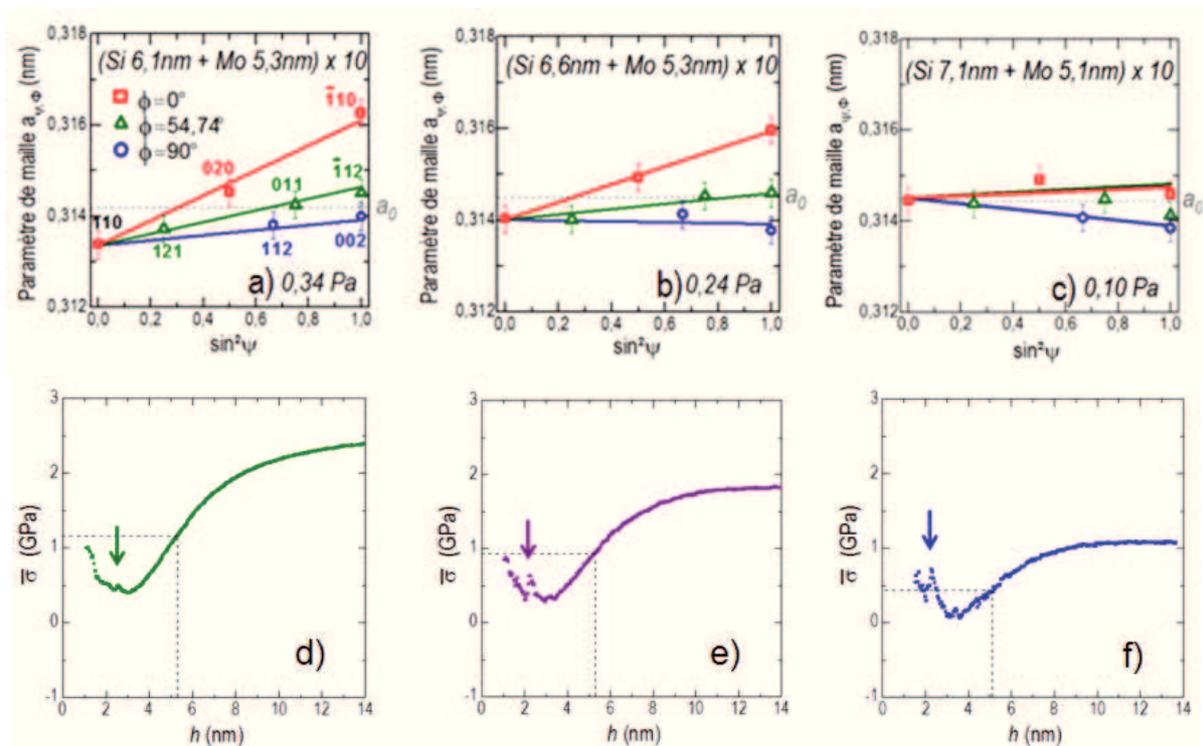


FIGURE 7.10 – Graphes du haut : paramètre cristallin, en fonction de $\sin^2\psi$, des couches de Mo dans des multicouches de période 12 nm, déposées à différentes pressions de travail. Les points expérimentaux sont indiqués par les symboles, et les droites correspondent au meilleur ajustement à l'aide de l'équation (4.24). Le paramètre de maille libre de contrainte du Mo (à comparer avec la valeur du Mo massif : 0,3147 nm) est indiqué par la droite en pointillés. En bas : *contrainte moyenne* dans les multicouches calculée à partir de la mesure *in-situ*. Les droites en pointillés permettent de lire la valeur de contrainte pour l'épaisseur cristallisée de Mo correspondant aux multicouches étudiées au-dessus. a) et d) Pression de travail $P = 0,34$ Pa. b) et e) $P = 0,24$ Pa. c) et f) $P = 0,10$ Pa.

Ces résultats montrent le bon accord qualitatif entre les mesures *in-situ* de la contrainte, et la mesure *ex-situ* à partir des déformations : cependant, la mesure *ex-situ* conduit systématiquement à majorer la valeur de la contrainte mesurée. Gardons à l'esprit que les constantes élastiques du Mo massif, qui interviennent dans l'analyse de déformation-contraintes peuvent se révéler inexacts pour des couches de dimension nanométrique ; de plus, nous ne pouvons ignorer l'existence de forts gradients de distance et d'effets chimiques, décrits dans la section précédente, et qui peuvent être à l'origine de déviations des déformations élastiques mesurées dans des grains cristallins non-homogènes, relativement aux valeurs moyennes. De

manière similaire à ce que nous avons déjà mis en évidence dans les chapitres précédents, une information importante déduite de ces graphes est la forte anisotropie des contraintes mesurées dans les couches de Mo par la méthode des directions idéales : la direction $[-1\ 10]$ du plan de croissance est toujours en plus forte tension que la direction $[001]$. Ceci indique qu'il n'y a pas d'interactions de déformations-contraintes de grain à grain, puisque celles-ci devraient conduire à une homogénéisation de la contrainte. Ce phénomène a été observé sur des films épais de Mo et sur les solutions solides $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$, et a déjà été discuté dans le chapitre 4.

La valeur du paramètre libre de contrainte a_0 est toujours inférieure à la valeur du paramètre du Mo massif et d'autant plus que l'épaisseur des couches Mo est réduite ; comme il est établi que la contrainte dans les couches de Mo est purement biaxiale (Cf. Chap. 4 et 5), nous pouvons en déduire qu'il en est de même dans les multicouches, et par conséquent cette réduction du paramètre de maille est nécessairement la traduction d'un effet chimique aux interfaces.

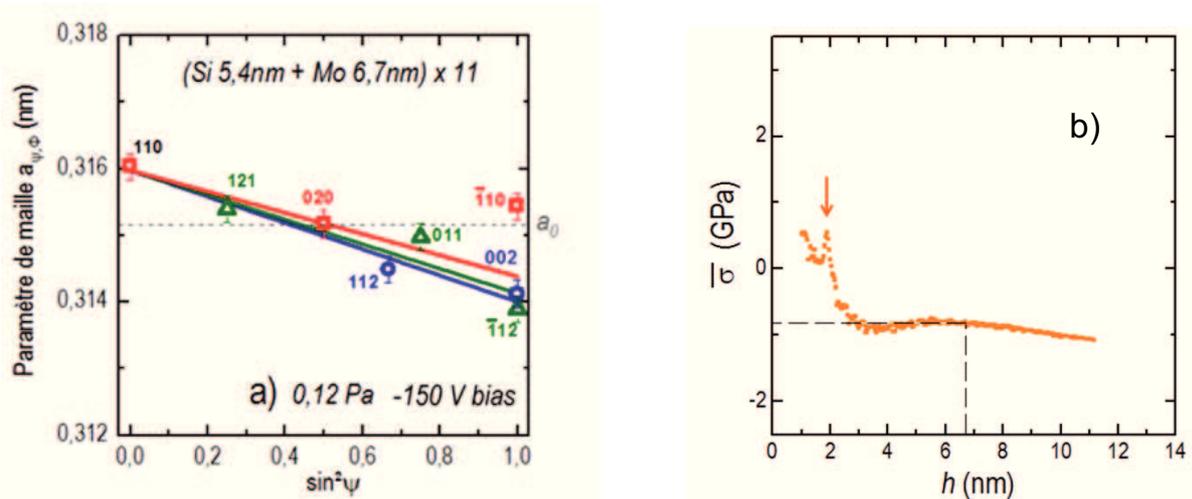


FIGURE 7.11 – a) Tracé du paramètre cristallin en fonction de $\sin^2\Psi$ pour une multicouche Mo/Si de période nominale 12 nm, déposée sous une pression de 0,12 Pa avec application d'une tension de polarisation : -150 V lors du dépôt des couches Mo ; -25 V lors du dépôt des couches Si. b) Contrainte *moyenne* calculée à partir de la force intrinsèque mesurée *in-situ*.

A basse pression de dépôt, la figure 7.11-a décrit l'état de déformation des sous-couches de Mo lorsqu'une tension de polarisation (-150 V) est appliquée au substrat. Dans ce cas, la contrainte résultante est compressive, en accord qualitatif avec les expériences menées *in-situ* (Fig. 7.11-b). Les valeurs des contraintes principales σ_{11} et σ_{22} (Tab. 7.2) déduites de l'ajustement montrent que l'anisotropie relative est plus faible que dans les multicouches précédemment étudiées, indiquant une homogénéisation progressive des contraintes dans les grains pour des conditions de dépôt plus énergétiques. Ces résultats confirment une évolution déjà mise en évidence pour les couches de Mo pures : l'apport d'énergie des adatoms entraîne des contraintes de croissance en compression. Notons cependant sur la figure 7.11-a, le fort écart de la tâche de réflexion $\bar{1}10$ mesurée dans le plan de croissance, par rapport à l'ajustement ; cette déviation est sans doute la signature d'effets plastiques et non élastiques, résultant de la compétition entre contrainte en tension due à la cristallisation et contrainte en compression due aux effets de balistiques. Ce point n'a pas été pris en compte pour l'ajustement des données, et par voie de conséquence, l'incertitude expérimentale sur la valeur des contraintes déterminées (Tab. 7.2) est dans ce cas très grande ; toutefois, la tendance indiquant que les contraintes de croissance en compression sont biaxiales égales semble bien établie.

TABLEAU 7.2 – Contraintes principales σ_{11} , σ_{22} et paramètre de maille libre de contrainte a_0 pour différentes multicouches Mo/Si, déduits de l'analyse *ex-situ* des déformations par le meilleur ajustement en utilisant l'équation 4.24. L'épaisseur h_{Mo} des sous-couches est donnée (analyses XRR). Les valeurs de la contrainte *moyenne* déduites des mesures *in-situ* de courbure sont reportées pour comparaison.

P (Pa)	h_{Mo} (nm)	a_0 (nm)	σ_{11} (GPa)	σ_{22} (GPa)	$\bar{\sigma}_{\sin^2 \psi}$ (GPa)	$\bar{\sigma}_{in-situ}$ (GPa)
0,34	5,3	$0,3142 \pm 0,0002$	$1,9 \pm 0,3$	$0,2 \pm 0,4$	$1,0 \pm 0,3$	$1,16 \pm 0,04$
0,24	5,3	$0,3145 \pm 0,0001$	$1,3 \pm 0,3$	$-0,3 \pm 0,3$	$0,5 \pm 0,3$	$0,93 \pm 0,03$
0,10	5,1	$0,3144 \pm 0,0002$	$0,2 \pm 0,4$	$-0,6 \pm 0,5$	$-0,2 \pm 0,4$	$0,44 \pm 0,01$
0,12 -150V bias	6,7	$0,3153 \pm 0,0003$	$-1,1 \pm 1,1$	$-1,7 \pm 0,7$	$-1,4 \pm 0,9$	$-0,82 \pm 0,03$

Etude en fonction de l'épaisseur des couches de Mo

La figure 7.12 rend compte de l'étude des déformations élastiques des couches de Mo pour une série de multicouches de période Λ variable, les paramètres de dépôt étant fixés. Le nombre de bicouches déposées pour chaque échantillon varie, de façon à garder une épaisseur totale constante ~ 260 nm.

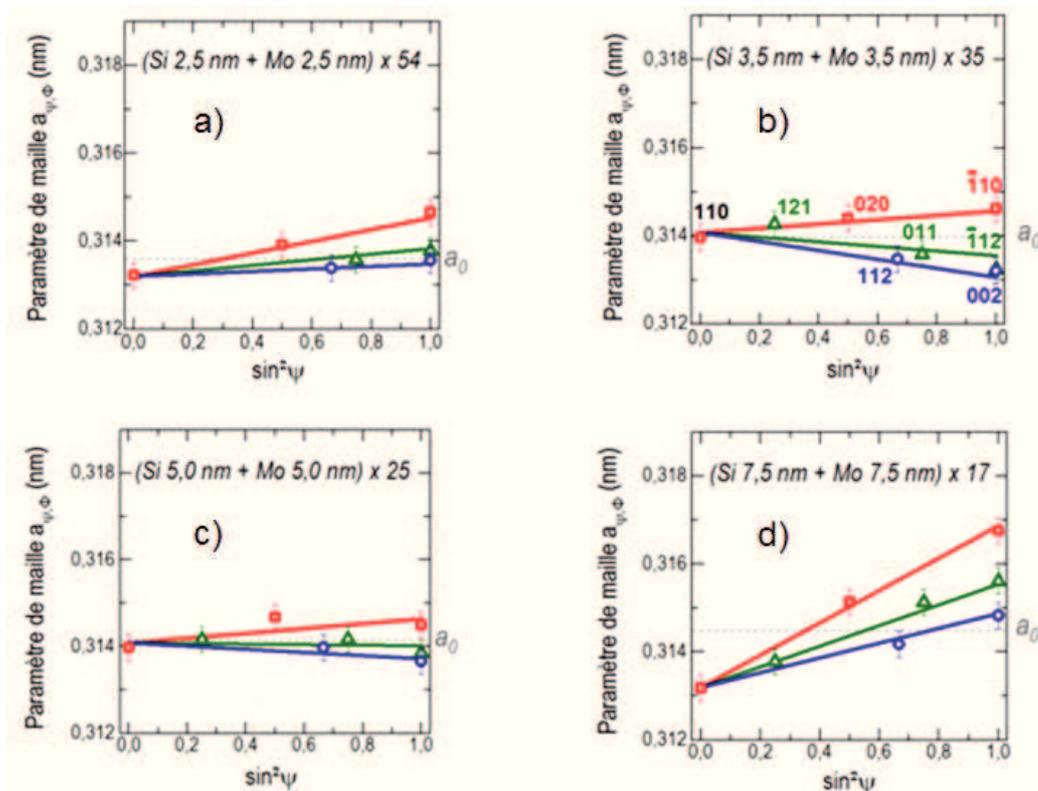


FIGURE 7.12 – Tracé du paramètre cristallin en fonction de $\sin^2 \Psi$ pour des multicouches Mo/Si de périodes variables, à la pression de 0,24 Pa. a) $\Lambda = 5$ nm, b) $\Lambda = 7$ nm, c) $\Lambda = 10$ nm, d) $\Lambda = 15$ nm.

On constate en effet une forte évolution de l'état des déformations : les grandeurs obtenues à partir des ajustements aux données expérimentales sont résumées dans le tableau 7.3. La forte anisotropie des déformations et des contraintes dans le plan de croissance est toujours présente, et tend même à s'accroître

lorsque l'épaisseur des couches de Mo augmente ; d'autre part, pour les épaisseurs intermédiaires (Fig. 7.12-b et c) les contraintes principales sont de signes opposés. L'accord qualitatif entre ces mesures avec la contrainte moyenne déterminée à partir des mesures *in-situ* est respecté (Tab. 7.3). Notons que les épaisseurs de couches de Mo données dans le tableau 7.3, et utilisées dans le calcul de contrainte moyenne, font bien référence à l'épaisseur de Mo cristalline, déterminée par diffraction des rayons X. Enfin, concernant la valeur du paramètre libre de contrainte a_0 , sa diminution lorsque la période Λ des multicouches diminue, est sensible.

TABEAU 7.3 – Contraintes σ_{11} , σ_{22} et paramètre libre de contrainte a_0 pour des multicouches Mo/Si de période nominale Λ déposées sur a-Si, à pression de travail fixée $P=0,24$ Pa, déduites de l'analyse des déformations par le meilleur ajustement aux données expérimentales en utilisant l'équation 4. 24. h_{Mo}^{cris} est l'épaisseur de la sous-couche de Mo déterminée par simulation des spectres DRX. Les valeurs de la contrainte moyenne déduites des mesures *in-situ* de la courbure sont reportées pour comparaison.

$\Lambda_{nominal}$ (nm)	h_{Mo}^{cris} (nm)	a_0 (nm)	σ_{11} (σ_{-110}) (GPa)	σ_{22} (σ_{002}) (GPa)	$\bar{\sigma}_{\sin^2 \psi}$ (GPa)	$\bar{\sigma}_{in-situ}$ (GPa)
5	$2,20 \pm 0,05$	$0,3136 \pm 0,0001$	$0,9 \pm 0,3$	$0,1 \pm 0,3$	$0,5 \pm 0,3$	$0,030 \pm 0,002$
7	$3,20 \pm 0,05$	$0,3140 \pm 0,0001$	$0,3 \pm 0,3$	$-1,0 \pm 0,4$	$-0,3 \pm 0,3$	$0,15 \pm 0,01$
10	$4,65 \pm 0,05$	$0,3142 \pm 0,0001$	$0,4 \pm 0,3$	$-0,4 \pm 0,4$	$-0,0 \pm 0,3$	$0,60 \pm 0,03$
15	$7,07 \pm 0,05$	$0,3145 \pm 0,0001$	$2,5 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,2$	$1,22 \pm 0,05$
30	$14,70 \pm 0,05$	$0,3147 \pm 0,0002$	$3,2 \pm 0,5$	$1,8 \pm 0,6$	$2,5 \pm 0,6$	$1,56 \pm 0,06$

L'évolution des contraintes principales σ_{11} et σ_{22} a été représentée en fonction de l'épaisseur des couches de Mo sur la figure 7.13. La contrainte moyenne déduite des mesures *in-situ*, représentée sur le même graphe, suit une évolution similaire, se situant le plus souvent entre les deux valeurs extrêmes σ_{11} et σ_{22} correspondant aux directions [-110] et [002]. Cette évolution non-monotone des contraintes avec l'épaisseur déposée est le point marquant de cette étude. Aux plus faibles épaisseurs et immédiatement après la transition amorphe-cristal, la contrainte est en tension, puis, aux épaisseurs intermédiaires ($3,5 \text{ nm} \leq h_{Mo} \leq 5,3 \text{ nm}$) un régime en compression domine l'évolution, enfin aux plus fortes épaisseurs les couches de Mo basculent vers une contrainte en tension.

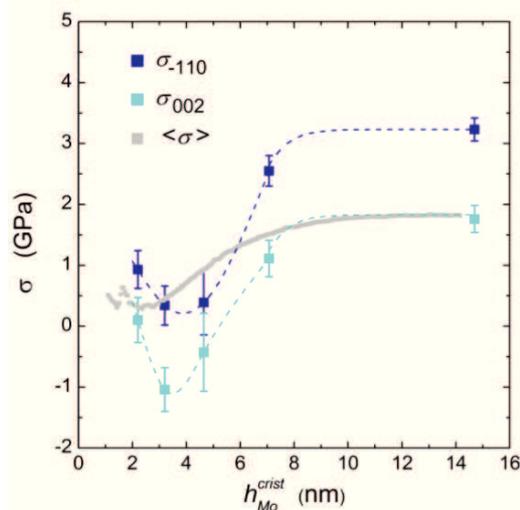


FIGURE 7.13 – Contraintes dans les sous-couches Mo des multicouches Mo/Si : les courbes des contraintes principales σ_{11} et σ_{22} sont tracées à partir des valeurs de contraintes déterminées *ex-situ* ; la courbe $\langle \sigma \rangle$ provient des mesures *in-situ* de contraintes.

Le développement complexe des contraintes durant le dépôt des sous-couches Mo est, pour l'essentiel, relié au changement de phase prenant place à h^* : phénomène transitoire signature de la cristallisation, puis se développe une composante en tension découlant du changement de volume amorphe-cristal, mais aussi de la croissance épitaxiale consécutive à la cristallisation. Les analyses *ex-situ* des multicouches de faible période Λ révèlent l'existence d'une composante en compression qui paraît également dans les mesures *in-situ* par une inflexion de la courbe immédiatement après la transition amorphe-cristal (Cf. Fig. 7.10-d, e, f ; 7.11-b). L'origine de cette composante compressive, qui disparaît rapidement avec l'épaisseur déposée, est sans doute liée à l'impact d'adatoms de forte énergie sur la couche Mo(Si) juste cristallisée.

Nous avons mis en évidence dans le chapitre 5 que la création de défauts par « atomic peening » a une efficacité renforcée dans les solutions solides cristallines $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$, en relation avec la diminution de l'énergie seuil de déplacement dans les alliages lorsque la teneur en Si des films augmente. Par ailleurs, lorsqu'un phénomène de ségrégation dynamique du Si durant la croissance est pris en compte, la concentration de Si dans les couches de Mo, qui peut être non-négligeable lors des premiers stades de dépôt de la couche Mo sur *a*-Si, va diminuer rapidement avec l'épaisseur de Mo déposée. En combinant ces deux idées, une interprétation simple de la contrainte en compression aux épaisseurs intermédiaires peut être proposée : les premiers stades de dépôt voient la croissance de Mo en phase amorphe ; la ségrégation du Si dans le Mo est alors facilitée, et l'alliage interfacial amorphe mis en évidence dans la première partie de ce chapitre en est la preuve. A la transition amorphe-cristal des couches de Mo, il y a rétro-cristallisation (Cf. Chap. 4) et la concentration en Si, certes non nulle, va décroître rapidement, la diffusion n'étant pas favorisée dans le milieu cristallisé. Ainsi, l'efficacité de création de défauts, à l'image de la concentration en Si, d'abord forte, va chuter rapidement et par conséquent la contribution en compression dû aux contraintes de croissance va être réduite.

L'évolution du paramètre de maille a_0 , en fonction de l'inverse de l'épaisseur cristalline des couches de Mo est donnée en figure 7.14.

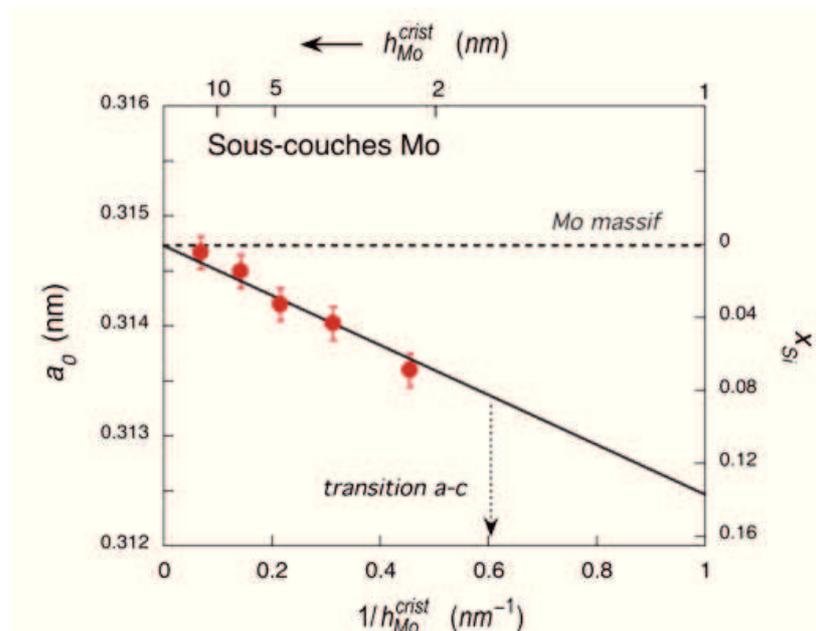


FIGURE 7.14 – Evolution du paramètre de maille libre de contraintes a_0 en fonction de la période Λ . L'échelle de droite correspond à la concentration de Si attendue dans un alliage $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ pour une valeur donnée de a_0 . L'épaisseur pour laquelle la transition cristall-amorphe est attendue dans le Mo pur déposé sur *a*-Si a également été indiquée.

S'il existe un lien entre effets chimiques et effets interfaciaux, l'amplitude sera fonction de la densité d'interfaces, qui est inversement proportionnelle à l'épaisseur des couches déposées (l'épaisseur totale des multicouches étant fixée pour la série d'échantillons). L'épaisseur cristalline des couches de Mo a été déterminée (Tab. 7.3.), de manière extrêmement précise (exemple en figure 7.3), et les barres d'incertitudes sur le paramètre de maille libre de contrainte sont déduites de la procédure d'ajustement des courbes en $\sin^2\Psi$ (intervalle de confiance à 95%). De prime abord, les valeurs de a_0 mesurées pour toutes les multicouches sont inférieures à la valeur attendue pour le Mo massif ; de plus, l'évolution de a_0 est parfaitement linéaire en fonction de la densité d'interface $1/h_{Mo}^{cryst}$. Ce type d'évolution est bien la signature d'un effet chimique se produisant aux interfaces ; en outre, le fait que l'extrapolation vers une couche épaisse de Mo (*i.e.* $1/h_{Mo}^{cryst} \rightarrow 0$) converge vers la valeur attendue du paramètre de Mo massif confirme la validité des données expérimentales. Du point de vue de la méthodologie, notons ici que pour obtenir une valeur fiable de a_0 , la valeur du paramètre prise en compte à $\Psi=0$ a été calculée à partir de la valeur de distance moyenne $d_{perp,Mo}$ déterminée par simulation du profil de diffraction, en incluant les gradients de distances.

Cet effet interfacial dans les couches cristallines de Mo peut également être interprété en termes de *ségrégation dynamique du Si* durant la croissance des couches de Mo. L'échelle de droite de la figure 7.14 a été déterminée sur la base de la corrélation entre une valeur de paramètre libre de contrainte donnée et la teneur en Si des solutions solides $Mo_{1-x}Si_x$: pour obtenir cette correspondance, une étude structurale des alliages $Mo_{1-x}Si_x$, dont le chapitre 8 présente la synthèse, a été nécessaire. Sur la figure 7.14, l'épaisseur critique de Mo pour laquelle la transition amorphe-cristal des couches de Mo prend place est indiquée par la flèche ($h_{Mo}^{cryst}=1,6$ nm, épaisseur corrigée de la quantité de Mo prisonnière dans l'alliage amorphe). Ainsi, la lecture du graphique indique que la concentration moyenne de Si à la cristallisation des couches de Mo est de $\sim 9\%$: l'interprétation de cette valeur *moyenne* de concentration est malaisée, puisque tout effet interfacial entraîne nécessairement un gradient de concentration, ainsi la concentration en Si atteinte en surface lors de la transition structurale est bien inférieure à 9%. Toutefois, il est possible de convertir nos résultats en une quantité équivalente de Si transférée vers la couche de Mo, soit l'équivalent de 0,7 monocouche de Si. En comparaison avec les valeurs obtenues dans des études antérieures sur des multicouches Mo/Ni (1,5 à 2 monocouches impliquées dans la couche d'alliage), la valeur déterminée ici est relativement faible. Ce dernier point peut être mis en relation avec la mise en évidence, dans la première partie de ce chapitre, d'un alliage interfacial d'épaisseur fixée ($\sim 1,8$ nm) et de composition donnée ($\sim Mo_{0,33}Si_{0,67}$) : il n'est pas exclu que cet alliage joue le rôle de barrière de diffusion pour le silicium dans ces multicouches.

7.4 Conclusion

En raison des limitations cinétiques imposées lors de la croissance à température ambiante par la technique de pulvérisation, les multicouches Mo/Si s'avèrent peu rugueuses ; l'empilement de couches est régulier et bien périodique. La stabilisation initiale à l'état amorphe des couches ultra-minces de molybdène, et leur transition en phase cristalline au-dessus d'une épaisseur critique $h^* \sim 2,2$ nm est un phénomène

intrinsèque à la croissance, mettant en jeu des énergies de volume et d'interface considérables. Grâce au suivi *in-situ* de la courbure, nous avons mis en évidence que l'application de fortes tensions de polarisation (- 90 V et -150 V) au substrat durant la croissance augmente sensiblement l'énergie moyenne déposée par adatome, et est par conséquent à l'origine d'une composante compressive en phase cristalline ; malgré cela, aucune influence sur le phénomène interfacial n'est détectée.

Les caractérisations *ex-situ* de l'état de déformation - contrainte des sous-couches de Mo nous ont livré des informations complémentaires à celles issues des études *in-situ*. Elles mettent en avant une anisotropie importante des déformations et également des contraintes, ce qui suggère l'absence d'interactions de grain à grain lors de la croissance colonnaire des couches de Mo à la cristallisation. Cet effet a d'ailleurs été mis en évidence et discuté sur des films plus épais dans le chapitre 4. Enfin, à la contrainte de tension associée à un changement de volume lors de la transition structurale, se superposent des contraintes de croissance dont nous avons pu faire varier l'ampleur en modifiant les conditions énergétiques des adatoms déposés. Les contraintes en compression ainsi générées sont biaxiales.

La formation d'un alliage interfacial amorphe riche en Si aux interfaces de systèmes métal-semiconducteur a été abondamment documentée dans la littérature, et sa genèse est indépendante des conditions de travail. L'alliage à l'interface Mo-sur-Si est caractérisé par une épaisseur constante de ~1,8 nm, et une composition voisine de $\text{Mo}_{0,33}\text{Si}_{0,67}$, déduite de la quantité de Mo impliquée dans la phase amorphe. L'étude présentée dans ce chapitre avait, avant tout, comme objectif d'identifier et de quantifier l'existence d'effets chimiques dans les couches cristallines de Mo. Il ne fait pas de doute qu'une diffusion d'atomes de Si dans le Mo est bien présente ; l'étude du paramètre libre de contrainte indique une concentration moyenne de Si de ~9 % dans la couche de Mo lorsque l'épaisseur de la couche atteint celle de la transition amorphe-cristal, ce qui donne une borne supérieure à la concentration lors du déclenchement du changement de phase. Cette diffusion en phase solide implique une plus grande mobilité des atomes de Si, elle peut être attribuée à un **phénomène de ségrégation dynamique**. Une corrélation est clairement établie entre cet effet chimique et l'apparition d'une contrainte compressive aux très faibles épaisseurs. Cette évolution complexe dans les couches cristallines ultra-minces traduit la forte sensibilité à la création de défauts des solutions solides métastables lors des transferts d'énergie cinétique des espèces pulvérisées au film (Cf. Chap. 5).

Chapitre 8

Propriétés physiques et mécaniques des solutions solides métastables $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$

8.1 Introduction

La possibilité de préparer des solutions solides chimiquement désordonnées dans des états hors équilibre par condensation de la phase vapeur, pose la question de l'instabilité croissante d'une phase cristalline amenée de plus en plus loin de son état d'équilibre et, à un stade ultime, de son amorphisation. C'est cette approche progressive vers une instabilité du réseau cristallin qui nous a permis dans le chapitre 4 de mettre en évidence le rôle des interfaces sur la stabilisation d'une phase amorphe. Les propriétés structurales, électroniques et mécaniques de ces alliages hors-équilibre, qui associent deux éléments aussi différents qu'un métal et un semi-conducteur, ne sont pas aisément prédictibles. L'état semi-conducteur n'est pas le seul état possible, il est en effet bien connu que le silicium allié à de nombreux métaux de transition donne lieu à la formation de siliciures à forte enthalpie de formation qui, même riches en silicium, sont réfractaires, possèdent un caractère métallique et des propriétés mécaniques assez exceptionnelles. Le composé MoSi_2 en est un exemple.

La nécessité de connaître les propriétés élastiques des films d'alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ ($0 < x < 1$) préparés par pulvérisation magnétron est apparue à plusieurs reprises au cours de ce travail, que ce soit pour évaluer la relation entre la contrainte induite et le changement de phase, ou encore pour interpréter l'augmentation surprenante de la contrainte de compression générée dans les films polycristallins lorsque la fraction atomique en Si augmente. C'est dans ce contexte que nous avons souhaité étudier et dégager les propriétés physiques nouvelles et originales qui apparaissent lorsque les deux éléments interagissent et forment des phases homogènes hors équilibre. D'une façon plus générale, l'étude du comportement de phases métastables présente un intérêt primordial lorsque les dimensions sont réduites à l'échelle nanométrique comme ceci est le cas des films minces utilisés dans certains dispositifs, tels par exemple ceux de la microélectronique. La formation d'alliages interfaciaux peut être associée à une forte réactivité chimique, à un processus de diffusion à l'état solide ou encore favorisée localement lors d'une croissance en épitaxie dans des systèmes à grand désaccord de paramètre cristallin.

Les films d'alliage $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ ont été déposés par co-pulvérisation magnétron sur des sous-couches de ~ 9 nm de *c*-Mo ou *a*-Si, également sur un substrat de Si recouvert d'une couche native d'oxyde, dans les mêmes

conditions que celles qui ont été décrites précédemment : température ambiante, vitesse de dépôt ajustée à $0,120 \pm 0,005$ nm/s et sous une pression de travail (gaz argon) de 0,24 Pa. Les épaisseurs des films étaient adaptées aux exigences des différentes techniques de caractérisation et variaient ainsi de 60 nm à 600 nm.

A la suite de cette introduction, nous donnerons un bref aperçu des propriétés électroniques de ces alliages. Dans la section 3, nous donnerons quelques informations complémentaires sur leurs propriétés structurales. Nous mettrons en évidence une forte évolution de la densité de ces alliages associée à un changement de coordinance lorsque la fraction atomique en Si croît. Enfin la section 4 sera dédiée à l'étude des propriétés élastiques à l'aide de différentes méthodes, des techniques acoustiques (l'acoustique picoseconde en collaboration avec L. Belliard et B. Perrin de l'INSP Paris 6 et la spectroscopie de diffusion Brillouin en collaboration avec Ph. Djemia au LSPM, Paris-Nord) et une méthode plus directe, la nanoindentation (*coll.* C. Tromas au laboratoire PhyMat).

8.2 Transition métal – semi-conducteur

Nous avons souhaité tout d'abord caractériser la résistivité électrique de ces films. Les mesures étaient réalisées à température ambiante en employant la méthode conventionnelle à quatre points sur des films déposés sur un substrat de Si recouvert d'une couche d'oxyde natif. On impose un courant I continu fixé à 1 mA (excepté pour le Si pour lequel I était limité à 1 μ A) à l'aide d'un générateur stabilisé à 1 μ A entre les deux sondes extérieures et la différence de potentiel V est mesurée entre les deux sondes intérieures à l'aide d'un voltmètre numérique de résolution 0,1 μ V. Les mesures étaient répétées sur différentes zones de l'échantillon, typiquement 5, et pour chacune des mesures les valeurs étaient relevées également en inversant le sens du courant. En prenant en compte la symétrie des lignes de champ dans le film conducteur et la géométrie des quatre sondes disposées à équidistance, la résistivité électrique du film s'exprime selon :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} h \quad (8.1)$$

avec, h , l'épaisseur du film. Il est intéressant de noter que la mesure est indépendante de la distance entre les pointes. Les épaisseurs des films (100 - 150 nm) étaient déterminées très précisément par une analyse des spectres de réflectivité X , avec une précision meilleure que 1%.

La figure 8.1 résume les résultats de cette étude. Le graphe principal reporte l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la teneur en Si. L'évolution correspondante de la résistivité selon une représentation logarithmique est montrée en insert de cette figure, elle met plus spécifiquement en valeur le changement de comportement du film dans le domaine plus résistif.

Partant d'une faible résistivité (forte conductivité) du film polycristallin de Mo pur (14,7 $\mu\Omega$.cm), nous notons une très forte sensibilité à la présence d'impuretés de Si dans les solutions solides puisque pour $x=0,04$ la résistivité est augmentée d'un facteur 3. Cette évolution se poursuit et l'on tend vers une valeur à saturation de la résistivité de 160 - 180 $\mu\Omega$.cm. L'augmentation initiale en phase cristalline ($x < 0,19$) ne peut s'expliquer

sur la base d'un effet de taille puisque, pour ces films déposés sur un substrat de Si, la taille des grains augmente avec x . L'augmentation de la résistivité de ces solutions solides métastables sursaturées traduit donc l'influence grandissante d'un désordre atomique intragrain. Ce désordre contient indéniablement une composante statique, mais peut également comporter une composante dynamique.

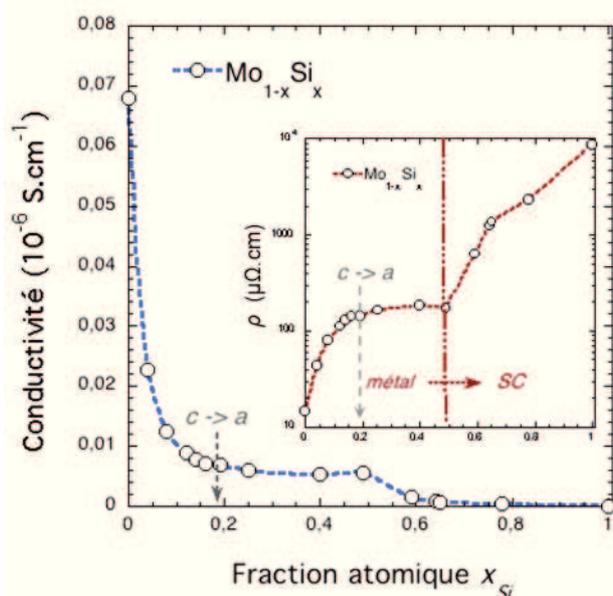


FIGURE 8.1 – Evolution de la conductivité électrique des solutions solides $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ avec la fraction atomique en Si. La valeur seuil x_{c-a} à partir de laquelle les solutions solides cristallines deviennent instables relativement à une phase amorphe est indiquée. L'évolution correspondante de la résistivité donnée en insert de cette figure met en évidence une transition d'un comportement métallique à un comportement semi-conducteur à $x > 0,5$.

Aucune discontinuité n'est observée à la transition cristal-amorphe, l'évolution de la résistivité en phase cristalline tend progressivement vers celle des alliages amorphes ($0,19 < x < 0,55$) de $160 - 180 \mu\Omega.cm$. La valeur atteinte est typique de celles généralement observées dans les alliages métalliques amorphes ; on estime qu'elle correspond à la situation limite, dite d'Ioffe- Riegel (Ioffe, 1960), où le libre parcours moyen des électrons libres est de l'ordre des distances interatomiques. Au-delà de $x = 0,55$, on assiste finalement à une augmentation brutale qui traduit une transition vers un régime semi-conducteur. Ce changement de comportement reflète un changement important du point de vue de la structure électronique. Nous pouvons par conséquent distinguer deux domaines, le premier à $x < 0,55$ où les alliages sont métalliques et le second, à $x > 0,55$, pour lequel ils sont semi-conducteurs.

8.3 Propriétés structurales

La microstructure des solutions solides cristallines : structure, texture et taille des domaines diffractants dans la direction de croissance, état de déformation – contrainte des films déposés sur des sous-couches de Si ou sur une sous-couche de Mo ont été présentées dans les Chapitres 4 et 5. Nous souhaitons ici étudier l'évolution de la densité avec la fraction en Si. Cette donnée apporte un éclairage intéressant sur l'environnement local des phases amorphes, elle est également requise si l'on souhaite déduire des mesures de vitesse des ondes acoustiques, les constantes élastiques du film.

Réflectivité X - Principe

L'acquisition des spectres de réflectivité en mode spéculaire permet de remonter aux caractéristiques de couches uniques ou de celles d'un empilement (nombre de bicouches, densité, période, rugosité,...) ainsi qu'à leur indice de réfraction :

$$n = 1 - \delta(\lambda) - i\beta(\lambda)$$

- avec
- $\delta(\lambda)$, le décrément relativement à l'unité de l'indice de réfraction
 - $\beta(\lambda)$, le terme caractérisant l'absorption du matériau.

L'angle de réflexion totale θ_c par rapport à la surface se déduit des lois de Snell -Descartes :

$$\theta_c = \sqrt{2\delta} \quad (\text{en négligeant l'absorption}). \quad (8.2)$$

Il est directement lié à la densité du matériau étudié. Une description du diffractomètre et des conditions utilisées pour l'acquisition des spectres est donnée en Annexe C.

Réflectivité X des films d'alliages $Mo_{1-x}Si_x$ et évolution de leur densité

L'épaisseur des échantillons destinés à des études en diffusion Brillouin était comprise entre 260 et 280 nm, limite expérimentale pour les mesures de l'épaisseur par réflectivité X. La plupart de ces échantillons ont fait également l'objet de mesures d'acoustique picoseconde, bien que dans certains cas des films de plus faible épaisseur (100 à 150 nm) étaient choisis. Nous présentons sur la figure 8.2 les spectres de réflectivité X de deux séries d'alliages métastables, les premiers à $x < 0,16$ sont cristallins, les seconds sont ceux d'alliages amorphes $x > 0,19$.

L'ajustement du modèle aux données expérimentales permet d'obtenir les différents paramètres intervenant dans le spectre de réflectivité : l'épaisseur du film ou des différentes couches, les indices et les rugosités de surface et d'interface. La rugosité *rms* d'une interface ou d'une surface est prise en compte en introduisant une correction, par un facteur de type Debye-Waller, sur l'amplitude réfléchie à chaque interface. Il est préalablement nécessaire pour le calcul de considérer les caractéristiques géométriques du montage, telles la divergence du faisceau à la sortie du monochromateur, la largeur de la fente d'acceptance, *etc...* Notre procédure d'ajustement est la suivante :

- dans une première étape, les indices et les épaisseurs sont prises égales aux valeurs nominales, puis nous cherchons par ajustements successifs à les faire varier; une petite couche d'oxyde natif est systématiquement introduite à l'interface film/Si ;
- quand une certaine convergence est obtenue, nous laissons varier les rugosités ;
- enfin, nous introduisons éventuellement une couche de surface qui prend en compte une possible oxydation de la surface du film.

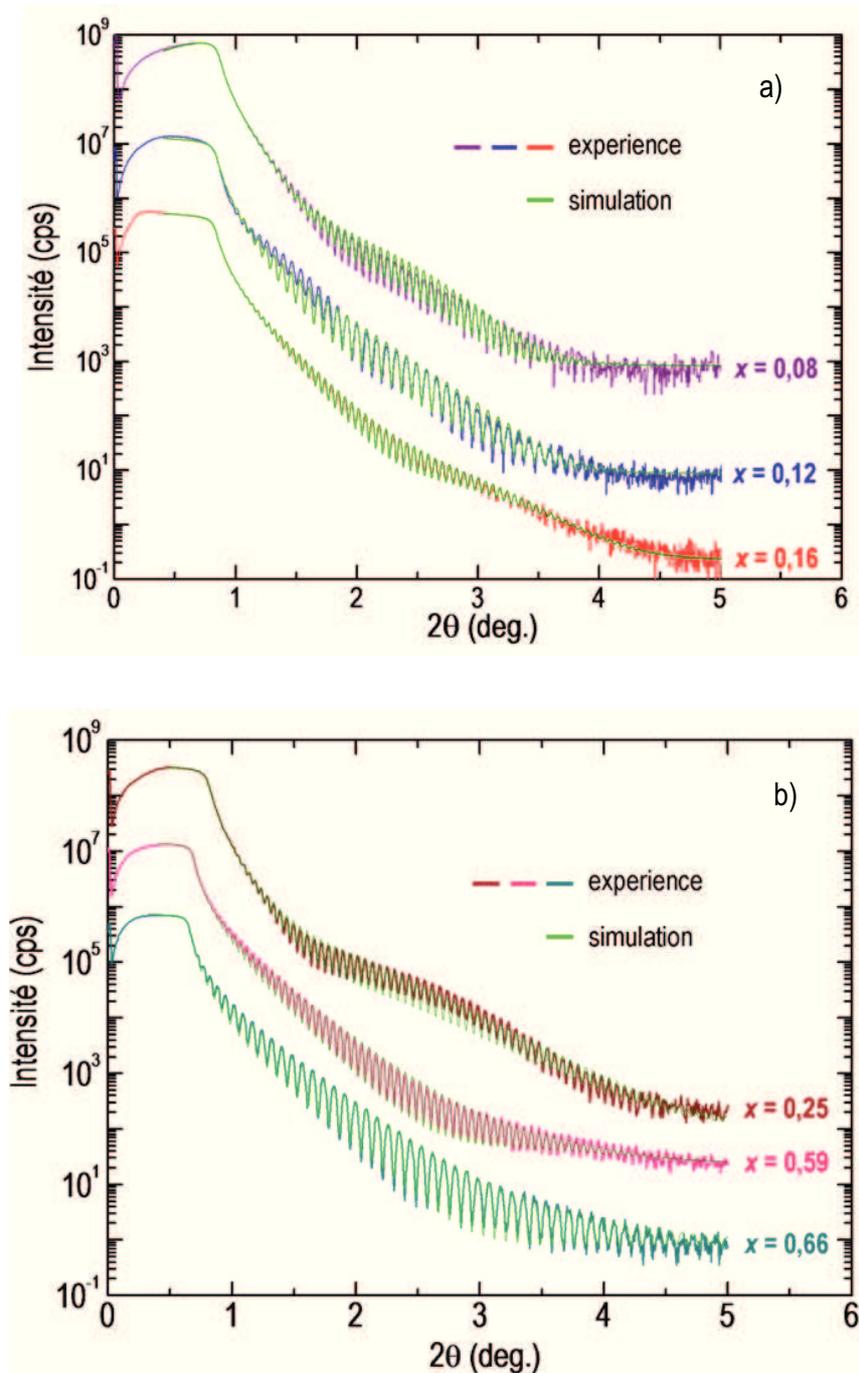


FIGURE 8.2 – Spectres de réflectivité X obtenus sur des films d’alliages $Mo_{1-x}Si_x$ métastables et simulations correspondantes, a) solutions solides cristallines (structure CC) de composition $x_{Si} < 0,19$; b) alliages amorphes de composition $x_{Si} > 0,19$.

La figure 8.3 montre l’évolution de la masse volumique ρ versus la fraction atomique x . Aucun écart significatif n’a pu être mis en évidence en termes de densité entre les films déposés sur Si ou sur une sous-couche Mo, nous n’avons par conséquent apporté aucune distinction entre les données sur cette figure. La masse volumique ρ décroît d’une manière relativement continue avec x . L’estimation des incertitudes sur ρ est assez délicate. La plus grosse source d’erreur tient à la procédure d’alignement du diffractomètre ; en optimisant les réglages, nous estimons que l’incertitude sur l’angle θ est inférieure à $0,001^\circ$, incertitude que

nous avons toutefois majorée car les spectres étaient acquis avec un pas de mesure de $0,002^\circ$. En considérant les équations (8.2) et (8.3), l'incertitude relative sur ρ s'écrit :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = 2 \frac{\Delta\theta_c}{\theta_c} \quad (8.3)$$

Pour les deux situations extrêmes, celles d'une couche de Mo et d'une couche de Si, les valeurs de θ_c sont égales à $0,45^\circ$ et $0,24^\circ$, respectivement ; $\Delta\rho/\rho$ varie alors de 0,9% à 1,7%. Les barres correspondantes d'incertitudes, en supposant une loi linéaire avec x , sont reportées sur la figure.

En prenant en compte les valeurs des masses atomiques de Mo et Si, nous avons pu déduire des valeurs mesurées de ρ , le volume atomique moyen v_0 des atomes. L'évolution correspondante est représentée sur la figure 8.3-b. D'une manière assez surprenante, l'évolution avec x est non monotone : à $x < 0,5$, le volume atomique moyen décroît, alors qu'à partir de $x > 0,5$, un décrochement par rapport à cette tendance est observé, v_0 croît et tend vers la valeur $v_0 = 19,9 \pm 0,3 \text{ \AA}^3$ pour $x = 1$ (a-Si). Comme précédemment discuté (Cf. Chap. 6), les films de silicium amorphe obtenus par pulvérisation magnétron présentent une masse volumique ($\rho \sim 2,34 \pm 0,04 \text{ g.cm}^{-3}$) très proche de celle de la structure cristalline diamant ($2,33 \text{ g/cm}^3$), sensiblement supérieure à la valeur ($2,29 \text{ g/cm}^3$) mesurée pour un amorphe formé par implantation (Custer *et al.*, 1994) ou à celle ($2,27 \text{ g/cm}^3$) déduite de calculs en DM par Daisenberger *et al.* (2007) ou de calculs *ab initio* ($2,284 \text{ g/cm}^3$) par Durandulu et Drabold (2003). Néanmoins, la phase amorphe formée correspond indéniablement à une phase de basse densité, dite phase LDA. La masse volumique de la phase haute densité (HDA) atteint en effet $2,91 \text{ g/cm}^3$ sous une pression hydrostatique $P = 12 \text{ GPa}$, si nous nous référons aux valeurs calculées en DM de Morishita (2004), $2,58 \text{ g/cm}^3$ dans la limite $P = 0$ selon ceux de Daisenberger *et al.* (2007) ou $3,07 \text{ g/cm}^3$ selon Duranduru et Drabold (2003).

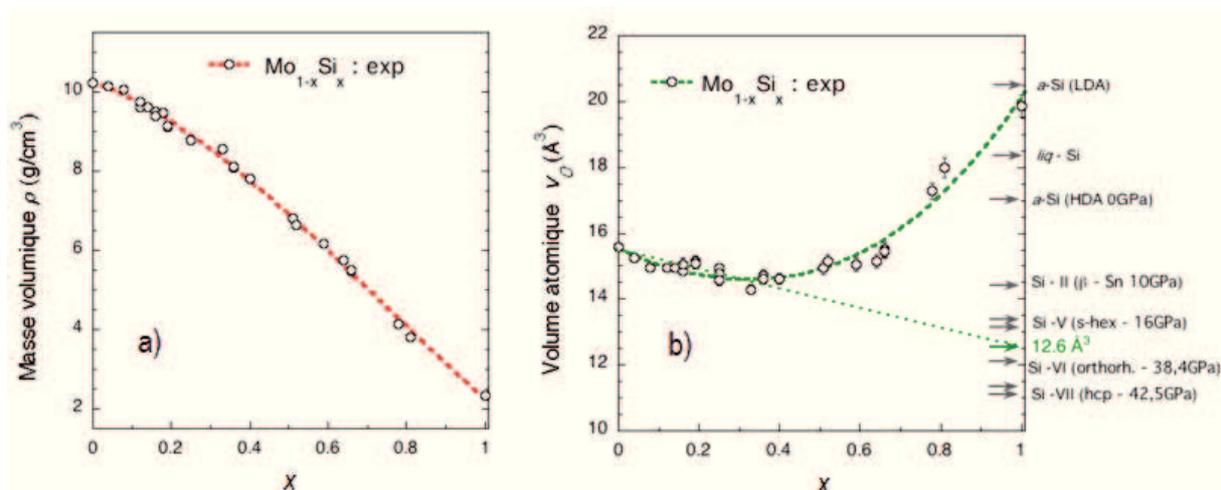


FIGURE 8.3 – Masses volumiques des films $Mo_{1-x}Si_x$ déduites des simulations des spectres de réflectivité X (a) et évolution du volume atomique moyen vs x_{Si} (b). Les lignes en tirets sont simplement des guides pour les yeux. La droite en trait pointillé dans la figure b) donne par extrapolation une estimation du volume atomique du Si dans la structure CC. Les volumes atomiques des différentes phases cristallines ou amorphes du silicium (Cf. références dans la table 8.1) sont reportés pour comparaison.

La présence de deux régimes observés sur la figure 8.3-b s'interprète aisément si l'on se reporte aux propriétés électroniques de ces alliages. Une réduction de volume avec la teneur en Si est observée lorsque l'alliage est métallique, alors qu'une augmentation est induite lorsque les alliages présentent un caractère

covalent. Les atomes de Si insérés dans un alliage riche en Mo présentent un volume atomique moyen considérablement plus petit que celui du Mo; une extrapolation à $x=1$ de la tangente à la courbe en $x=0$, donne $v_{Si}^{Met} \approx 12,6 \pm 0,4 \text{ \AA}^3$. Sur l'échelle droite de cette figure, sont indiquées les valeurs des volumes atomiques observés pour différentes phases cristallines du Si. Il est important de noter que ces phases sont pour la plupart formées sous pression hydrostatique ; leur volume est souvent donné à la pression où la transition est induite (expérience ou calcul). A titre tout à fait indicatif, nous reportons dans le tableau 8.1 les propriétés structurales des différentes phases. Il est intéressant de remarquer que le volume v_{Si}^{Met} du Si obtenu par extrapolation de l'évolution des alliages $Mo_{1-x}Si_x$ de structure CC est très proche de celui de la phase Si-V de structure hexagonale et de nombre de coordination $Z = 8$.

Evolution du paramètre de maille libre de contrainte

La figure ci- dessous (Fig. 8.4) montre l'évolution du paramètre « libre de contrainte » a_0 des solutions solides cristallines des deux séries de films étudiés par la méthode des $\sin^2 \psi$ (Cf. Chap. 4 et 5). L'état de contrainte était de signe opposé, tension lorsque l'alliage était déposé sur *a*-Si et compression lors d'un dépôt sur Mo (110). Les paramètres « libres de contrainte » sont égaux aux incertitudes près pour ces deux séries d'alliages, ce qui valide la description selon un état de contrainte purement biaxial. L'évolution correspondante du volume atomique moyen est donnée en insert de cette figure. La valeur extrapolée à $x_{Si}=1$, $v_{Si}^{Met} \approx 13,1 \pm 0,5 \text{ \AA}^3$, est en bon accord avec la valeur, $v_{Si}^{Met} \approx 12,6 \pm 0,4 \text{ \AA}^3$, déduite précédemment.

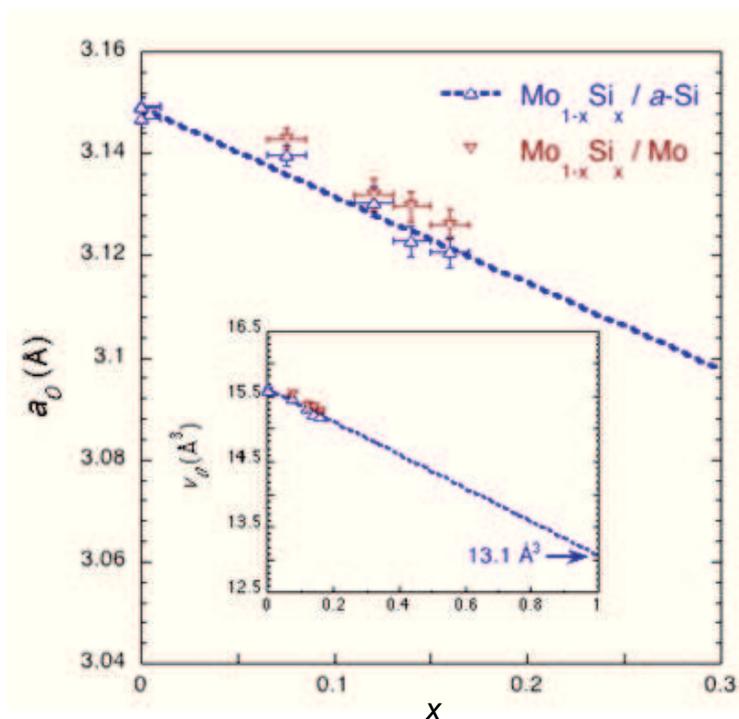


FIGURE 8.4 – Paramètres libres de contrainte a_0 déduit des analyses $a_{\psi, \theta} - f(\sin^2 \Psi)$ pour différents films $Mo_{1-x}Si_x$ déposés sur une sous-couche *a*-Si (symboles bleus) ou Mo (symboles rouge). L'évolution du volume atomique déduit de ces mesures est montrée en insert.

TABLEAU 8.1 – Propriétés structurales du silicium cristallin sous pression : nombre de coordination Z , paramètres de maille (a , b , c) ; rayon atomique, volume V par atome en \AA^3 ou volume relatif par rapport à la phase c -Si (cubique –diamant), angle entre liaisons α , module de compression B , et références des articles.

P (GPa)	Structure	Notation & nombre Z	V/at (\AA^3)	Paramètres cristallins (\AA) Module de compression B (GPa)	Références
10^{-4}	c. diamant	Si -I $Z = 4$	$V_i = 20,06$	$a = 5,268$ (Jamieson) $a = 5,282$ à 12GPa (Hu) $B_0 = 98\text{GPa}$	J.C. Jamieson, Science 139, 762, 1963 (exp : XRD) H J.Z. Hu <i>et al</i> PRB86, 34, 4679, 1986.(exp : XRD)
10^{-4}	c. diamant	Si -I $Z = 4$	$V_i = 20,06$	$R = 2,377$ $P = 0$ $\alpha = 109,48^\circ$ $B_0 = 97,6\text{GPa}$	M. Durandurdu & D.A. Drabold, PRB 64, 014101,2001 (calc) H J.Z. Hu <i>et al</i> PRB86, 34, 4679, 1986. (exp : XRD)
~ 11	β -Sn (type A5) bct	Si -II $Z = 6$	13,553 (Needs) 14,17 (Hu) $0,7*V_i$ à 10GPa (Olijnyk)	$a = 4,69$; $c = 2,578$ $B = 119-123\text{GPa}$	J.C. Jamieson, Science 139, 762, 1963 (exp : XRD) R.J. Needs & R.M. Martin, PRB 50, 5390, 1984 (calculs) H. Olijnyk <i>et al</i> , Phys. Lett. 103A, 137, 1984 (exp : EDXD) J.Z. Hu <i>et al</i> , Solid State Com. 51,263, 1984 ; PRB86, 34, 4679, 1986(exp : XRD)
13-18	Phase intermédiaire Orthorhomb.	Si-XI	13,6	$a = 4,737$; $b = 4,502$; $c = 2,5501$	M.I. McMahon <i>et al</i> , PRB47, 8337, 1993 ; PRB50, 739, 1994 (exp : EDXD)
13-16	Hexagonal simple	Si-V $Z = 8$	13,45 (Hu) à 16GPa 12,3 à 41GPa (Hu) 13,12 (Olijnyk) 13,23 à $14,3\text{GPa}$ (Needs) $0,66V_i$ à 16GPa $0,62V_i$ à 36GPa (Olijnyk) $0,62V_i$ à $29,5\text{GPa}$, (Durandurlu)	$a = 2,551$; $b = 2,387$ (Hu) $B = 310\text{GPa}$ $R = 2,479$ $\alpha = 100,6^\circ$ (Hu)	H. Olijnyk <i>et al</i> , Phys. Lett. 103A, 137, 1984 (exp : EDXD) R.J. Needs & R.M. Martin, PRB 50, 5390, 1984 (calculs) J.Z. Hu <i>et al</i> , Solid State Com. 51,263, 1984 J.Z. Hu <i>et al</i> PRB86, 34, 4679, 1986 K.J. Chang & M.L. Cohen, PRB30, 5376, 1984 (calc)
37.6	Orthorhomb. (CsV)	Si-VI $Z = 8-12$	12,1 à $38,4\text{GPa}$ 11 à 47GPa		H. Olijnyk <i>et al</i> , Phys. Lett. 103A, 137, 1984
42	hcp	Si-VII $Z = 12$	11,1 à $42,5\text{GPa}$ 10,8 at 49GPa 11,4+/-0,2 à 42GPa (Hu) $0,56*V_i$ à 42GPa (Olijnyk)	$a = 2,4729$; $c = 4,188$ (Olijnyk) $a = 2,524$; $c = 4,142$ (Hu)	Olijnyk <i>et al</i> , Phys. Lett. 103A, 137, 1984 H J.Z. Hu <i>et al</i> PRB86, 34, 4679, 1986.
78	cfc	Si-X $Z = 12$	9,52		S.J. Duclos <i>et al</i> , PRL 58, 775, 1990 Exp : EDXD

8.4 Propriétés élastiques

8.4.1 Méthodes expérimentales

L'acoustique picoseconde : principe et application

L'idée d'engendrer des ultrasons sans contact avec le matériau en déposant de l'énergie à sa surface est apparue au début des années soixante (White, 1963). Ce n'est qu'au milieu des années quatre-vingt qu'Humphrey J. Maris *et al.* eurent l'idée d'utiliser des impulsions laser sub-picoseconde pour exciter des impulsions acoustiques picoseconde (Thomsen *et al.* 1986) ; ce n'est toutefois que depuis l'avènement des oscillateurs titane-saphir que l'acoustique picoseconde connût un réel essor. L'expérience de type pompe /sonde consiste à utiliser un laser impulsif (pompe) pour engendrer des ondes élastiques et à les détecter, après un délai fixé par l'expérimentateur, grâce à une impulsion sonde de puissance bien plus faible.

L'excitation des impulsions acoustiques résulte d'une absorption photothermique de l'impulsion laser dans un milieu fortement absorbant. On utilise pour cela une impulsion de durée ultra-brève (~ 100 fs) d'un laser "pompe" de forte puissance (énergie par impulsion de l'ordre du nJ), opérant dans le domaine du proche IR (~ 750 nm). Toute une séquence de processus physiques est alors engendrée. Les photons absorbés excitent tout d'abord les électrons du matériau sur une distance caractéristique de la longueur d'absorption (typiquement de l'ordre de 10nm dans les métaux, mais de l'ordre de plusieurs microns dans le silicium). Ces électrons diffusent plus ou moins selon les propriétés du milieu, puis se "thermalisent" rapidement en cédant leur énergie au réseau (en des temps inférieurs à la picoseconde). L'échauffement local ainsi créé donne lieu à une brutale dilatation du milieu sur une distance égale à la longueur de pénétration locale (voire plus grande en présence de diffusion). Ce brusque gradient de température donne naissance à un champ de contraintes thermiques, qui lui-même induit une déformation (associée au déplacement de matière) dont une partie va se propager perpendiculairement à l'échantillon (avec des vitesses de l'ordre de quelques nm/ps) ; on a ainsi donné naissance à une onde acoustique de compression (onde longitudinale). La vitesse v_l de ces ondes est fonction d'une seule constante élastique de rigidité C_{33} . L'équation de propagation du déplacement acoustique et les solutions correspondantes, en tenant compte des conditions aux limites, sont obtenues à partir du principe fondamental de la dynamique.

Du point de vue de la détection, la méthode consiste à mesurer la variation relative de la réflectivité $\Delta r / r_0$ ($< 10^{-3}$!) due à la présence de l'impulsion acoustique en fonction du retard entre une impulsion sonde et l'impulsion pompe (d'excitation) (Cf. Fig. 8.5-a). Le faisceau « sonde » formé à partir d'une lame séparatrice suit alors un chemin dont la longueur est ajustable par asservissement : c'est la ligne retard représentée sur la figure 8.5-b.

La variation de réflectivité contient en fait deux termes dont l'un, réel, provient de l'effet photo - élastique (amplitude) et le second, imaginaire, des mouvements de surface (phase). En 1996, Bernard Perrin *et al.* (Perrin *et al.*, 1996^{a,b}, 1999) ont proposé l'emploi d'un interféromètre pour mesurer la variation relative de réflectivité permettant une mesure simultanée des deux contributions, et plus particulièrement de la partie imaginaire (phase).

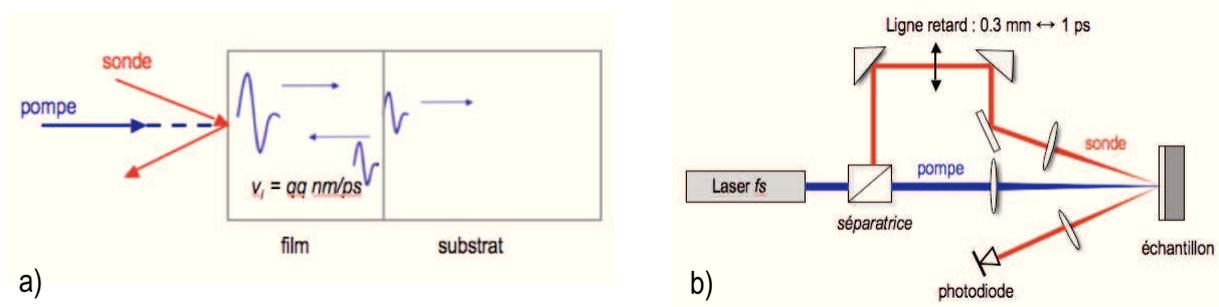


FIGURE 8.5 – Principe d'une expérience d'acoustique picoseconde (a) et dispositif de mesure en réflectométrie (b).

Pour un laser dont le taux de répétitions est par exemple de 82 MHz, on peut dire que chaque seconde, on réalise 82 millions d'expériences identiques, séparées entre elles par conséquent d'un intervalle de temps dont la durée est 12 ns. Lorsqu'on engendre ainsi des ondes ultrasonores dans une couche épaisse (quelques dizaines ou centaines de nanomètres), les impulsions acoustiques se réfléchissent à l'interface film/substrat et font des aller-retours dans la couche donnant naissance à la surface à des échos à intervalles de temps réguliers (expérience de type SONAR) de l'ordre de quelques picosecondes. Les ondes ainsi générées sont de relativement basse fréquence. Des mesures de la vitesse longitudinale v_l des impulsions acoustiques ont été réalisées par L. Belliard et B. Perrin (INSP, Paris 6) sur des films alliages $Mo_{1-x}Si_x$, déposés soit sur *a*-Si, soit sur *c*-Mo. La figure 8.6 reporte à titre d'illustration deux spectres.

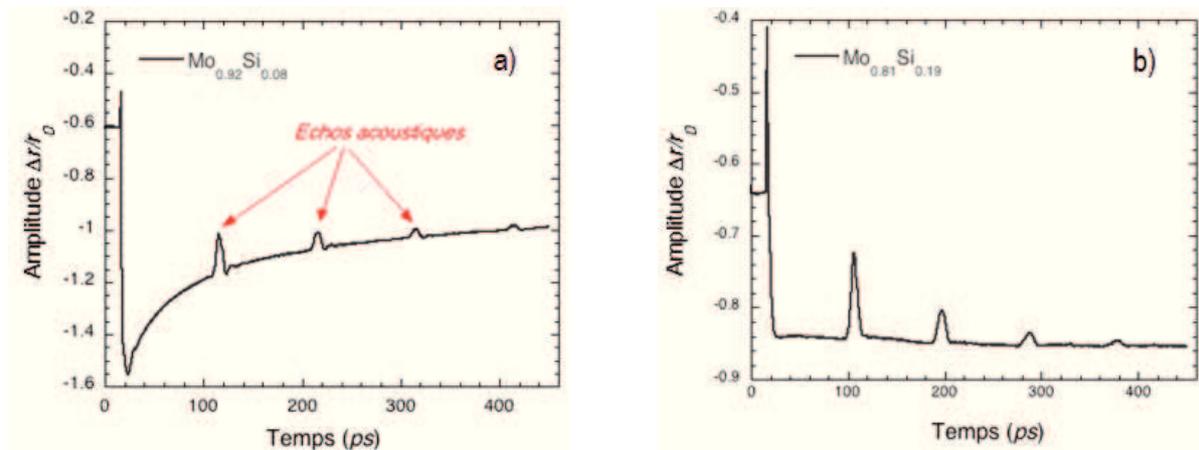


FIGURE 8.6 – Spectres d'acoustique picoseconde : variation relative de l'amplitude du faisceau sonde réfléchi sur deux films d'alliages $Mo_{0.92}Si_{0.08}$ ($h = 309 \text{ nm}$) et $Mo_{0.81}Si_{0.19}$ ($h = 267 \text{ nm}$) en fonction du temps. On peut noter en plus de la présence des échos un changement brutal et très transitoire de l'amplitude initiale lié au transfert d'énergie au gaz d'électrons et à sa désexcitation (retard d'impact du faisceau sonde relativement au faisceau pompe nul), ainsi que la présence d'un fond continu non nul provenant d'un échauffement du réseau plus ou moins stable selon la diffusivité thermique du milieu.

La mesure de l'intervalle de temps entre échos successifs permet de mesurer, si l'épaisseur du film est connue, la vitesse acoustique v_l selon la direction longitudinale. Cette mesure dans le milieu donne directement accès à la constante élastique effective C_{33} du film dans la direction longitudinale selon :

$$\rho v_l^2 = C_{33} \quad (8.4)$$

où ρ est la masse volumique du milieu. Cette technique, remarquablement précise du point de vue de la résolution temporelle, est en revanche tributaire d'une bonne connaissance des caractéristiques du film, telles l'épaisseur et la masse volumique.

La diffusion Brillouin : principe et application

La spectroscopie Brillouin de surface (BLS) constitue une technique « sans-contact » très riche d'informations, permettant en particulier de déterminer les propriétés élastiques de films minces ou de matériaux massifs. Cette technique de mesure exploite la diffusion de la lumière pour sonder les propriétés des ondes acoustiques de surface, soit dans une couche supportée sur un substrat, soit dans un solide massif. Dans les matériaux opaques, la diffusion inélastique de la lumière résulte principalement du mécanisme d'ondulation dynamique (*ripple scattering*), mis en évidence par London et Sandercock (1980), imputable aux ondes de surface auxquelles sont associées un déplacement normal à la surface de composante non nulle. La fréquence de la lumière diffusée est alors déplacée à de plus basses fréquences. Plus précisément, la différence entre les vecteurs d'onde de la lumière incidente et diffusée est égale au vecteur d'onde \vec{K} de l'onde élastique concernée et par conséquent la variation de la fréquence lumineuse ($f_i - f_d$) est respectivement égale (diffusion « stokes ») ou opposée (diffusion « antistokes ») à la fréquence F de l'onde acoustique. Notons qu'à l'interprétation classique s'appuyant sur la comparaison à chaque instant des phases des ondes, on peut substituer une interprétation corpusculaire : le phénomène correspond, dans ce schéma, à la création (diffusion « stokes ») ou à l'annihilation (diffusion « antistokes ») d'un phonon acoustique par interaction avec un photon incident donnant naissance à un photon diffusé ; le respect des règles de conservation de l'énergie et de l'impulsion permet de déterminer l'énergie des photons générés au cours de ce processus. Dans une expérience de diffusion Brillouin, l'interaction avec les ondes de surface ne s'observe que si la composante tangentielle ($\vec{k}_{i||} - \vec{k}_{d||}$) est égale ou opposée à $\vec{K}_{||}$ de l'onde acoustique. La configuration géométrique la plus utilisée (Fig. 8.7) est celle où les mesures sont réalisées en rétrodiffusion, ainsi $|\vec{K}_{||}| = 4\pi \sin(\theta) / \lambda$ où θ est l'angle d'incidence du faisceau de lumière.

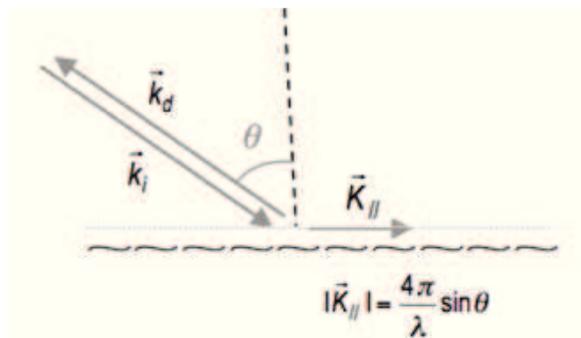


FIGURE 8. 7 – Représentation schématique de la diffusion de la lumière sur une surface en géométrie de rétrodiffusion.

La vitesse de la lumière étant bien supérieure à celle de l'onde acoustique, le déplacement en fréquence, d'une dizaine de GHz, est seulement le cent-millième de la fréquence de la lumière incidente ($\sim 10^{15}$ Hz) ; elle se mesure à l'aide d'un dispositif interférométrique de type Fabry-Perot. Le montage expérimental utilisé au LSPM (Paris-Nord) comporte deux lames Fabry-Perot montées en série et le faisceau de lumière passe trois fois à travers l'ensemble du dispositif pour obtenir un contraste important (10^{10}) et une résolution suffisante, typiquement 0,1 GHz (Fig. 8.8). De manière pratique, le faisceau de lumière monochromatique, produit par un laser à Argon ionisé ($\lambda = 514,5$ nm), est focalisé sur l'échantillon. Le diamètre de la tache laser est de l'ordre de $100 \mu\text{m}$ et l'angle d'incidence pris par référence avec la normale Oz peut être modifié entre 0 et 75° . Les spectres sont acquis pour quatre à six angles différents et le temps d'acquisition d'un spectre varie entre 10^3 et 10^4 secondes.

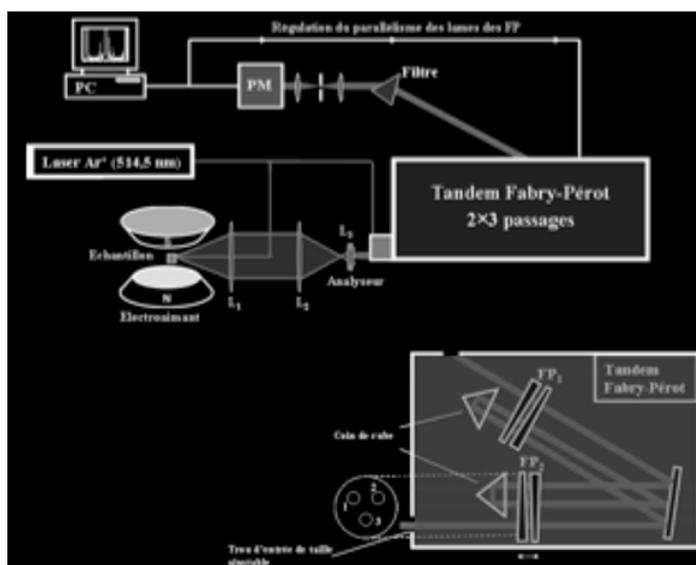


FIGURE 8. 8 – Montage expérimental pour les mesures de spectroscopie Brillouin en géométrie de rétrodiffusion.

La description des spectres BLS (intensités et/ou fréquences des modes observables) nécessite une modélisation théorique. Le problème des ondes acoustiques dans un milieu repose sur la résolution des équations du champ de déplacement en appliquant des conditions aux limites, puis en recherchant les solutions *en $z=0$ ou modes propres* de pulsation $\omega = 2\pi F$. Dans le cas d'un milieu unique, homogène et isotrope, semi-infini occupant le demi-espace $z < 0$, on trouve ainsi l'onde évanescence de Rayleigh polarisée dans le plan sagittal et de vitesse de propagation (définie, en général par $\omega / \bar{K}_{||}$) voisine mais légèrement inférieure à la vitesse des ondes de cisaillement dans le matériau en l'absence d'interface ; dans le cas d'une couche unique déposée sur un substrat semi-infini, et dès que l'épaisseur dépasse notablement la centaine de nanomètres, il existe encore une onde évanescence dont les caractéristiques sont très proches de l'onde associée au matériau dont est constituée la couche. On peut en outre observer dans les films minces adhérents des ondes guidées qui ont un comportement oscillant en fonction de z (Cf. Fig. 8.7), ce sont les ondes de Sezawa et de Love, polarisées dans et perpendiculairement au plan sagittal, respectivement. On peut également signaler l'existence d'ondes guidées quasi-longitudinales pratiquement polarisées selon Ox (Cf. Fig. 8.7). Ces modes peuvent être classés en fonction de la polarisation des déplacements atomiques relativement au plan sagittal. Les plus faciles à détecter sont ceux qui correspondent à des déplacements atomiques dans ce plan, c'est-à-dire perpendiculairement à la surface. Une présentation très détaillée de la modélisation théorique des spectres de diffusion Brillouin peut être trouvée dans la thèse de doctorat de P. Djemia (1998) et une présentation générale de la technique et de ses applications dans les articles de Moch *et al.* (2001) et P. Djemia (2009).

Une fois les fréquences expérimentales obtenues, une simulation numérique est effectuée en faisant varier les paramètres à déterminer. Lorsque l'épaisseur du film est plus grande ou de l'ordre de la longueur d'onde acoustique (200 à 300 nm dans les métaux), la constante C_{44} est pratiquement déterminée par la position du mode de Rayleigh, alors peu influencée par les autres constantes intervenant dans le problème d'acoustique, soit dans le cas d'un film texturé : C_{33} , C_{11} et C_{13} . Dans ce cas, la vitesse de Rayleigh tend vers la vitesse transversale de l'onde de volume $v_t = \sqrt{C_{44} / \rho}$. Une large indétermination est en effet observée sur les autres constantes, c'est pourquoi nous ne les reporterons, ni ne les discuterons pas dans ce travail.

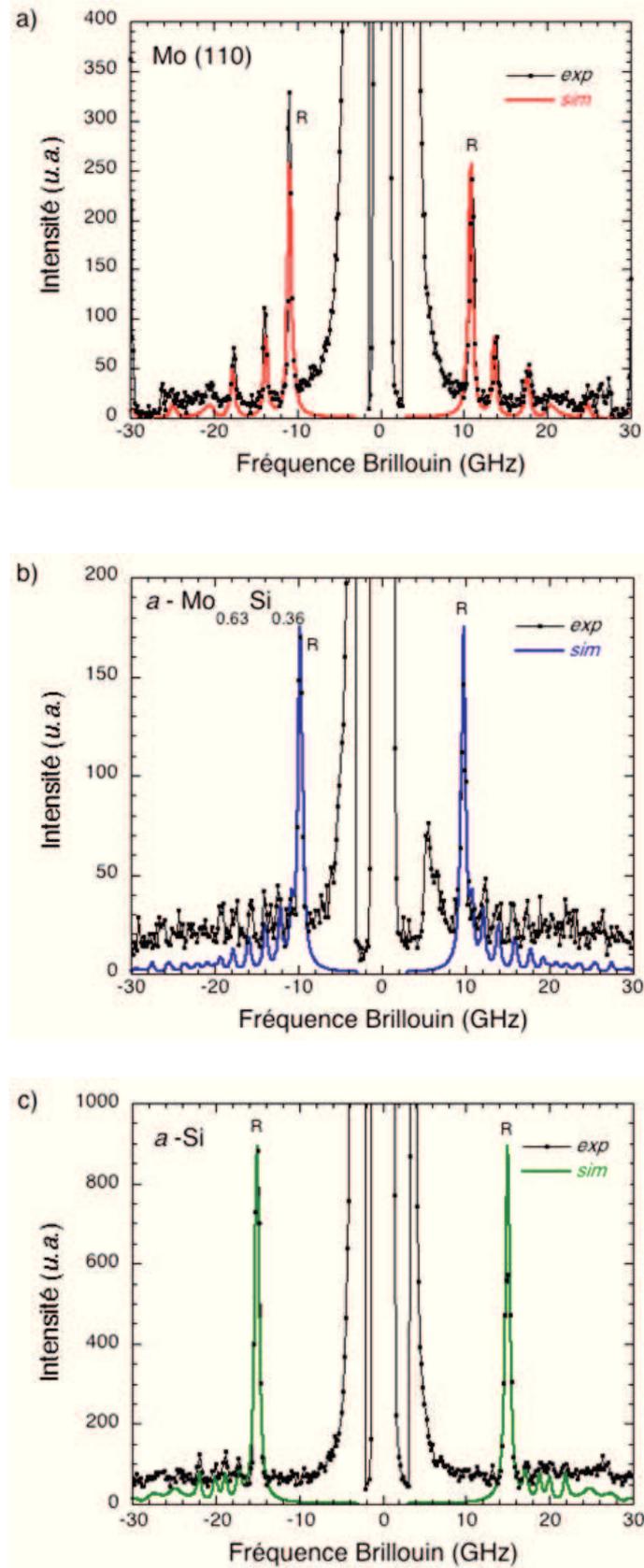


FIGURE 8.9 – Spectres de diffusion Brillouin enregistrés sur : un film de Mo pur ($h \sim 500$ nm) (a) ; sur un film d'alliage amorphe $Mo_{0.64}Si_{0.36}$ ($h \sim 550$ nm) (b) et sur un film a -Si ($h \sim 610$ nm) (c) et simulations correspondantes.

Les mesures de vitesse transversale v_t des ondes acoustiques, par spectroscopie de diffusion Brillouin ont été réalisées au LSPM par Ph. Djemia sur des films épais (260 -280 nm) déposés sur *a*-Si ou *c*-Mo. La figure 8.9 montre trois spectres expérimentaux de diffusion Brillouin enregistrés sur des films très épais : un film de Mo pur de référence, un film d'alliage amorphe $Mo_{1-x}Si_x$ ($x = 0,36$), et enfin un film *a*-Si pur. Ces spectres ont été enregistrés à même incidence (65°), conduisant ainsi à la création ou annihilation de phonons de même impulsion (ondes acoustique à $|\vec{K}_\parallel|$ constant). On peut voir sur cette figure l'excitation de différents modes acoustiques de part et d'autre du faisceau réfléchi : les pics intenses de Rayleigh (notés R sur la figure) ainsi qu'une série de pics de Sezawa. On peut remarquer sur cette figure le déplacement de la position du pic de Rayleigh relativement au spectre du Mo, vers de plus basses fréquences pour l'alliage métallique amorphe, et un déplacement notable vers de plus hautes fréquences dans le film de Si amorphe, indiquant alors une augmentation de la vitesse transversale des ondes acoustiques.

La nanoindentation – Principe et méthodologie

Le développement récent d'instruments qui mesurent de manière continue la charge et le déplacement, avec une résolution respective dans le domaine du μN et du nm , rend possible la caractérisation mécanique de films minces. Les charges appliquées peuvent varier de 0,1 à 500 mN et le rayon de contact peut évoluer de 1 nm à $100\ \mu\text{m}$. Dans ce travail de thèse, une réponse élastique de nos alliages a été obtenue en utilisant un nanoindenteur muni d'une pointe en diamant de type Berkovitch, *i.e.*, une pyramide à trois faces taillée de telle manière que les faces de la pyramide fassent un angle de $65,3^\circ$ par rapport à la normale à la base.

Au cours d'un essai d'indentation, la pointe diamant est enfoncée dans le matériau tandis que la force F appliquée et la pénétration h (enfoncement progressif de l'indenteur) sont enregistrées lors d'un cycle charge-décharge de l'indenteur dans l'échantillon (Fig. 8.10). Lors de la phase de chargement, à mesure que la charge F appliquée augmente, l'échantillon se déforme élastiquement et éventuellement plastiquement sous l'indenteur, ce qui se traduit par un enfoncement progressif de l'indenteur. Si l'échantillon est déformé plastiquement, une empreinte résiduelle se forme en surface. Lors de la décharge, à mesure que la force appliquée diminue, l'indenteur remonte progressivement sous l'effet de la récupération élastique de l'échantillon. C'est cette courbe de décharge, supposée correspondre à une déformation purement élastique, qui est mise à profit pour obtenir des informations sur les propriétés élastiques de l'échantillon analysé.

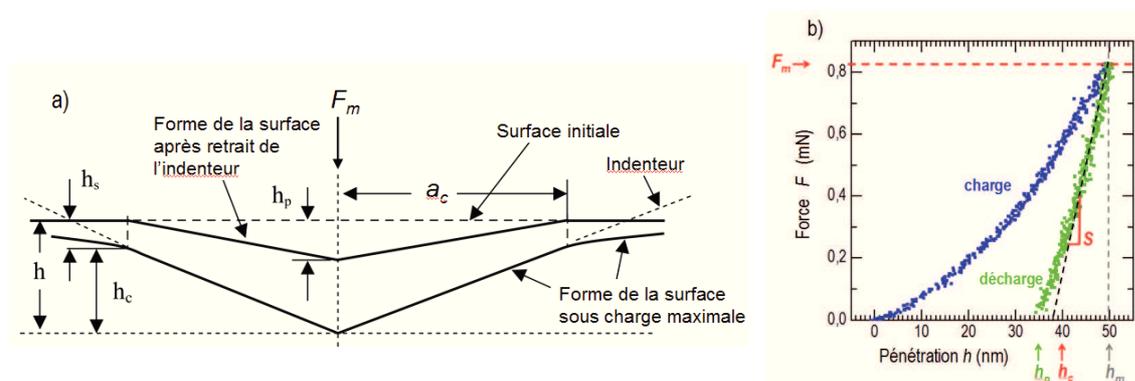


FIGURE 8.10 – a) Enfoncement de la ligne de contact par rapport à la surface initiale h_s b) Courbe de charge-pénétration obtenue lors d'un essai de nanoindentation sur un film d'alliage $Mo_{0,88}Si_{0,12}$ (épaisseur 508 nm) pour une profondeur d'indentation $h_m = 50$ nm.

Sur la courbe force-pénétration (Fig. 8.10-b), nous pouvons repérer les grandeurs caractéristiques telles que la force maximale appliquée sur l'indenteur F_m , la profondeur de pénétration à charge maximale h_m , la profondeur résiduelle d'indentation h_p , la profondeur de pénétration sous contact ou encore appelée la profondeur d'indentation vraie h_c , la raideur du contact au début de la décharge $S = dF/dh$ et l'aire de contact à charge maximale (lorsque l'indenteur est au contact du matériau) : $A_c \propto a_c^2$.

En indentation, nous mesurons un module élastique apparent E^* différent du module d'Young E de l'échantillon du à la non rigidité de l'indenteur. Sous l'effet d'une force F appliquée, la pénétration de l'indenteur est donnée par la relation :

$$F = 2 a_c E^* h \quad (8.5)$$

avec a_c le rayon de l'aire de contact A_c . En dérivant cette expression par rapport à h , on accède à la raideur S du contact indenteur-échantillon à charge maximale, *i.e.*, à la pente initiale de la tangente à la courbe de décharge, dont l'expression dans le cas d'un indenteur pyramidal a été généralisée sous la forme :

$$S = \frac{dF}{dh} = \beta 2E^* \frac{\sqrt{A_p}}{\sqrt{\pi}} \quad (\text{relation de Sneddon}) \quad (8.6)$$

avec β un facteur géométrique correctif, pris égal à 1,034 dans le cas d'un indenteur Berkovich. La dureté H et le module d'Young de l'échantillon E s'expriment selon :

$$H = \frac{F}{A_p} \quad (8.7)$$

$$\frac{1}{E^*} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (8.8)$$

avec ν le coefficient de poisson de l'échantillon ; E_i et ν_i respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson de l'indenteur, impliquant ici dans le cas de la pointe diamant, $E_i = 1141$ GPa et $\nu_i = 0,07$. Notons que le coefficient de Poisson ν du film sondé doit être connu pour évaluer E .

Le module élastique réduit $E_r = E/(1-\nu^2)$ et la dureté H du matériau sollicité sont déduits directement des courbes de force-déplacement moyennant de connaître l'aire de contact projetée sous l'indenteur, A_p , à charge maximale ; toute la difficulté réside dans cette détermination. Il est donc nécessaire de déterminer au préalable la profondeur de pénétration vraie h_c . Olivier et Pharr (1992) ont montré que h_c est reliée à la raideur du contact $S = dF/dh$ lors de la décharge, à charge maximale :

$$h_c = h_p - \varepsilon \frac{F_m}{S} \quad (8.9)$$

où ε est un facteur calculé pour chaque empreinte à partir de la forme de la courbe de décharge selon la méthode originale proposée par Woigard et Dargenton (1997).

Une fois h_c déterminée, on remonte à l'aire de contact à partir de la fonction d'aire de l'indenteur, Pour un indenteur réel, c'est-à-dire émoussé, l'aire de contact réelle A_p diffère en effet de l'aire de contact d'un

indenteur Berkovich parfait ($A_{p(Berkovich)} = 24,56 h_c^2$). Pour préciser cette loi, on calibre la pointe diamant en réalisant un grand nombre d'essais de nanoindentation à charges croissantes sur un matériau modèle pour lequel le module d'Young est isotrope et indépendant de la profondeur ; on utilise en générale de la silice amorphe. Ainsi, pour chaque courbe d'indentation obtenue, on détermine la profondeur de pénétration vraie h_c à partir de la méthode d'Oliver et Pharr (Eq. 8.9), puis on mesure la raideur du contact à la décharge S ; connaissant le module d'Young de l'échantillon de référence, et en utilisant l'équation 8.6, on peut reconstituer expérimentalement la courbe $A_p(h_c)$.

8.4. 2 Résultats

Constantes élastiques C_{33} et C_{44}

La figure 8.11 reporte les valeurs de C_{33} (à partir de la relation (8.4)) ainsi que les valeurs de C_{44} . L'incertitude relative sur C_{33} prend en compte les incertitudes sur la mesure du temps entre échos, sur l'épaisseur du film et enfin sur la masse volumique ; elle varie de 2,8 à 3,6% de $x=0$ à $x=1$. Les incertitudes relatives sur C_{44} sont comprises entre 2 et 3%, soulignons que, pour ces films épais, l'épaisseur joue un rôle très mineur.

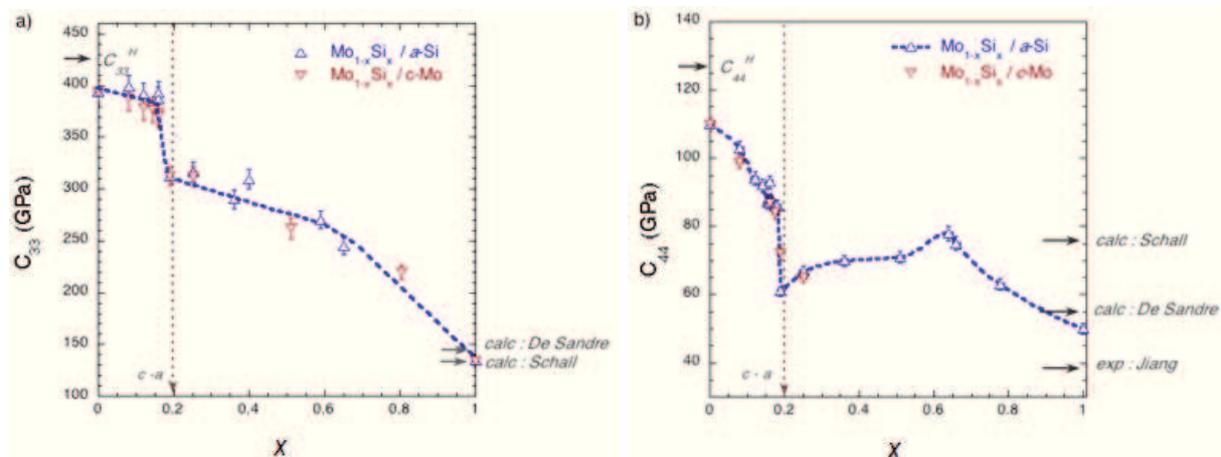


FIGURE 8.11 – Evolutions des constantes élastiques C_{33} et C_{44} des films d'alliages métastables $Mo_{1-x}Si_x$ en fonction de la fraction atomique x .

Les valeurs théoriques d'un film Mo polycristallin de texture $\langle 110 \rangle$ étaient calculées à partir des valeurs des constantes d'un monocristal en utilisant les moyennes de Reuss et de Voigt autour de l'axe $\langle 110 \rangle$, moyennes correspondant, respectivement à des états iso-contrainte et iso-déformation (Cf. Annexe E). Ces valeurs étant considérées encadrer la valeur de la constante effective, nous avons reporté sur la figure leur moyenne dite moyenne de Hill : $C_{33}^H = 427,5$ GPa et $C_{44}^H = 127$ GPa. Les valeurs mesurées C_{33} et C_{44} (393 et 110 GPa) sont plus basses que les valeurs théoriques, - 9% et - 13,3%, respectivement, elles sont peu différentes des valeurs déterminées par Bell *et al.* (1988) par diffusion Brillouin (380 et 106 GPa) sur un film Mo épais. Cet adoucissement est cependant moins prononcé que celui observé pour les films de Mo préparés par pulvérisation IBS ($C_{33}^{IBS} = 368$ GPa et $C_{44}^{IBS} = 98$ GPa) qui présentaient une forte concentration de défauts de type interstitiel (Laborde, 2006 ; Abadias *et al.*, 2002).

Les propriétés élastiques du Si amorphe ne sont pas bien connues. Un assez pauvre accord est observé entre la valeur $C_{44} = 50$ GPa de cette étude et celle ($C_{44} = 38$ GPa) mesurée antérieurement sur une couche de Si amorphe préparée par implantation ionique (Jiang *et al.*, 1990). Un excellent accord est obtenu pour C_{33} et C_{44} avec les valeurs déduites des simulations en DM de De Sandre *et al.* (1996). Si l'accord pour C_{33} est également bon avec les résultats de Schall *et al.* (2008), en revanche C_{44} s'en écarte notablement.

Les évolutions de C_{33} et de C_{44} des alliages $Mo_{1-x}Si_x$ sont très complexes. Notons en premier lieu la brusque variation des deux constantes ($\sim 20\%$) lors de la transition $c-a$ à $x = 0,19$. L'adoucissement des phases amorphes relativement à leur contrepartie cristalline est un effet intrinsèque bien connu (Golding, 1972), il a été relié à la présence de modes acoustiques mous dans la structure désordonnée (Cyrot-Lackmann, 1980) et en tout cas à des modifications de la structure de bandes des modes vibrationnels, favorable aux excitations de basse énergie (Ravex *et al.*, 1984). Mécaniquement, cet effet traduit la perte de résistance du matériau à la déformation plastique.

En phase cristalline, *i.e.* à $x < 0,19$, C_{44} diminue avec la teneur en Si plus fortement que C_{33} . L'apparition d'une instabilité en phase cristalline à l'approche de la transition a déjà été mise en évidence par différentes méthodes (mesures de capacité calorifique, diffusion Brillouin) lors de la formation de solutions solides sursaturées, citons les systèmes Zr(Al) (Ettl et Samwer, 1994), Al(Si) (Chevrier *et al.*, 1988), Mo(Ni) et Ni(Mo) (Abadias *et al.*, 2002) ou encore lors de la mise en désordre (chimique et topologique) d'un composé tel Zr_3Al par irradiation (Rehn *et al.*, 1987). La cause de cette instabilité a été attribuée au champ de contrainte local induit autour des impuretés lors de la formation de solutions solides à fort effet de taille (Egami et Waseda, 1984). L'instabilité du réseau observée dans le système Mo(Si) est indéniablement associée à un critère d'instabilité portant sur le module de cisaillement. On observe une réduction globale de 45 %, avec un effondrement de 20 % sur une plage en composition très étroite ($\sim 4\%$). Un renforcement de la rigidité est observé après transition, l'état amorphe semble offrir au système un chemin lui permettant d'éviter l'instabilité mécanique $C_{44} \rightarrow 0$. Notons qu'un effet similaire mais moins prononcé était également observé lors de la transition des solutions solides Mo(Ni) et Ni(Mo) (Abadias *et al.*, 2002).

Aucun écart significatif n'est constaté entre les deux séries d'échantillons déposés sur a -Si ou c -Mo malgré leurs différences microstructurales, en particulier en terme de taille latérale des colonnes, puisque des grains de l'ordre du μm sont observés pour les films sur a -Si et de seulement ~ 10 nm pour ceux déposés sur c -Mo. L'effet de taille influence *a priori* peu les propriétés élastiques à ces échelles-là.

A $x > 0,19$, c'est-à-dire en phase amorphe, on peut distinguer deux types de comportement. Le premier, à $0,19 < x < 0,55$, est caractérisé par une certaine stabilité des propriétés élastiques tandis que dans le second domaine, à $0,55 < x < 1$, un adoucissement des constantes C_{33} , et plus particulièrement de C_{44} , est observé. La stabilité de C_{33} , et C_{44} pour $0,19 < x < 0,55$ a déjà été observée pour les alliages métalliques amorphes $Mo_{1-x}Ni_x$ (entre $x = 0,27$ et $x = 0,73$) (Abadias *et al.*, 2002 ; Laborde, 2006). Dans le second domaine, celui des alliages amorphes covalents (Cf. Fig. 8.1), le rapport des constantes C_{33}/C_{44} change relativement peu mais chacune d'elle décroît, cette évolution n'est certainement pas corrélée à un affaiblissement des liaisons atomiques mais plutôt à la réduction du nombre de coordination de $Z = 8$ à $Z = 4$.

Enfin, nous ne pouvons passer sous silence la présence d'une anomalie sur C_{44} , à $x \sim 0,66$. Aucune anomalie n'est pourtant détectée sur les courbes d'évolution du volume atomique ou de la masse volumique (Cf. Fig.8.3). Notons que cette composition coïncide avec celle du composé $MoSi_2$, composé à très forte enthalpie de formation $\Delta H_f = 36,2$ kJ/mole (Featherstone et Neighbours, 1963), qui présente d'ailleurs quelques propriétés remarquables : un matériau métallique, réfractaire, dur et résistant à l'oxydation. L'existence d'un ordre chimique local plus particulier pourrait expliquer ce résultat. Ce phénomène peut rendre compte de l'absence d'adoucissement de la constante effective C_{33} des multicouches Mo/Si relativement à la règle des moyennes harmoniques d'une structure multicouche (Belliard *et al.*, 2009) et ce, malgré la présence avérée d'une couche d'alliage interfacial riche en Si.

Température de Debye acoustique

Nous avons jusqu'à maintenant interprété les résultats des expériences d'acoustique sous l'angle du comportement élastique du milieu. Les mesures fournissent pourtant une information avant tout sur la vitesse des ondes acoustiques, vitesse longitudinale selon la direction $\langle 110 \rangle$ pour l'acoustique picoseconde, vitesse transversale dans les plans (110) pour la diffusion Brillouin, donc vitesse de surface. La vitesse acoustique moyenne s'exprime selon :

$$\frac{3}{\bar{v}^3} = \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \quad (8.10)$$

La fréquence et la température de Debye s'expriment selon :

$$\omega_D = \bar{v} (6\pi^2 n)^{1/3} \rightarrow \theta_D^a = \frac{\hbar \omega_D}{k} \quad (8.11)$$

où n est la densité atomique du milieu. En couplant les valeurs moyennes de v_l et v_t à composition donnée, il devient donc possible d'estimer la température de Debye. Pour un solide anisotrope, la vitesse acoustique ainsi définie, θ_D^a , dépendra du référentiel de référence. θ_D^a a été calculé, à partir des différentes données expérimentales, v_l , v_t et $n = 1/V_0$, en utilisant les relations (8.10) et (8.11) ; son évolution avec la teneur en Si des alliages est représentée sur la figure 8.12.

La valeur de θ_D^a obtenue pour le film de Mo, 443K, est plus basse mais relativement proche de la valeur de référence du Mo massif, 450K (Kittel, 1983), celle du Si amorphe, 560K, est très inférieure à celle du Si de structure cubique diamant, 645K (Kittel, 1983). La formation de solutions solides hors équilibre à $x < 0,19$ est accompagnée d'une réduction significative de θ_D^a , ce qui indique un déplacement de la densité d'états vers de plus basses fréquences. Ce résultat est corrélé à l'évolution du module de cisaillement, il traduit une instabilité mécanique grandissante du réseau cristallin. L'évolution en phase amorphe, à $x > 0,19$ est plus surprenante, θ_D^a augmente fortement à partir de $x = x^*$, et suit donc une évolution opposée à celle du module de cisaillement. L'influence du facteur $n^{1/3}$ est faible et par conséquent l'évolution de θ_D^a traduit celle de \bar{v} . De façon générale, la vitesse acoustique dépend de deux paramètres, la constante de rigidité et la masse volumique : $v \propto \sqrt{C/\rho}$. L'augmentation assez inhabituelle de \bar{v} s'explique par une diminution de la masse volumique ρ plus forte que celle de C.

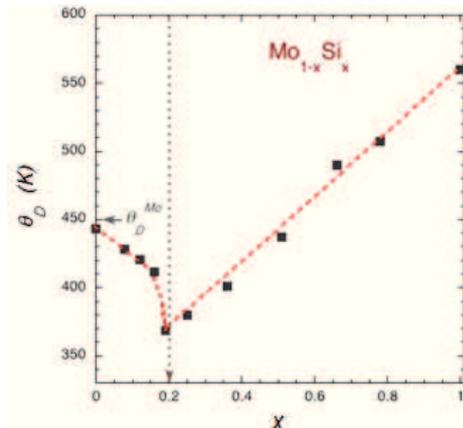


FIGURE 8.12 – Evolution de la température de Debye θ_D des films $Mo_{1-x}Si_x$ vs x . La valeur θ_D relative au Mo massif (selon Kittel, 1983) est indiquée sur la figure, celle du Si de structure cubique diamant est de 645 K (selon Kittel, 1983).

Module d'Young, module biaxial et coefficient de Poisson d'un milieu isotrope

Considérant la symétrie hexagonale de ces films polycristallins texturés, la caractérisation complète des propriétés élastiques nécessite la connaissance des cinq constantes effectives, C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{12} et C_{13} . Nous ne disposons de manière fiable que de deux d'entre elles (C_{33} et C_{44}). Pour un milieu parfaitement isotrope, le nombre de constantes est abaissé puisque $C_{11} = C_{33}$ et $C_{13} = C_{12}$ et également puisque $2C_{44} = C_{11} - C_{12}$ ($A = 1$). Les modules élastiques prennent dans ce cas des expressions relativement simples en fonction des constantes de rigidité :

$$\text{Module d'Young : } E = C_{11} - \frac{(C_{11} - 2C_{44})^2}{(C_{11} - C_{44})}$$

$$\text{Module biaxial : } M = 2 \left\{ (C_{11} - C_{44}) - \frac{(C_{11} - 2C_{44})^2}{C_{11}} \right\}$$

$$\text{Module de compression (« bulk modulus ») : } B = C_{11} - \frac{4}{3}C_{44}$$

$$\text{Coefficient de Poisson : } \nu = \frac{C_{11} - 2C_{44}}{2(C_{11} - C_{44})}$$

Les alliages amorphes sont des matériaux isotropes et le molybdène texturé $\langle 110 \rangle$ est un matériau pratiquement isotrope, le rapport d'anisotropie (Cf. Annexe E) est en effet très proche de 1 ($A=1,03$). La seule connaissance de C_{33} ($= C_{11}$) et C_{44} permet alors d'évaluer les différents modules. Pour les solutions solides de structure CC, nous avons supposé que le comportement quasi-isotrope du Mo pouvait être extrapolé. Les résultats à $x < 0,19$ sont donc à considérer avec une certaine prudence et sont présentés sur la figure 8.13.

La valeur du module d'Young obtenue pour le film de Mo pur, 287 GPa, est plus basse que la valeur moyenne, E^H , déduite d'un calcul à partir des constantes élastiques d'un film de référence ($E^H = 313$ GPa), il en est de même du module de compression $B \sim 246$ GPa inférieur à la valeur de référence $B^H \sim 270$ GPa ; le coefficient de Poisson $\nu = 0,3056$ est en revanche en parfait accord avec la valeur théorique d'un film texturé $\langle 110 \rangle$. Toutefois les valeurs ainsi déduites de E et B pour nos films Mo(110) sont supérieures aux valeurs ($E = 277$ GPa et $B = 239$ GPa) que nous pouvons estimer à partir du jeu de constantes élastiques mesuré par Bell et al. (1988).

Les valeurs E , B et ν des films a -Si étudiés ici et préparés par pulvérisation magnétron sont respectivement de 120 ; 67 GPa et 0,2024. Ces résultats diffèrent notablement des valeurs obtenues expérimentalement par Jiang *et al.* (1990) en combinant des mesures de nanoindentation et des mesures BLS, 100, 100 GPa et 0,32 sur une couche a -Si formée par implantation, ou encore des valeurs calculées explicitement par Ivashchenko *et al.* (2007), 87, 75 GPa et 0,307 ou de celles de Shall *et al.* (2008), 98, 89 GPa, 0,318 pour E , B et ν , respectivement. Un relativement bon accord est obtenu avec les modules E , B et ν déduits des constantes de rigidité calculées par De Sandre *et al.* (1996) : 133,4; 75 GPa et 0,204 (162, 88,2 GPa et 0,193 après recuit).

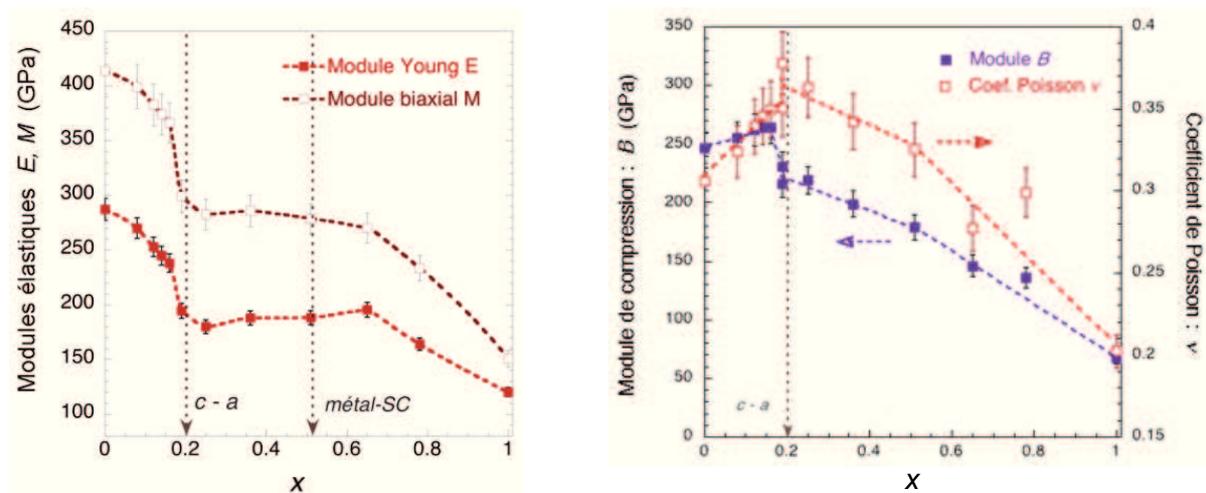


FIGURE 8.13 – Modules élastiques et coefficient de Poisson des films d'alliages métastables $Mo_{1-x}Si_x$ calculés à partir des constantes effectives de rigidité C_{33} et C_{44} , dans l'approximation d'un milieu isotrope.

Pour les alliages, on constate une évolution très analogue des modules, E et M , évolution suivant celle des constantes C_{33} et C_{44} déjà discutées précédemment. Les évolutions du module de compression B et du coefficient de Poisson indiquent un changement notable du comportement mécanique de ces films aussi bien en phase amorphe que cristalline. On peut remarquer, à $x < 0,19$, l'augmentation de B en opposition à la réduction du module de cisaillement $G (= C_{44})$, il en découle une augmentation du rapport B/G à l'approche de l'instabilité cristalline, sa valeur passe en effet de 2,24 pour un film Mo à 3,55 pour une solution solide avec une teneur en Si de 19%. Puisque B caractérise la résistance du matériau à la fracture et G sa résistance à la déformation, l'augmentation de B/G est une indication d'une tendance de ces solutions solides métastables à être d'autant plus ductiles – en contrepartie moins fragiles - lorsque leur teneur en Si augmente. L'augmentation du coefficient de Poisson traduit cet effet. Considérant les approximations faites (couche isotrope), nous devons cependant rester très prudent.

Le coefficient de Poisson ν reflète souvent le type de liaison d'un solide, c'est ainsi que des coefficients de Poisson de 0,3 à 0,4 sont très souvent observés dans les alliages métalliques, alors qu'un coefficient de 0,16 - 0,20 est caractéristique de solides covalents. La réduction de ν à $x > x^*$, après la transition $c - a$, s'accorde bien avec l'évolution progressive vers un caractère covalent.

Module d'Young déduit des essais de nanoindentation – Etude comparative

Pour toutes les mesures de nanoindentation présentées dans cette thèse, la force maximale appliquée F_m est fixée, et les vitesses de charge et de décharge sont calculées de manière à ce que les temps de charge et de décharge soient les mêmes pour chaque essai d'indentation et égaux à 30 s (avec un maintien à charge maximale 5 s afin de démarrer la courbe de décharge avec un film bien stabilisé). Les valeurs obtenues pour une charge donnée (et donc une profondeur d'indentation) sont des moyennes sur une répétition de 10 mesures et l'incertitude sur cette valeur moyenne est prise comme l'écart-type de la loi de distribution des valeurs.

Les essais de nanoindentation exigent des films de forte épaisseur (500 à 650 nm). Ces films étaient déposés sur des substrats monocristallins MgO (001) de façon à s'affranchir d'une part des effets de surface et d'autre part de ceux du substrat. Afin d'éviter une décohésion interfaciale avec le substrat de ces films épais et très contraints, nous déposons préalablement une sous-couche de silicium amorphe.

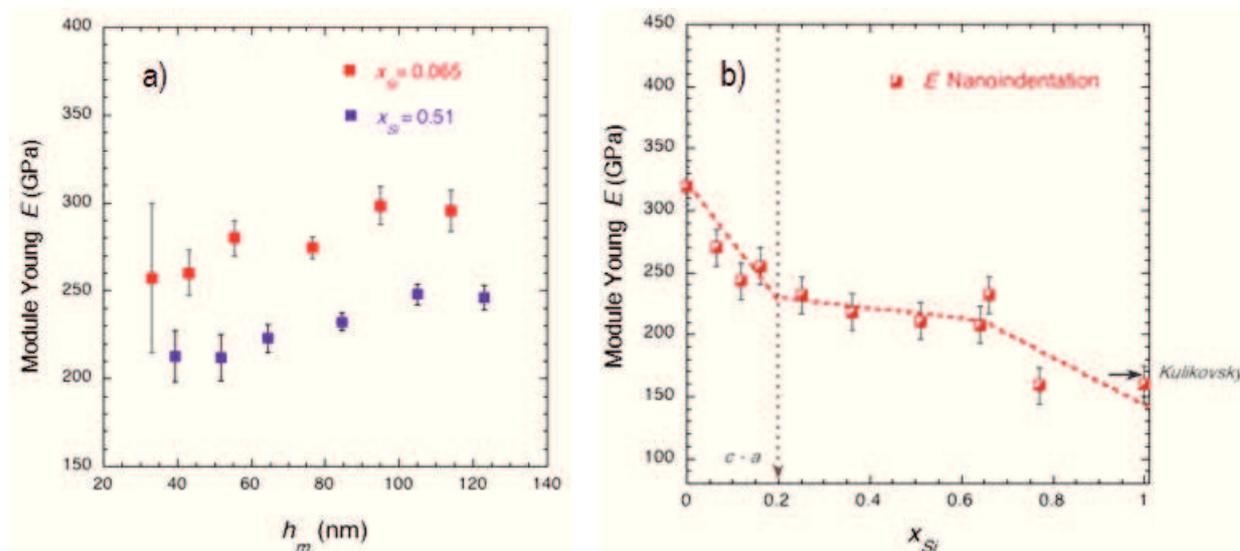


FIGURE 8.14 – Modules élastiques des films d'alliages métastables $Mo_{1-x}Si_x$ déduit des courbes de charge-décharge lors des essais de nanoindentation : modules réduits obtenus à différentes profondeurs d'indentation maximale h_m pour deux compositions d'alliages $x = 0,08$ et $x = 0,51$ (a) ; modules d'Young calculés en adoptant une correction avec un coefficient de Poisson pris égal à 0,306 (b).

L'évolution du module d'Young réel des films, ou module d'indentation, déduit du module élastique réduit E_r par le facteur de correction $(1-\nu^2)$ avec ν pris égal à 0,306 (valeur du Mo), est représentée en fonction de la profondeur d'indentation à charge maximale, à titre d'illustration pour deux alliages, l'un à $x=0,08$ et l'autre à $x=0,51$ (Fig. 8.14-a). Nous constatons, et ceci s'applique à l'ensemble des alliages étudiés, qu'au-delà d'une profondeur de pénétration à charge maximale de 60 nm, la réponse élastique du substrat commence à se faire ressentir. L'évolution du module d'Young réel des films est représentée sur la figure 8.14-b en fonction de la composition des alliages pour une profondeur h_m prise égale à 50 nm correspondant à des charges maximales variant entre 0,7 et 1,2 mN. L'évolution est globalement similaire à celle obtenue par les méthodes acoustiques (Fig. 8.13) ; notons que les valeurs sont toutefois plus élevées, d'approximativement 10-30%. Pour le film pur a -Si, la valeur $E = 160$ GPa, est très proche de celle obtenue (167 GPa) par Kulikovsky *et al.* (2008), lors des mesures de nanoindentation sur des films préparés également par pulvérisation magnétron

dans des conditions similaires aux nôtres, et en revanche bien supérieure à celle de Jiang *et al.* (1990) sur des couches de *a*-Si obtenues par implantation (100 GPa), toujours en nanoindentation. La valeur obtenue pour le film monolithique de Mo (320 GPa) est aux incertitudes près égale à la valeur théorique ($E^H = 313$ GPa) du module d'Young, alors qu'un adoucissement est attendu sur les films polycristallins, ce qui peut suggérer qu'il existerait un effet majorant lors de l'estimation du module d'Young par la technique de nanoindentation. Plusieurs facteurs peuvent y contribuer : 1) l'estimation de E est obtenue à partir d'une sollicitation qui n'est pas purement uniaxiale ; ii) la détermination du module repose sur la connaissance non triviale de $A_p(h_c)$.

On pourrait s'interroger sur la légitimité d'une comparaison entre résultats des méthodes haute fréquence avec une méthode statique. Il convient de rappeler à ce propos que la relation de dispersion des phonons acoustiques est linéaire et que les constantes élastiques, liées à la pente de ces branches, sont donc indépendantes de la fréquence.

L'étude comparative entre ces deux types de méthodes, sur des échantillons préparés rigoureusement dans les mêmes conditions, est instructive et, à notre connaissance, n'a pas fait l'objet de publication. Cette étude a mis en avant leur complémentarité mais aussi les difficultés et les limites inhérentes à chacune d'elles. Les méthodes acoustiques sont tout à fait appropriées à la caractérisation de films minces. Elles donnent accès aux vitesses des phonons acoustiques, en revanche la détermination des constantes élastiques exige la connaissance assez précise de la densité du film. L'acoustique picoseconde est une méthode rapide et fiable qui sonde toute l'épaisseur du film et, compte-tenu de sa résolution, donne accès aux propriétés de films de très faible épaisseur (~ 10 nm) ; elle doit être couplée à des caractérisations exigeantes par réflectométrie X (densité, épaisseur). De telles études s'adressent par conséquent à des films de relativement faible épaisseur - typiquement en dessous de 260 nm - et de faible rugosité. La spectroscopie Brillouin apporte des informations précises sur le module de cisaillement, elle nécessite des acquisitions longues. La mesure d'un module en nanoindentation est plus directe; l'épaisseur des films doit être très grande ($h > 500$ nm), à la limite d'ailleurs des épaisseurs accessibles pour l'élaboration dans des machines de dépôt pulvérisation destinées à la recherche. L'essai est rapide ; une caractérisation exigeante dans des films minces nécessite cependant la réalisation de toute une série de mesures à différentes charges afin de retenir la profondeur d'indentation permettant de s'affranchir des effets de surface et surtout de l'influence du substrat.

8.5 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre une étude détaillée des différentes propriétés structurales, électroniques, vibrationnelles et élastiques des alliages hors-équilibre $Mo_{1-x}Si_x$ ($0 < x < 1$) préparées par pulvérisation magnétron. Pour appréhender le comportement de ces alliages, nous avons combiné les résultats de différentes techniques, telle la réflectométrie X , les techniques de spectroscopie acoustique (Aps, BLS) et les mesures de résistivité électrique. Les mesures de résistivité électrique démontrent que *ces alliages présentent un caractère métallique jusqu'à $x \sim 0,55$, puis adoptent progressivement un caractère semi-conducteur*. La transition métal – semi-conducteur est donc découplée de la transition structurale observée à $x^* = 0,19$. Le

volume atomique moyen décroît tout d'abord, ce qui s'explique assez bien en considérant l'effet de taille négatif résultant de l'incorporation d'atomes de Si en phase métallique, puis augmente dramatiquement à partir de $x \sim 0,5$, c'est-à-dire dans le domaine où les alliages amorphes sont covalents. La réduction correspondante de la densité atomique est corrélée à un important changement du nombre de coordination de 8 à 4.

Une conséquence intrinsèque de la haute sursaturation des solutions solides est le développement d'une *forte instabilité du réseau*, l'adoucissement est tout d'abord progressif, puis très abrupt à l'approche de la transition $c-a$, il en résulte un *effondrement de la température de Debye* (- 19%) et de manière concomitante des *constantes élastiques du matériau*. L'effondrement brutal en particulier de la constante C_{44} ($\sim 45\%$), soit donc du module de cisaillement, indique que l'instabilité résulte d'une perte de résistance aux déformations locales générées dans le réseau cristallin. La transformation en phase amorphe offre en quelque sorte un chemin permettant au système d'éviter l'instabilité mécanique ($C_{44} \rightarrow 0$) ; elle apporte une certaine relaxation : un léger renforcement de C_{44} est en effet observé, suivi d'une certaine stabilité dans toute la plage en composition $0,19 < x < 0,5 - 0,6$). Au-delà de $x = 0,55$, nous assistons à nouveau à un adoucissement progressif des constantes élastiques de rigidité alors que, de manière surprenante, θ_D et les vitesses acoustiques, longitudinale et transversale, augmentent continûment. Ce comportement singulier peut cependant s'expliquer si l'on considère la très forte réduction de la densité atomique ($\sim 33\%$).

La connaissance des deux constantes élastiques effectives du film, C_{33} et C_{44} , nous a permis, dans l'approximation d'un milieu quasi-isotrope, d'évaluer le module d'Young E , le module biaxial M , le module de compression K et le coefficient de Poisson ν des films d'alliages métastables $Mo_{1-x}Si_x$. Le *comportement mécanique de ces films fait apparaître trois domaines*, le premier ($x < 0,19$) caractérisé par l'instabilité progressive du réseau cristallin, et deux domaines distincts en phase amorphe ($x > 0,19$) selon que l'alliage possède un caractère métallique ($0,19 < x < 0,55$) ou covalent ($x > 0,55$). La détermination du module d'Young par un essai mécanique direct, la nanoindentation a été enfin menée sur ces films. La combinaison de ces différentes méthodes sur des films préparés dans les mêmes conditions conduit à une estimation fiable et cohérente des modules avec cependant une surestimation systématique du module d'Young en nanoindentation, qui rappelons-le est un module d'indentation.

Sur un plan plus général, cette étude apporte un éclairage sur les propriétés des phases métastables formées entre un métal et le silicium. Elle met particulièrement en lumière *l'interdépendance entre les propriétés structurales, électroniques, vibrationnelles et élastiques de ces siliciures métastables*. Les constantes élastiques et modules que nous avons calculés nous ont permis d'interpréter la réponse de ces films d'alliage à une déformation élastique induite sous diverses sollicitations (croissance en épitaxie, effet de dilatation thermique, défauts de croissance, etc...).

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif principal de ce travail de thèse résidait dans la compréhension de l'interdépendance entre les paramètres de croissance, la microstructure et le développement de contraintes intrinsèques dans des films formés par pulvérisation magnétron. Par rapport aux études antérieures consacrées essentiellement à la relation contrainte-modes de croissance de films métalliques de forte mobilité atomique déposés par évaporation thermique, notre étude se place dans un contexte encore peu exploré, à savoir la croissance de films métalliques de **basse mobilité atomique** par condensation d'**espèces énergétiques**. Le système Mo-Si, regroupant un métal réfractaire, Mo, et un semi-conducteur, Si, a été choisi comme système modèle pour cette étude. Le cœur de ce travail repose sur la mesure *in-situ* et en temps réel de l'évolution de la contrainte lors de la croissance, à partir d'une technique optique de la courbure du substrat sur lequel le film est déposé. La résolution temporelle et spatiale de ce dispositif, avec une sensibilité de $\sim 0,5$ GPa pour une monocouche déposée, permet d'aborder différents sujets, comme le rôle des **contraintes de surface et interface**, la stabilisation transitoire ou permanente de phases métastables et le rôle d'un **changement de phase** sur le développement de contraintes, l'influence des effets **de taille** et de **l'énergie déposée** sur les mécanismes de génération et relaxation de contraintes.

Divers comportements du développement de la contrainte ont été observés selon la structure des films étudiés (amorphe ou cristallisé), mais aussi selon les conditions énergétiques de dépôt (pression de travail, tension de polarisation, vitesse de croissance) et également selon les conditions de nucléation des films (nature de la sous-couche). Nous présenterons tout d'abord un résumé des résultats essentiels obtenus au cours de ce travail, notamment ceux décrits dans les chapitres expérimentaux (Chap. 4 à 8). La seconde partie sera consacrée aux prolongements de ce travail de thèse, quelques pistes de recherches futures y seront abordées.

Principaux résultats obtenus

Nous nous sommes intéressés dans un premier temps au développement de la contrainte lors des premiers stades de la croissance de films purs de Mo, puis d'alliages métastables $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$, **sur un substrat amorphe (Si ou SiO_x)**. Dans le domaine de composition $x < x^*$ ($x^* \sim 0,19$ correspond à la concentration critique pour la stabilisation en volume d'une phase amorphe), les films polycristallins déposés sur une sous-couche de Si amorphe (*a*-Si) présentent une **évolution complexe** de la force par unité de longueur en fonction de l'épaisseur déposée, qui peut se décomposer en quatre stades spécifiques :

- **stade I** caractérisé par un saut quasi-instantané de la force en tension (changement de surface stress à l'interface Mo/a-Si)
- **stade II** correspondant au développement d'un plateau de force constante (contrainte quasi-nulle) et présence d'un phénomène transitoire à une épaisseur critique h^* très reproductible et dépendante de la composition des films ($h^*=2\text{nm}$ pour un film de Mo et $h^*=26\text{nm}$ pour $x=0,185$)
- **stade III** développement d'une forte contrainte de tension, atteignant plus de 3 GPa pour $x=0,185$
- **stade IV** basculement aux fortes épaisseurs vers un état en compression, pour $x < 0,15$

Des analyses *ex-situ* microstructurales ont permis de corrélérer le stade II (contrainte quasi-nulle) à une **croissance initiale en phase amorphe** et de relier le phénomène transitoire à **un changement de phase a** → c. Un modèle thermodynamique simple de la germination et de la croissance d'une phase cristalline a permis de rendre compte de ces résultats (changement de phase à $h^*(x)$, évolution de la taille de grains avec x). Nous avons constaté que cette approche reproduit parfaitement bien les variations expérimentales de $h^*(x)$ démontrant que la stabilisation initiale d'une phase amorphe et sa **rétro-cristallisation polymorphe** à $h = h^*$ sont bien dictées par le poids respectif des différentes **contributions d'interface et de volume**. Ainsi il a été établi que la minimisation des énergies d'interface et de surface du film dans les premiers stades de la croissance sur a-Si permet de stabiliser la phase amorphe homogène et métastable des alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ jusqu'à une épaisseur critique $h^*(x)$ à partir de laquelle le poids de la force motrice de volume devient prépondérant. Par ailleurs, l'évolution croissante de la taille latérale des grains avec la teneur en Si de quelques nanomètres pour un film de Mo à des tailles de grains de l'ordre du micromètre à l'approche de la concentration critique x^* est un résultat remarquable qui appuie fortement l'interprétation d'une stabilisation de la phase amorphe dans les premiers stades de la croissance selon des **critères thermodynamiques**. Le rôle d'un effet de ségrégation n'est pas exclu, mais n'est pas ici le facteur déterminant.

Il a été montré que la source du développement de la forte contrainte de tension à $h > h^*$ (stade III) était corrélée au **changement de volume** se produisant lors de la **densification** à $h = h^*$, et résulterait d'une croissance des films en homoépitaxie sur la couche cristallisée. La propagation de la déformation se poursuit sur de grandes épaisseurs grâce à une remarquable **cohérence** dans la direction de croissance (DRX : taille des domaines diffractant de l'ordre de l'épaisseur h des films ; AFM : invariance de la distribution de taille des grains avec h). Les observations expérimentales de la contrainte *in-situ* au cours de la croissance d'une solution solide métastable $\text{Mo}_{0,84}\text{Si}_{0,16}$ déposée sur différentes sous-couches (a-Si, SiO_x , Ni) montrent un comportement similaire en trois stades mais avec des épaisseurs critiques de cristallisation d'autant plus faibles que la contribution d'énergie d'interface est basse, en bon accord avec le modèle thermodynamique. Nous mettons ainsi en évidence que la phase amorphe métastable peut être aussi bien stabilisée sur une **sous-couche amorphe** que sur une **sous-couche cristalline**. L'amplitude de la contrainte de tension développée au cours du stade III est pour ce film $x = 0,16$ identique, indépendamment de la nature de la sous-couche, ce qui est bien caractéristique d'une même **force motrice de volume** (à composition x du film fixée) et appuie l'hypothèse avancée précédemment sur le changement de volume à la cristallisation.

L'étude des déformations élastiques résiduelles met en évidence de façon inattendue une forte **anisotropie des déformations et des contraintes dans le plan de croissance** des solutions solides cristallines déposées sur une sous-couche amorphe : la direction [-110] étant soumise à une plus forte

contrainte de tension que la direction [001]. Ce résultat demeure inexpliqué, il pourrait découler d'un mécanisme de relaxation plastique en volume ou en surface ou encore d'un mécanisme de déformation élastique anisotrope. Nous avons constaté l'absence de toute homogénéisation des déformations et des contraintes par interaction entre les grains voisins, la structure des solutions solides métastables serait équivalente en quelques sortes à un ensemble de **colonnes** relativement indépendantes les une des autres. Par contre, nous avons observé une très forte réduction de l'anisotropie des déformations et donc une **homogénéisation de l'état des contraintes sous une irradiation aux ions** (doses de 0,5 à 2,2 dpa) L'irradiation de films très contraints induit une relaxation lente mais progressive. Les doses requises pour atteindre un effet de relaxation bien notable sont très grandes puisque la contrainte est réduite d'à peine 50% à 2,2 dpa. Il apparaît donc que la relaxation de la contrainte de tension n'est pas induite localement, c'est-à-dire par un mécanisme intra-cascade, elle semble relever d'un processus de diffusion à plus longue distance, nécessitant de multiples impacts des ions.

Afin de s'affranchir de l'étape initiale d'amorphisation, nous avons étudié dans un deuxième temps la croissance d'alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ sur une sous-couche de Mo cristallisée (c-Mo). Pour $x < x^*$, la **croissance est initiée directement en phase cristalline** et conduit à une évolution de la contrainte remarquablement distincte de celle observée précédemment sur a-Si. Un premier stade en **tension**, suivi d'un basculement vers un **régime stationnaire compressif** est caractéristique du comportement des solutions solides métastables ($x < x^*$) dont la structure est colonnaire et très dense. La contribution en tension, générée à de relativement faibles épaisseurs ($h < 5$ nm), a été identifiée à une **contrainte de cohérence** induite lors de l'accommodation du réseau cristallin de la solution solide sur celui de la sous-couche c-Mo, favorisée par un très faible désaccord paramétrique (<1%). Les caractérisations microstructurales *ex situ* ont par ailleurs démontré une **parfaite croissance en « registre » avec la sous-couche c-Mo** : la taille des domaines diffractants est de l'ordre de l'épaisseur du film et, contrairement aux solutions solides déposées sur une sous-couche a-Si, la taille latérale des grains est similaire à celle de la sous-couche Mo (110) (quelques dizaines de nanomètres) et donc fixée.

La composante compressive s'établit dès le début de la croissance et s'ajoute par conséquent à la contrainte initiale de cohérence ; elle ne peut être expliquée par un effet de la contrainte de surface. A conditions énergétiques similaires, nous mettons en évidence une **augmentation inattendue de cette contribution compressive avec la teneur en Si** : son amplitude varie ainsi de -0,2 GPa pour un film de Mo pur à -1,9 GPa pour une solution solide à $x = 0,18$. L'origine de cette contrainte a pu être attribuée à un mécanisme de **création de défauts** : interstitiels ou incorporation d'atomes en excès dans les joints de grains, effets susceptibles d'être amplifiés à x croissant en raison, d'une part, du caractère surfactant des atomes de Si et, d'autre part, **d'un abaissement de l'énergie seuil requise pour la création de défauts ponctuels** (isolés ou en amas) dans ces **solutions solides métastables**, effet inhérent à la diminution de l'énergie de cohésion **par sursaturation de la phase cristalline en Si**.

L'étude de l'influence des effets cinétiques (vitesse) et celle de l'influence des transferts d'énergies lors de la croissance (pression de travail, application d'une tension de polarisation) ont été déterminantes pour, d'une part, identifier la nature des défauts à l'origine de cette contrainte en compression et expliquer leur rôle sur le développement du champ de contraintes. Une transition compression-tension est observée lorsque l'énergie des espèces pulvérisées est fortement réduite : dans ce domaine une grande sensibilité à la vitesse de dépôt est observée, ce qui témoigne d'une **compétition entre la création et l'annihilation des défauts** via les

puits de surface. Dans le régime compressif, en **couplant les analyses ex-situ** (DRX) aux **mesures in-situ de la contrainte**, nous avons démontré **l'existence de deux mécanismes différents** : le premier observé dans le domaine des basses énergies cinétiques est associé à **l'incorporation d'atomes en excès dans les joints de grains de la structure colonnaire** (pièges de surface) par des effets ballistiques, il est à l'origine d'un **champ de contrainte purement biaxial** ; le second à plus haute énergie est associé à la **création de défauts en volume de nature interstitielle**, et se traduit par un champ de contraintes triaxial, lié au développement d'une **contrainte hydrostatique** et donne lieu à un **gonflement de la maille**, d'autant plus spectaculaire que les films sont riches en Si. Sous **irradiation aux ions** (domaine de la centaine de keV), un comportement très distinct est également observé : les défauts de nature interstitielle sont très instables, entraînant une relaxation à très basse dose ($< 0,1$ dpa) de la contrainte associée, contrairement aux défauts piégés aux joints de grains qui eux s'avèrent remarquablement stables.

L'influence d'un **effet de taille sur ces mécanismes de création de défauts**, et donc de la densité de joints de grains, a finalement été démontrée en corollaire aux études et interprétations proposées. Grâce à la maîtrise du taux de nucléation des solutions solides déposées sur *a*-Si, nous avons pu contrôler d'une manière originale, la taille latérale des grains de la sous-couche, et donc également celle du film d'alliage qui croît en épitaxie sur la sous-couche. **L'amplitude de la contrainte induite est intimement corrélée à la densité de ces joints de grains.**

Le développement de contraintes dans un film n'est pas une propriété spécifique aux phases cristallines. Les films amorphes sont très souvent soumis à des contraintes de tension ; contrainte associée à la formation de zones lacunaires, inhérentes à une croissance dans des conditions de très basse mobilité. Nous montrons dans ce travail qu'une **forte contrainte de compression** ($\sim -1,2$ GPa), remarquablement stationnaire, s'établit lors de la croissance par pulvérisation de films amorphes de Si. Ce phénomène avait été observé par Floro *et al.* (2003) au cours des tous premiers stades de la croissance de films amorphes de Si par évaporation thermique, avec une amplitude cependant bien plus faible. Des analyses par réflectométrie X montrent qu'il s'agit de la **phase de basse densité** (LDA) ; sa densité est similaire, voire légèrement supérieure, à celle du Si de structure diamant. L'absence d'influence des paramètres de dépôt (vitesse, tension de décharge, tension de polarisation), jointe à une absence de relaxation à l'interruption du flux atomique, nous a permis d'**éliminer tout mécanisme de densification en volume par un transfert balistique d'énergie** des espèces incidentes au film comme origine possible. Suivant l'idée proposée originalement par Floro *et al.*, nous attribuons donc l'origine de cette contrainte à une densification de surface, ou à une densification des petits agrégats de la structure amorphe, sous l'effet **de la contrainte de surface**. Les propriétés inhérentes à un état amorphe, absence d'ordre à longue distance et basse mobilité atomique, permettent de transformer cette densification exercée par la contrainte de surface (effet d'équilibre) en une contrainte de volume lors du recouvrement par une nouvelle couche incrémentale. Nous observons une légère décroissance de la contrainte aux fortes pressions de travail, corrélée à une augmentation de la rugosité du film, ce qui démontre l'existence d'une **relation entre la contrainte et la morphologie de surface du film**. Ces observations ont été généralisées aux alliages métalliques amorphes $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$, démontrant ainsi que la contrainte compressive est bien indépendante de la classe d'alliages et serait donc une propriété intrinsèque des films amorphes de basse mobilité atomique.

L'étude de la croissance de films de molybdène sur *a*-Si et de films amorphes de silicium sur *c*-Mo nous a permis au fil de ce travail de thèse d'identifier la relation complexe entre contrainte et évolution structurale lors de la formation de chacune des deux interfaces. Une **étude complémentaire** couplant des mesures *in-situ* et *ex-situ* a été réalisée dans des **multicouches Mo/Si** afin, d'une part d'examiner dans la limite des très faibles épaisseurs l'impact de conditions plus énergétiques et, d'autre part, d'analyser finement la présence éventuelle d'effets chimiques dans les sous-couches de Mo. Nous démontrons qu'une **assistance ionique**, avec des énergies de l'ordre de la centaine d'eV, **n'influe pas sur l'évolution structurale et l'état de contrainte des tous premiers stades** de la croissance des couches de Mo. Le développement d'une composante compressive est cependant mis en évidence à de plus grandes épaisseurs, masquant même la contrainte de tension associée au changement de phase. Une **ségrégation dynamique de Si dans les sous-couches cristallines de Mo a également été identifiée et quantifiée** par l'analyse de l'état de déformation-contrainte des sous-couches de Mo : l'évolution linéaire de la concentration moyenne en Si avec la densité d'interfaces est en bon accord avec ce mécanisme. Ce phénomène de ségrégation joue indéniablement un rôle favorable sur la stabilisation de l'état amorphe, sans en être cependant la force motrice ; la concentration en Si atteinte en surface lors de la transition structurale est bien inférieure à 9%. Les observations METHR en coupe transverse ont par ailleurs fourni des informations précises sur la structure interfaciale: une **couche d'alliage relativement homogène à l'interface Mo/Si** d'extension constante $\sim 1,8$ nm (épaisseur compatible avec une stoechiométrie Mo :Si de type 1 :2) et une **interface relativement rugueuse** mais peu diffuse à l'interface Si/Mo. Notons enfin que ces multicouches ont fait l'objet d'études en spectroscopie d'acoustique picoseconde à l'INSP et que les données structurales obtenues ont permis d'interpréter quantitativement leur comportement acoustique, en particulier l'évolution en fréquence des modes acoustiques générés (domaine sub-THz).

Afin d'étudier l'origine de la stabilisation d'un film métallique à l'état amorphe sur *a*-Si, nous avons élaboré des solutions solides $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ cristallines à $x < 0,19$. Des alliages métastables homogènes, de structure amorphe, ont été obtenus pour les compositions $0,19 < x < 1$. L'étude connexe des **propriétés structurales, électroniques, vibrationnelles et élastiques de ces différents alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ métastables** a été réalisée à l'aide de différentes techniques, études s'appuyant sur des compétences externes et internes au laboratoire. L'interdépendance entre les différentes propriétés a été mise en évidence. Les solutions solides sont de structure cubique centrée, le nombre de coordination est donc de 8, elles présentent un caractère métallique. Une **conséquence intrinsèque de la haute sursaturation** de ces **solutions solides** est le **développement d'une forte instabilité du réseau**, l'adoucissement est tout d'abord progressif, puis très abrupt à l'approche de la transition *c*-*a*, il en résulte un **effondrement de la température de Debye** (- 19%) et de manière concomitante des **constantes élastiques du matériau**. En particulier, l'effondrement brutal de la constante C_{44} ($\sim 45\%$), donc du module de cisaillement, indique que l'instabilité résulte d'une perte de résistance aux déformations locales générées dans le réseau cristallin. La détermination des modules élastiques suggère également **d'importantes modifications du comportement mécanique** ; à l'approche de la transition les alliages présenteraient un caractère plus ductile. La **transformation en phase amorphe** à $x > 0,19$ offre clairement au système un chemin alternatif lui permettant d'éviter l'instabilité mécanique ($C_{44} \rightarrow 0$). **Au-delà de la transition *c*-*a* et jusqu'à $x \sim 0,55$** , l'ordre local est peu altéré, le caractère métallique est maintenu et **les propriétés élastiques sont remarquablement stables**. **Pour $x > 0,55$** , une réduction de la densité atomique est progressivement observée et les alliages amorphes acquièrent un **caractère covalent et semi-conducteur**. Nous assistons à nouveau à un **adoucissement progressif des constantes élastiques de rigidité** alors que, de manière

surprenante, θ_D et les vitesses acoustiques, longitudinale et transversale, augmentent continûment. **Ce comportement inhabituel** est sans doute lié à la très **forte réduction de la densité atomique** (~ 33 %).

Le couplage d'analyses in-situ et ex-situ nous a permis d'identifier les changements structuraux se produisant en cours de croissance, et ainsi d'obtenir une compréhension qualitative et quantitative de l'interdépendance entre les paramètres de croissance, l'évolution microstructurale, le développement des contraintes dans les films et les propriétés physiques de ces films élaborés par pulvérisation magnétron.

Perspectives

Il serait intéressant de prolonger ce travail selon plusieurs directions. Tout d'abord, la forte sensibilité de la mesure à des épaisseurs inférieures à la monocouche permet d'étudier et de comprendre le rôle spécifique des interfaces sur le développement de contrainte dans les tous premiers stades. Des différences ont été observées suivant que la croissance est initiée sur une couche native d'oxyde (SiO_x), sur une couche amorphe de Si, ou encore après un décapage ionique de la couche native d'oxyde. Le rôle d'une reconstruction de surface, de la présence d'impuretés (adsorption d'espèces étrangères) pourrait être suivi de façon plus systématique. Il serait alors précieux de pouvoir disposer dans le bâti d'un moyen de caractérisation structurale *in-situ* de la surface (RHEED par exemple). Nous avons aussi mis en évidence des **mécanismes spécifiques de création de défauts** dans ces systèmes de basse mobilité atomique, liés à des **effets de surface et/ou de volume**. La stabilité de ces défauts apparaît différente suivant le type de défauts introduits dans les joints de grains ou en volume. En pilotant la taille latérale des grains, et en jouant sur la température de dépôt, une étude plus systématique des mécanismes de relaxation serait envisageable. L'utilisation de techniques de dépôt pulsé (HIPIMS), pour lesquelles de forts courants d'ions sont utilisés pour la pulvérisation de la cible, permettrait de prolonger ce travail sur l'influence des transferts d'énergie et les mécanismes d'atomic peening dans une plus large gamme d'énergie, et surtout utilisant des espèces majoritairement ionisées. Dans le cas de films de Ta, la comparaison entre une phase métastable (structure β) et la phase α d'équilibre pourrait d'apporter un éclairage quant au rôle de l'énergie seuil de déplacement sur la création de défauts en volume, leur piégeage dans les joints de grains, en s'affranchissant d'éventuels effets chimiques intrinsèques aux alliages Mo-Si. Plus généralement, ce travail de thèse montre que des **systèmes nanocristallisés**, c'est-à-dire offrant une forte densité de joints de grains, constituent des systèmes prometteurs pour la **tenue à l'irradiation**.

Une des originalités de ce travail a été d'étudier le lien direct entre changement de phase et développement de contrainte. La stabilisation de phases métastables par des techniques PVD énergétiques comme la pulvérisation magnétron ouvre un champ d'investigation relativement large dans ce domaine. Citons par exemple, les transitions **ordre/désordre** dans les systèmes magnétiques ou lors de la formation d'intermétalliques, qui mettent également en jeu de fortes variations de volume à la transition structurale. Dans le cas de systèmes complexes (polyconstitués), l'implémentation de cette technique de mesure *in-situ* permettrait de mieux comprendre les mécanismes de nucléation d'une phase ordonnée. Nous pensons au travail effectué au sein de l'Institut P' dans le cadre de la synthèse de phases MAX en couches minces, ou

encore dans des systèmes mal cristallisés pour lesquels des effets de ségrégation dynamique contribuent à la formation de structures nano-composites.

En ce qui concerne la croissance de semi-conducteurs amorphes, peu d'études ont été reportées sur l'origine des contraintes se développant dans des conditions de dépôt énergétiques. Notre travail a contribué en partie à cette problématique. Il reste cependant incomplet et nous souhaiterions étudier plus en avant ces systèmes. L'étude reportée par *Floro et al.* dans des films de Si et Ge déposés par évaporation thermique a montré des évolutions de contrainte différentes, liées à une différence de mobilité atomique. La température apparaît alors comme un paramètre de croissance qu'il serait pertinent de faire varier. L'évolution de la morphologie de surface de ces films lorsque la pression de travail augmente contribue à modifier la contrainte résultante. La présence d'une surface rugueuse et de nano-porosité sont autant de sources possibles de contrainte de tension qui s'oppose à la contrainte compressive intrinsèque à la croissance. Afin de relier de façon quantitative distributions d'énergie (à partir des codes SRIM et SIMTRA), morphologie de croissance et coordinnence, un couplage avec des études par simulations numériques s'avèrerait gagnant.

Annexe A

Le système Mo-Si

A.1 Diagramme d'équilibre

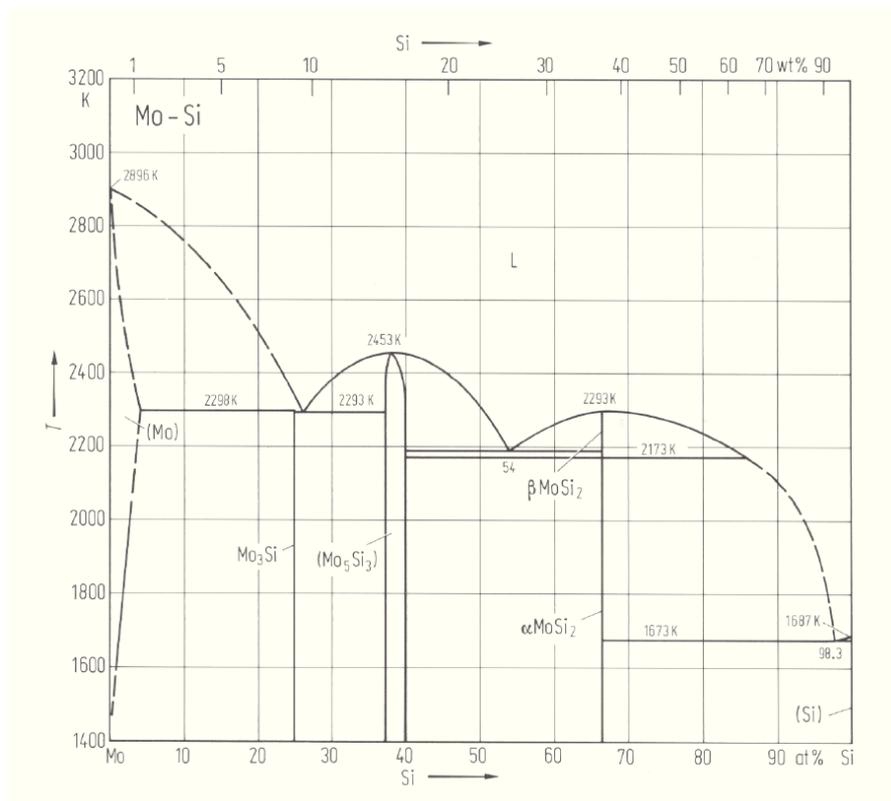


FIGURE A.1 – Diagramme de phases Mo-Si (extrait de Landolt-Bernstein, série IV-5)

A.2 Propriétés physiques des constituants

Elément	Mo	Si
Numéro atomique Z	42	14
Masse atomique (g/mol)	95,94	28,0855
Configuration électronique	[Kr] 4d ⁵ 5s ¹	[Ne] 3s ² 3p ²
Température de fusion T _f (K)	2896	1687
Enthalpie de fusion (kJ/mol) / (eV /at)	32,55 (37,48) / 3,38 (3,89)	50,21 / 5,21
Energie de cohésion (kJ/mol) / (eV /at)	658 / 6,82	446 / 4,63
Température de Debye θ_D (K)	450	645
Structure cristalline	CC	C diamant
Groupe spatial	$Im\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$
Paramètre de maille (nm)	0,31472	0,5430
Nombre d'atomes par maille	2	8
Nombre de coordination	8	4
Distance entre premiers voisins R (nm)	0,272	0,235
Densité atomique ($\times 10^{22}$ cm ⁻³)	6,42	5,00
Masse volumique (g/cm ³)	10,22	2,33
Densité atomique $\times 10^{22}$ cm ⁻³	6,42	5,00
Coefficient de dilatation thermique	$4,9 \cdot 10^{-6} / 5,35 \cdot 10^{-6}$	$2,56 \cdot 10^{-6}$

Ces données sont extraites des compilations suivantes :

- Ch. Kittel, *Physique de l'état Solide*, Dunod, Paris (1983).
- W. Martienssen and H. Warlimont Eds., *Handbook of Condensed Matter and Materials Data*, Springer Verlag, Berlin, (2005).
- F.R. de Boer, R. Boom, W.C. Mattens, A.R. Miedema and A.K. Niessen, *Cohesion in Metals, Transition Metal Alloys* North Holland, (1989).

A.3 Caractéristiques des défauts ponctuels dans du Mo pur

Energie seuil de déplacement ^a : T _d / T _{min} (eV)	60 / 33
Formation lacune ^b : E _f ^l (eV)	3,2
Migration lacune ^b : E _m ^l (eV) / T _m ^l (K)	1,3 / 1000
Volume de relaxation lacune ^b : V _{rel} ^l (Ω)	-0,05
Formation interstitiel ^c : E _f ⁱ (eV)	10,9
Migration interstitiel ^d : E _m ⁱ (eV) / T _m ⁱ (K)	0,083 / 33
Volume de relaxation interstitiel ^e : V _{rel} ⁱ (Ω)	1,1

Ces données sont extraites des compilations ou articles suivants :

- a : P. Lucasson, in *Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals, Proc. Of an Int. Conf. At Gatlinburg, Tennessee, USA*, p.42 (1975).
- b : E. Balanzat et S. Bouffard, *Materials under Irradiation*, ed. A. Dunlop et al, *Trans Tech. Publ.*, p. 47 (1992).
- c : W. Xu, J.A. Moriarty, *Phys. Rev. B* 54, 6941 (1996).
- d : H. Kugler et al. *Point Defects and Defect Interactions in Metals*, ed. J.I. Takamura, M. Doyama and M. Kiritani, Univ. Tokyo Press, Tokyo (1982).
- e : P. Ehrhart, *J. Nucl. Mater.* 216, 170 (1994).

Annexe B

Calcul du rayon de courbure du substrat

La mesure de la courbure par multi-faisceaux optique (expérience *kSA-MOS*) présentée dans le chapitre 3 (Cf. Fig. 3.9) peut se décrire de la façon suivante : un faisceau laser source est divisé à l'aide de deux lames à faces parallèles perpendiculaires entre elles (étalon X et étalon Y) en un réseau de 9 faisceaux lumineux, parfaitement parallèles, de divergence négligeable, et présentant entre eux un faible espacement ($\sim 0,5$ mm). La division du front d'onde par les lames à faces parallèles, par définition, ne dévie pas les faisceaux, et la traversée de ces lames entraîne un léger déplacement latéral strictement identique pour tous les faisceaux. Il en va de même pour le hublot de la machine de dépôt traversé par les faisceaux laser : ces éléments, ainsi que le miroir plan semi-réfléchissant permettant d'orienter la lumière en retour vers la caméra CCD seront donc considérés comme optiquement neutres.

Schéma de principe

Ainsi, le dispositif expérimental peut être schématisé de façon très simple : à partir d'une source, plusieurs faisceaux parallèles tombent sur un miroir sphérique de rayon R (qui est l'échantillon étudié) ; les faisceaux réfléchis par le miroir sont reçus sur une caméra CCD sensible à la position des faisceaux. Le schéma équivalent est montré sur la figure B.1.

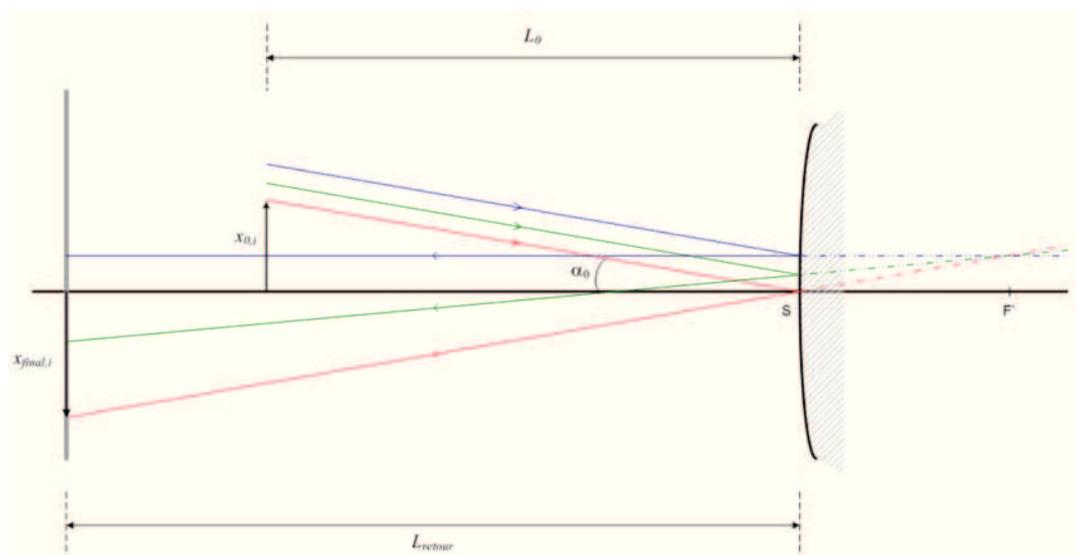


FIGURE B.1 – Représentation schématique du dispositif expérimental de mesure du rayon de courbure du substrat avec S le miroir sphérique, L_0 la distance source-miroir, L_{retour} la distance miroir-caméra et α_0 l'angle d'inclinaison des faisceaux incidents avec la normale à la surface du miroir.

Le problème peut être traité en se plaçant dans l'approximation de Gauss, approximation linéaire de l'optique géométrique, permettant l'utilisation du calcul matriciel.

Rappels : formalisme de l'optique matricielle

La marche d'un faisceau lumineux est donnée par le vecteur \vec{V} :

$$\vec{V} = \begin{pmatrix} x \\ n\alpha \end{pmatrix} \quad (\text{B.1})$$

où x et α représentent respectivement la position et l'angle du rayon lumineux par rapport à l'axe optique, et n l'indice optique du milieu. La matrice de translation (ou matrice intervalle I) correspond à la transformation de \vec{V} entre deux plans distants de d dans un milieu homogène d'indice n :

$$I = \begin{pmatrix} 1 & d/n \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{B.2})$$

Notons dans le cas de la réflexion que les matrices de translation à l'aller, d'un plan A_1 à un plan A_2 , et au retour, de A_2 vers A_1 , sont égales.

La matrice de réfraction d'un dioptre sphérique est donnée par :

$$D = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -V & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{B.3})$$

où V est la vergence du dioptre, c'est-à-dire l'inverse de la distance focale image. Pour un miroir sphérique, de rayon de courbure algébrique \bar{R} (\bar{R} étant, selon les conventions de l'optique géométrique, défini comme < 0 pour un miroir convergent ou concave) placé dans l'air (milieu d'indice 1), on vérifie $V = \frac{n_{\text{retour}} - n_0}{R} = \frac{-2}{R}$, d'où

l'écriture de la matrice associée :
$$M = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 2/\bar{R} & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{B.4})$$

Application : réflexion d'un faisceau sur un miroir sphérique

Pour chaque faisceau considéré, parmi les 9 faisceaux (i, j, k, \dots), la position initiale x_{0i} varie, tandis que l'angle α_0 par rapport à l'axe optique est identique, de même que les distances L_0 et L_{retour} parcourues par la lumière respectivement à l'aller et au retour. Ainsi, la marche du faisceau est modélisée par :

$$V_{\text{final},j} = I_{\text{retour}} \times M \times I_{\text{aller}} \times V_{\text{initial},i} = \begin{pmatrix} 1 & L_{\text{retour}} \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 2/\bar{R} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & L_0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_{0i} \\ n_0 \alpha_0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.5})$$

Ce qui donne après calculs (en utilisant, par exemple Mathematica®) :

$$V_{\text{final},j} \equiv \begin{pmatrix} x_{\text{final},j} \\ \alpha_{\text{final}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left(1 + \frac{2L_{\text{retour}}}{\bar{R}}\right) x_{0i} + \left[L_{\text{retour}} + L_0 \left(1 + \frac{2L_{\text{retour}}}{\bar{R}}\right) \right] \alpha_0 \\ \frac{2}{\bar{R}} x_{0i} + \left(1 + \frac{2L_0}{\bar{R}}\right) \alpha_0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.6})$$

La mesure étant effectuée sur la caméra à partir de la différence de position entre deux faisceaux adjacents i et j , nous posons :

$$d_0 = x_{0i} - x_{0j} \quad (\text{mesure de référence sur substrat plat, avant dépôt})$$

et

$$d(t) = x_{final,i}(t) - x_{final,j}(t)$$

Nous obtenons ainsi :

$$\frac{\Delta d(t)}{d_0} = \frac{d(t) - d_0}{d_0} = \frac{2 L_{retour}}{R} \quad (\text{B.7})$$

Considérant maintenant la convention algébrique sur le rayon, adoptée usuellement pour la méthode de mesure de la courbure (définie sur la figure 3.3), c'est à dire $R = -\bar{R}$, la courbure κ s'exprime alors selon :

$$\boxed{\kappa = \frac{1}{R} = -\frac{\Delta d(t)}{d_0} \frac{1}{2 L_{retour}}} \quad (\text{B.8})$$

Annexe C

Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique qui fournit des *informations structurales à l'échelle atomique*, moyennées sur l'épaisseur de l'échantillon sondée. Les rayons X étant peu absorbés, leur profondeur de pénétration dans la matière est suffisamment grande pour sonder toute la structure verticale de nos films minces polycristallins ; elle est tout à fait adaptée à l'étude de films minces et de multicouches. Elle présente l'avantage d'être non destructive, contrairement aux techniques d'observation locales telles que la Microscopie Electronique en Transmission (MET).

C.1 Diffraction aux grands angles

Pour l'étude des propriétés cristallographiques et structurales de nos films minces (identification de phases, degré de texture, mosaïcité, taille des domaines diffractant) nous avons utilisé le diffractomètre **D8 Bruker**. Il est équipé d'un tube mobile à foyer linéaire avec anti-cathode de cuivre standard (2,2 kW) qui émet un faisceau incident de rayons X monochromatique, qui après diffraction sur l'échantillon selon la loi de Bragg, converge vers un détecteur via une fente anti-diffusion, un filtre de Ni et enfin une fente de résolution de 0,2°. Deux types de détecteur ont été utilisés, le premier est un scintillateur solide, le second « SolX » également mobile, est basé sur la technologie Si(Li), il est à très bas bruit de fond, élimine la fluorescence et la raie $k\beta$ du cuivre et fonctionne ainsi sans filtre Ni. Ce diffractomètre est muni de diaphragmes à ouvertures fixes et variables placés avant l'échantillon permettant de diminuer la divergence du faisceau. Les mouvements du tube et du détecteur peuvent être couplés (balayage $\theta-2\theta$) ou découplés (balayage $\omega-2\theta$). Cet appareil est à géométrie focalisante, configuration Bragg-Brentano : tube, échantillon et détecteur doivent être placés sur le même cercle de focalisation comme représenté sur la figure C.1.

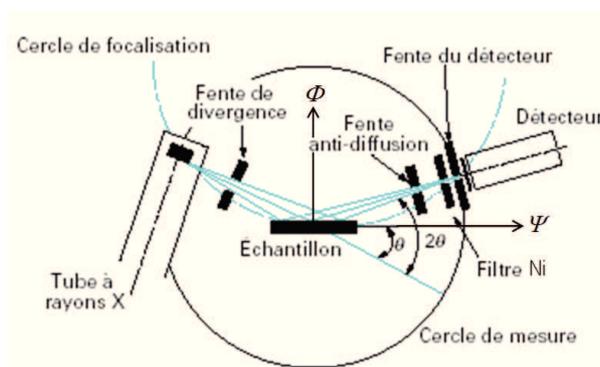


FIGURE C.1 – Schéma du dispositif de diffraction aux grands angles en géométrie Bragg-Brentano.

Il est équipé d'un goniomètre 4-cercles ; l'échantillon ajustable dans les trois directions de l'espace, est posé horizontalement sur une surface plane solidaire d'une platine disposant de mouvements de rotation motorisés autour des axes $\omega, 2\theta, \Psi, \Phi$ (Cf. Fig. C.1). Diverses combinaisons de ces rotations peuvent être réalisées, dans la limite des amplitudes autorisées par la géométrie du diffractomètre, pour obtenir des informations structurales variées (orientation préférentielle, taille de grains, déformation, ...). La figure C.2 représente les différents types de balayages utilisés.

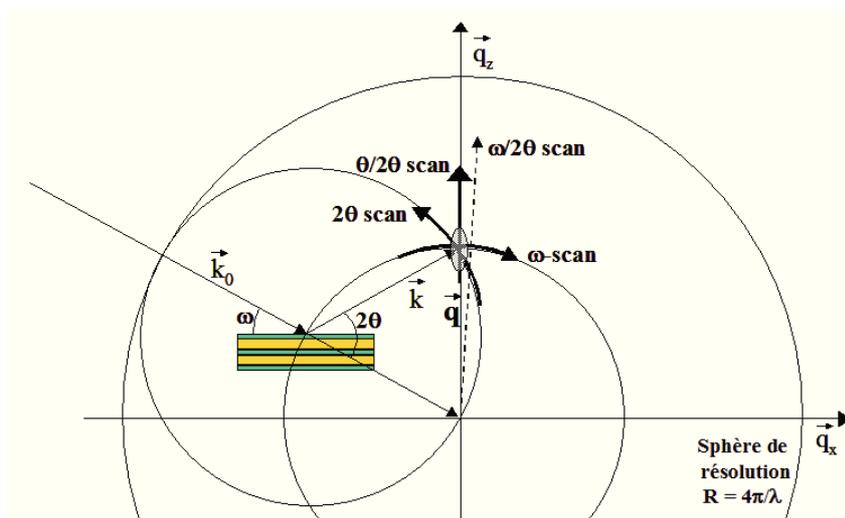


FIGURE C.2 – Représentation schématique des différents types de balayages de diffraction ($\theta/2\theta; \omega/2\theta; 2\theta; \omega$) possibles ; les vecteurs \vec{k}_0 et \vec{k} sont les vecteurs unitaires définissant respectivement les ondes incidentes et diffractées ; \vec{q} est le vecteur de diffusion ; et l'ellipse grise représente un nœud du réseau réciproque.

La géométrie symétrique $\theta/2\theta$ correspond à la situation de diffraction spéculaire, c'est à dire lorsque l'angle d'incidence ω est égal à l'angle d'émergence θ . Dans cette géométrie le vecteur de diffraction est normal aux plans diffractants ($\vec{q} \equiv \vec{q}_z$). Un balayage $\theta/2\theta$ permet de faire varier la norme du vecteur de diffraction dans l'espace réciproque. Cette géométrie symétrique a été utilisée pour identifier les phases formées et estimer les tailles des domaines diffractant dans la direction du vecteur de diffraction. Cette géométrie est aussi celle qui est utilisée pour les expériences de diffusion aux petits angles (Cf. §. C.2).

En géométrie asymétrique, l'angle d'incidence ω n'est plus égal à l'angle d'émergence θ : $\omega = \theta \pm \alpha$. Nous avons effectué des balayages ω ou « rocking-curves », en maintenant l'angle entre le faisceau incident et diffracté égal à 2θ tandis que l'angle d'incidence ω parcourt un domaine angulaire situé autour de $2\theta/2$; l'échantillon se balance (« rock ») autour de la direction du vecteur de diffraction \vec{q} pour lequel $\omega = \theta$, autrement dit autour du maximum du pic de diffraction obtenu lors d'un balayage symétrique $\theta/2\theta$. Un tel balayage maintient constant la norme du vecteur de diffraction et fait varier sa direction. Cette technique nous a permis d'étudier la mosaïcité de nos films polycristallins qui est un bon indicateur du degré de texture.

Nous avons également réalisé toujours en géométrie asymétrique des balayages $\omega/2\theta$ ou « $\theta/2\theta$ décalé » dont le principe est identique à un balayage symétrique $\theta/2\theta$, à ceci près que l'angle d'incidence ω est légèrement différent de $2\theta/2$ ($\omega = \theta \pm \alpha$), cet écart étant maintenu constant durant toute l'acquisition.

Cette technique nous a permis de nous affranchir de la contribution du substrat au signal diffracté (les pics du substrat étant beaucoup plus fins que les pics du film déposé), l'angle α étant optimisé en fonction de la largeur à mi-hauteur des rocking-curves du substrat et du film.

Pour les études des déformations-contraintes des films cristallins, nous avons utilisé le diffractomètre 4-cercles SEIFERT XRD3000 équipé d'un tube à foyer ponctuel. Ce diffractomètre permet d'explorer les différentes régions de l'espace réciproque en faisant varier l'angle Ψ ; le plan de diffusion ne contient plus la normale à l'échantillon, il est incliné d'un angle Ψ , la géométrie pour la diffraction est cependant symétrique. Les conditions expérimentales ont été reportées dans le chapitre 3 (Cf. § 3.3.4).

C.2 Diffusion aux petits angles ou réflectométrie X

L'acquisition de spectres de réflectivité X en mode spéculaire permet de remonter aux caractéristiques des couches uniques ou de celles d'un empilement (densité et épaisseur des couches, nombre de bicouches, période, rugosité de surface et/ou d'interface) ainsi qu'à l'indice de réfraction des couches. Des balayages aux petits angles de nos films minces, sur un grand domaine angulaire ont été réalisés sur le diffractomètre **Seifert XRD3000** en configuration adéquate. Cette technique possède l'avantage d'être non destructive, d'avoir une bonne résolution spatiale (capacité à limiter la divergence du faisceau), et puisque l'on travaille à faible angle d'incidence, il est possible de limiter la profondeur de pénétration des rayons X dans la matière, de sorte à ne sonder éventuellement que les couches superficielles. Dans cette seconde partie nous commencerons par rappeler brièvement le principe de la diffusion aux petits angles, puis nous fournirons une description du diffractomètre et des conditions utilisées pour l'acquisition des spectres.

Principe de la diffusion aux petits angles

Pour modéliser l'interaction des rayons X avec la matière aux petits angles de diffusion, la théorie optique est généralement employée. Elle consiste à calculer l'indice de réfraction n pour chaque couche élémentaire d'épaisseur h_z et à en déduire les amplitudes des ondes transmises et réfléchies grâce aux lois de Fresnel (Parrat, 1954). C'est ce formalisme récursif qui est introduit dans le code "Analyze" développé et commercialisé par Seifert. Ce code fonctionne sur les bases de la théorie optique de structures multicouches où les effets d'absorption et de réfraction sont considérés (Underwood *et al.*, 1981 ; Nevot *et al.*, 1988).

Pour les rayons X, l'indice de réfraction de la matière étant inférieur à 1, l'onde ne sera que très peu diffractée lors de la traversée du vide vers la matière. Il existe une incidence limite, détectée par un angle critique θ_c en dessous duquel le faisceau est totalement réfléchi par la surface de l'échantillon. Pour l'angle critique θ_c l'onde réfractée est exactement parallèle à la surface, une telle onde est appelée onde évanescente. La valeur de θ_c caractérise l'indice optique à la surface du film. Cet indice n est bien entendu fonction de l'élément ou des différents éléments k présents, ainsi que de la longueur d'onde utilisée :

$$n = 1 - \delta(\lambda) - i\beta(\lambda)$$

- avec - $\delta(\lambda)$, le décrément à l'unité de l'indice de réfraction
 - $\beta(\lambda)$, le terme caractérisant l'absorption du matériau.

Ces grandeurs peuvent être reliées au facteur de diffusion atomique par les relations :

$$\delta(\lambda) = \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} \sum_k N_k (Z_k + f'_k(\lambda)) \quad \text{et} \quad \beta(\lambda) = \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} \sum_k N_k f''_k(\lambda)$$

- avec - r_0 , le rayon classique de l'électron
 - N_k , la densité atomique relative à une espèce k
 - λ , la longueur d'onde des rayons X
 - f'_k, f''_k , les parties réelle et imaginaire du facteur de diffusion atomique.

L'angle de réflexion totale θ_c par rapport à la surface se déduit des lois de Snell-Descartes :

$$\theta_c = \sqrt{2\delta} \quad (\text{en négligeant l'absorption})$$

Il est directement lié à la densité du matériau étudié. En présence d'un milieu absorbant ($\beta \neq 0$) la limite de réflexion totale est moins marquée, ainsi il devient plus délicat de déterminer un angle critique. Les simulations montrent néanmoins que θ_c est proche du point d'inflexion de la courbe de décroissance de l'intensité diffusée.

Au-delà de l'angle critique, c'est-à-dire lorsque l'onde incidente commence à pénétrer de manière significative dans le matériau, des phénomènes d'interférences se produisent entre les faisceaux réfléchis aux différentes interfaces. Les modulations d'intensité proviennent de l'interférence entre le faisceau réfléchi à la surface et celui réfléchi à l'interface film/substrat. Ces modulations portent le nom de franges d'épaisseur finie (franges de Kiessig).

Pour des angles de diffraction loin de l'angle critique, il est possible de négliger la réfraction et d'appliquer directement la loi de Bragg pour extraire l'épaisseur du film h , à partir des positions angulaires des franges de Kiessig. Pour prendre en compte l'effet de réfraction, les principes simples de l'optique géométrique sont appliqués et la condition de diffraction devient :

$$\theta_n^2 = \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \frac{\lambda^2}{4h^2} + 2\bar{\delta}$$

- avec - $\bar{\delta}$, le décrément moyen à l'unité de l'indice de réfraction n du film
 - θ_n , la moitié de l'angle de diffraction de la $n^{\text{ème}}$ frange, cet angle correspond aux minima.

Notons qu'il faut éventuellement tenir compte d'un déphasage de π pouvant apparaître à la réflexion de l'interface film/substrat, si l'indice du substrat est supérieur à l'indice du film (cas du silicium sur saphir).

Montage

Les spectres de réflectivité X ont été obtenus en utilisant un goniomètre 4-cercles **Seifert XRD3000** équipé des optiques indiqués sur la figure C.3. La configuration adoptée permet de travailler en géométrie parallèle.

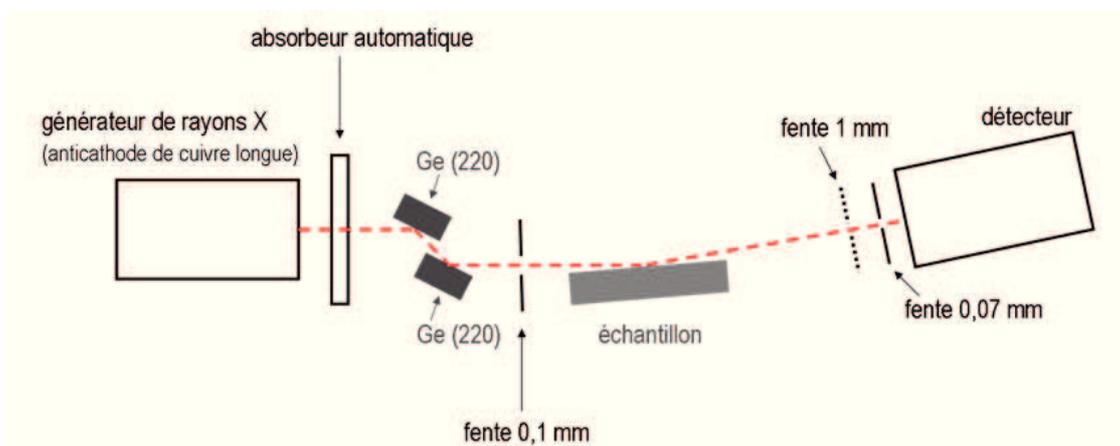


FIGURE C.3 – Schéma de principe du montage en configuration de réflectométrie X sur le diffractomètre Seifert XRD3000.

Un faisceau linéaire issu du tube à rayon X avec anti-cathode de cuivre subit une double réflexion sur des plans (220) de monocristaux de germanium, permettant de rendre le faisceau parallèle et de séparer les longueurs d'ondes émises par le tube. Une fente mobile d'ouverture 0,1 mm en aval des cristaux de germanium permet la sélection du rayonnement $K\alpha_1$. Un couteau est placé très près de la surface de l'échantillon, afin d'obtenir une surface éclairée constante et d'atténuer au maximum le faisceau direct, permettant d'observer dans de meilleures conditions le plateau de réflexion totale. L'intensité diffusée est recueillie dans le détecteur placé à 220 mm de l'échantillon. La fente située devant le détecteur est celle qui fixe la résolution ; elle est généralement de 0,07 mm, ce qui définit une résolution angulaire de $0,017^\circ$. Un absorbeur automatique constitué de languettes de Cu d'épaisseur variable, permet d'enregistrer sur un même spectre sans changer les conditions d'acquisition, l'intensité recueillie qui varie sur plusieurs décades.

Expérimentalement, afin d'obtenir des mesures les plus précises possible de la densité, l'acquisition des spectres nécessite :

- 1) un très bon alignement du diffractomètre,
- 2) un excellent parallélisme entre la normale à l'échantillon et le plan de diffusion ;
- 3) l'obtention d'un faisceau parallèle et monochromatique ;
- 4) une surface éclairée d'aire constante.

L'observation d'un plateau de réflexion totale aussi plat que possible est une indication de la bonne qualité des réglages. Les deux premières conditions exigent un réglage optimisé qui consiste à effectuer un balayage ω avec un angle de diffraction $2\theta_0$ quelconque (sur le plateau de réflexion totale pour avoir un signal intense) et à faire en sorte que le maximum du pic de réflectivité obtenu se situe bien à la position $2\theta_0 / 2$. La troisième est satisfaite grâce à l'utilisation d'un monochromateur constitué de deux monocristaux de germanium (220).

Annexe D

Projection stéréographique du Mo et réflexions sondées

Pour les études de l'état de déformation/contrainte de nos films minces polycristallins, nous avons utilisé le diffractomètre 4-cercles **Seifert XRD3000** en configuration adaptée, présenté dans le chapitre 3 (Cf. Fig. 3.21). Les contraintes ont été déterminées par DRX à l'aide de la méthode des $\sin^2\Psi$ en utilisant la technique des directions idéales (Cf. Chap. 3, §. 3.3) qui consiste à considérer le film comme monocristallin, c'est-à-dire qu'un plan cristallographique est défini par les trois angles d'Euler θ, ϕ, Ψ (Cf. Fig. 3.20), cela conduit en outre à suivre toujours la même population de grains diffractants. La projection stéréographique du Mo (110) est montrée sur la figure D.1 et la liste des réflexions présentées dans ce travail de thèse est donnée dans le tableau D.1. Trois directions ont à chaque fois été sondées : $\Phi = 0^\circ ; 35,26^\circ$ et 90° . Parfois des tâches supplémentaires ont été étudiées, mais en raison d'un temps de comptage prohibitif, elles ne l'ont pas été systématiquement et n'ont donc pas été reportées dans le présent travail, mais notons qu'elles ont contribué à l'ajustement des données expérimentales.

TABLEAU D.1 – Tableau récapitulatif des différentes tâches de Bragg étudiées pour le Mo. A noter qu'il n'est pas possible de se placer à $\Psi = 90^\circ$, sinon le faisceau incident ne pénètre pas dans la couche ; nous nous sommes donc mis à $\Psi = 88^\circ$, ce qui reste tout à fait acceptable. Les angles 2θ sont donnés pour une radiation de $\text{Cu } K_{\alpha 1}$.

Plans	Ψ (°)	ϕ (°)	2θ (°)
(110)	0	/	40,516
(121)	30	54,74	73,684
(020)	45	0	58,609
(112)	54,74	90	73,684
(011)	60	54,74	40,516
($\bar{1}10$)	90	0	40,516
($\bar{1}12$)	90	54,74	73,684
(002)	90	90	58,609

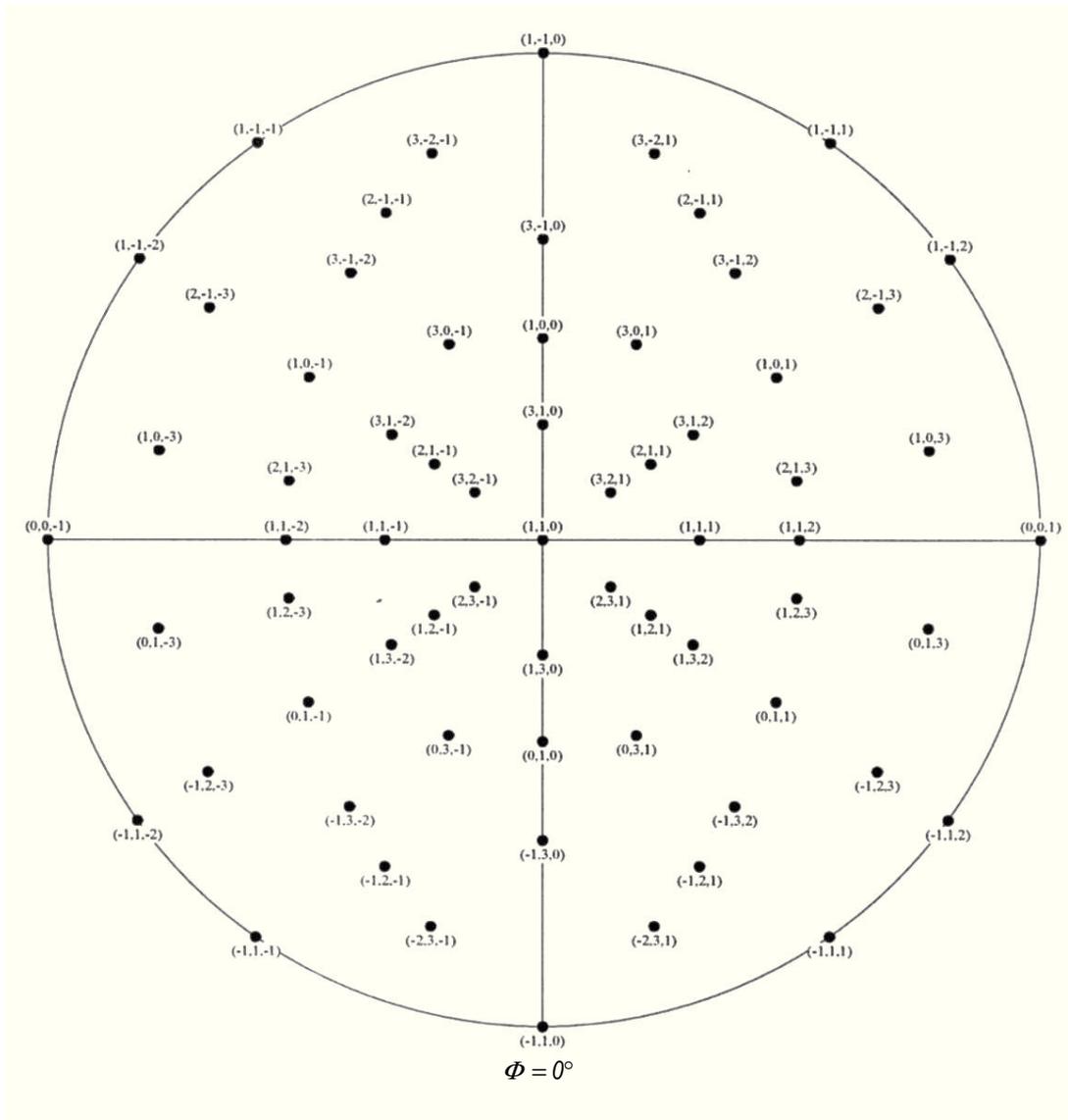


FIGURE D.1 – Projection stéréographique du Mo orienté selon la direction [110].

Annexe E

Rappels d'élasticité

E.1 Constantes élastiques - Rappels

L'élasticité linéaire (petites déformations) est basée sur la loi de Hooke qui exprime la proportionnalité entre la contrainte σ et la déformation ε :

$$\sigma = M\varepsilon \quad (\text{E.1})$$

C'est ce facteur qu'il convient de définir. Bien que souvent présentées sous forme scalaire, les grandeurs σ et ε sont définies par des tenseurs du second ordre symétriques, et sont reliés par des tenseurs du quatrième ordre appelés respectivement :

- le tenseur des constantes élastiques (rigidités) c_{ijkl} : $\sigma_{ij} = c_{ijkl} \varepsilon_{kl}$ avec $c_{ijkl} = \frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}}$
où F désigne la force qui cause la déformation.
- le tenseur des compliances (souplesse) s_{ijkl} : $\varepsilon_{ij} = s_{ijkl} \sigma_{kl}$, avec $s^{-1} = c$.

Les composantes de ces tenseurs sont appelées d'une façon générale les constantes élastiques.

Dans le cas de l'élasticité non-linéaire (déformations finies η_{mn}), il faut prendre en compte les termes d'ordre supérieur dans le développement de Taylor de la contrainte en fonction de la déformation, ce qui introduit le tenseur de rang six des constantes du troisième ordre c_{ijklmn} .

Afin d'alléger l'écriture de ces tenseurs, on utilise communément la notation matricielle de Voigt :

$$\sigma_I = c_{IJ} \varepsilon_J \quad (\text{E.2})$$

à l'aide des transformations suivantes : $i = j = I$ et $k = l = J$, sinon $I = 9 - (i + j)$ et $J = 9 - (k + l)$.

Les tenseurs des contraintes et des déformations ayant seulement 6 composantes indépendantes, les tenseurs c et s en ont 36 (et non pas 81). Les matrices qui leur correspondent en notation de Voigt étant symétriques, le nombre de composantes indépendantes se ramène à 21. Celui-ci est encore diminué si l'on tient compte de l'invariance de ces tenseurs par application des différentes transformations correspondantes.

E.2 Constantes élastiques effectives d'un film polycristallin cubique texturé

Les constantes élastiques effectives C_{ij} (et S_{ij}) d'un film polycristallin de structure cubique et texturé se déduisent des constantes c_{ij}^{cris} (et s_{ij}^{cris}) du repère cristallographique en effectuant une moyenne sur l'ensemble des orientations du plan. On définit ainsi des moyennes à partir des propriétés du cristal, avec certaines hypothèses. La moyenne de Voigt repose sur l'hypothèse d'une continuité du champ de déformations et la moyenne de Reuss sur la continuité du champ de contraintes. Ces deux approximations conduisent en fait à un encadrement des constantes effectives du polycristal (Hill, 1952).

Considérons le cas particulier d'un film polycristallin cubique et texturé. On détermine au préalable par transformation matricielle un changement de base du repère cristallographique au repère de l'échantillon. La moyenne de Voigt, $\langle c \rangle$, désigne la moyenne sur tous les grains du tenseur des constantes de rigidité et la moyenne de Reuss, $\langle s \rangle$, désigne la moyenne des compliances. Formellement, ces moyennes se calculent par une moyenne sur toutes les orientations dans le plan selon les relations :

$$C_{ij} = \langle c_{ij} \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} c_{ij}(\psi) \cdot d\psi \quad ; \quad S_{ij} = \langle s_{ij} \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} s_{ij}(\psi) \cdot d\psi \quad (\text{E.3})$$

La symétrie résultante est une symétrie hexagonale (symétrie cylindrique). De tels matériaux ont cinq constantes indépendantes et la loi de Hooke s'écrit :

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} = (C_{11} - C_{12}) / 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (\text{E.4})$$

où le tenseur des constantes élastiques y est représenté par une matrice 6x6, en notation de Voigt.

De la même manière, on peut relier les déformations aux contraintes par le tenseur des compliances S_{ij} .

Dans le cas d'un film cubique orienté $\langle 110 \rangle$, les expressions des cinq constantes effectives de rigidité (dans l'approximation de Voigt) s'écrivent (Baral, 1982) :

$$\begin{aligned} C_{11} &= \langle c_{11} \rangle = (9c_{11}^{cris} + 7c_{12}^{cris} + 14c_{44}^{cris}) / 16 \\ C_{33} &= \langle c_{33} \rangle = (c_{11}^{cris} + c_{12}^{cris} + 2c_{44}^{cris}) / 2 \\ C_{12} &= \langle c_{12} \rangle = (3c_{11}^{cris} + 13c_{12}^{cris} - 6c_{44}^{cris}) / 16 \\ C_{13} &= \langle c_{13} \rangle = (c_{11}^{cris} + 3c_{12}^{cris} - 2c_{44}^{cris}) / 4 \\ C_{44} &= \langle c_{44} \rangle = (c_{11}^{cris} - c_{12}^{cris} + 2c_{44}^{cris}) / 4 \end{aligned} \quad (\text{E.5})$$

De la même façon, les compliances élastiques (dans l'approximation de Reuss) s'écrivent :

$$\begin{aligned}
 S_{11} &= \langle s_{11} \rangle = (9s_{11}^{crst} + 7s_{12}^{crst} + 14s_{44}^{crst} / 4) / 16 \\
 S_{33} &= \langle s_{33} \rangle = (s_{11}^{crst} + s_{12}^{crst} + s_{44}^{crst} / 2) / 2 \\
 S_{12} &= \langle s_{12} \rangle = (3s_{11}^{crst} + 13s_{12}^{crst} - 6s_{44}^{crst} / 2) / 16 \\
 S_{13} &= \langle s_{13} \rangle = (s_{11}^{crst} + 3s_{12}^{crst} - s_{44}^{crst} / 2) / 4 \\
 S_{44} &= \langle s_{44} \rangle = (s_{11}^{crst} - s_{12}^{crst} + s_{44}^{crst} / 2)
 \end{aligned} \tag{E.6}$$

A partir de ces compliances effectives (moyennes de Reuss), on peut en déduire les constantes correspondantes par l'opération $\langle s \rangle^{-1}$.

Les valeurs des constantes élastiques effectives selon la moyenne de Voigt [Reuss] pour la texture $\langle 110 \rangle$ et, à titre de comparaison, pour les textures $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ ainsi que pour une poudre isotrope (expressions non reportées ici) sont données dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU E.1 – Constantes élastiques de rigidité selon la moyenne de Voigt [Reuss] de films polycristallins de structure cubique texturés $\langle 110 \rangle$ et comparaison avec une poudre isotrope. Les calculs ont été faits en prenant $c_{11}^{crst} = 459$; $c_{12}^{crst} = 168$ et $c_{44}^{crst} = 111$ GPa (Hearmon, 1984).

	C_{11} (GPa)	C_{33} (GPa)	C_{44} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{13} (GPa)
Mo (100)	442 [439,5]	459 [459]	111 [111]	185 [188]	168 [168]
Mo (110)	429 [426]	424,5 [422,5]	128 [126]	181 [182,5]	185 [186,5]
Mo (111)	424,5 [422,5]	413 [413]	134 [132]	180 [181,5]	191 [191]
Mo (iso)	431,5 [428,5]	= C_{11}	125 [122,5]	182 [183]	= C_{12}

E.3 Relations entre constantes et modules élastiques

Les méthodes acoustiques (spectroscopie Brillouin et Acoustique picoseconde) donnent directement accès aux constantes (pour des films de densité et épaisseur connues). Si l'on souhaite comparer à des méthodes plus conventionnelles mécaniques, il est souvent nécessaire d'établir les relations qui lient les modules élastiques aux constantes.

Si nous considérons un **film de symétrie effective hexagonale**, en se référant à la loi de Hooke (E.4), on peut exprimer explicitement les composantes des contraintes selon :

$$\begin{aligned}
 \sigma_1 &= C_{11}\varepsilon_1 + C_{12}\varepsilon_2 + C_{13}\varepsilon_3 \\
 \sigma_2 &= C_{12}\varepsilon_1 + C_{11}\varepsilon_2 + C_{13}\varepsilon_3 \\
 \sigma_3 &= C_{13}\varepsilon_1 + C_{13}\varepsilon_2 + C_{33}\varepsilon_3 \\
 \sigma_4 &= C_{44}\varepsilon_4 \\
 \sigma_5 &= C_{44}\varepsilon_5 \\
 \sigma_6 &= C_{66}\varepsilon_6 = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \varepsilon_6
 \end{aligned} \tag{E.7}$$

Dans le cas d'une tension uniaxiale perpendiculairement à l'axe 3, $\sigma_1 \neq 0$ et $\sigma_i = 0$ (pour $i = 2, 3 \dots 6$), on définit le **module d'Young E** :

$$E = \frac{\sigma_1}{\varepsilon_1} = \frac{(C_{11} - C_{12}) [C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2]}{(C_{33}C_{11} - C_{13}^2)} \quad (\text{E.8})$$

Dans le cas d'une contrainte biaxiale dans le plan du film, $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$ et $\sigma_i = 0$ (pour $i = 3, \dots 6$), $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon$, on définit le **module biaxial M** :

$$M = \frac{\sigma}{\varepsilon} = C_{11} + C_{12} - 2 \frac{C_{13}^2}{C_{33}} \quad (\text{E.9})$$

Pour le **module de cisaillement G**, on a $\sigma_4 = C_{44} \varepsilon_4$, soit :

$$G = \frac{\sigma_4}{\varepsilon_4} = C_{44} \quad (\text{E.10})$$

Finalement, on obtient le **coefficient de poisson ν** , en écrivant $\sigma_3 = 0$ et $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon$ et en considérant l'expression du rapport des déformations hors et dans le plan :

$$\frac{\varepsilon_3}{\varepsilon} \equiv -\frac{2\nu}{1-\nu} = -\frac{C_{13}}{C_{33}} \rightarrow \nu = \frac{C_{13}}{C_{33} + C_{13}} \quad (\text{E.11})$$

E.4 Facteur d'anisotropie

Un solide isotrope est un solide pour lequel, les modules sont indépendants de la direction choisie. L'anisotropie est appréciée en définissant le rapport d'anisotropie A selon :

$$AR = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \equiv 1 \quad (\approx \frac{2(s_{11} - s_{12})}{s_{44}}) \quad (\text{E.12})$$

Un solide sera d'autant plus anisotrope que ce facteur s'écartera de 1 et isotrope quand ce rapport sera égal à 1.

Pour le molybdène, $AR \sim 0,8$. Pour un film texturé, l'homogénéisation dans les plans de croissance réduit l'anisotropie. Le facteur d'anisotropie « effectif » associé aux constantes élastiques effectives pour un film de molybdène texturé $\langle 110 \rangle$ montre que ce matériau est quasi-isotrope puisque $AR \sim 1,03$.

Pour un solide isotrope, la relation (E.12) est vérifiée, on a également $C_{11} = C_{33}$ et $C_{12} = C_{13}$, les expressions des modules, (E.8) à (E.11), se simplifient. Notons enfin qu'un milieu amorphe est par définition isotrope.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [ABADIAS, 2001] G. Abadias, B. Gilles, A. Marty, *Appl. Surf. Sci.* 177, 273 (2001).
- [ABADIAS, 2002] G. Abadias, C. Jaouen, F. Martin, J. Pacaud, Ph. Djemia et F. Ganot, *Phys. Rev. B*, 65, 212105 (2002).
- [ABADIAS, 2010] G. Abadias, A. Debelle, A. Michel, C. Jaouen, F. Martin et J. Pacaud, *J. Appl. Phys.* 107, 023515 (2010).
- [ABERMANN, 1978] R. Abermann, R. Kramer, J. Mäser, *Thin Solid Films* 52, 215 (1978).
- [ABERMANN, 1979] R. Abermann, R. Koch, R. Kramer, *Thin Solid Films* 58, 365 (1979).
- [ABERMANN, 1985] R. Abermann and R. Koch, *Thin Solid Films* 129, 71 (1985).
- [ANDERS, 2010] A. Anders, *Thin Solid Films* 518, 4087 (2010).
- [ANDERSEN, 1974] H.H. Andersen and H.L. Bay, *J. Appl. Phys.* 45, 953 (1974).
- [ANDERSEN, 1975] H.H. Andersen and H.L. Bay, *J. Appl. Phys.* 46, 2416 (1975).
- [ANDERSEN, 1981] H.H. Andersen et H.L. Bay, « *Sputtering by Particle Bombardment I, Physical Sputtering of Single-Element Solids* », ed. by R. Behrisch, Springer-Verlag, Chap. 4, pp 145-209 (1981).
- [BAIN, 1991] J.A. Bain, L.J. Chyung, S. Bremann, B.M. Clemens, *Phys. Rev. B*, 44, 1184 (1991).
- [BAJT, 2001] Bajt, S., Stearns, D.G. & Kearney, P.A., *Journal of Applied Physics*, 90(2), 1017 (2001).
- [BAJT, 2002] S. Bajt, J.B. Alameda, T.W. Barbee Jr., W.M. Clift, J.A. Folta, B. Kaufmann, E.A. Spiller, *Optical Engineering* 41 1797–1804 (2002).
- [BALANZAT, 1992] E. Balanzat et S. Bouffard, *Materials under Irradiation*, ed. A. Dunlop et al, Trans Tech. Publ., p. 47 (1992).
- [BARAL, 1982] D. Baral, J.E. Hilliard, J.B. Ketterson, K. Miyano, *J. Appl. Phys.* 53, 3552 (1982).
- [BARNA, 1998] P.B. Barna, M. Adamik, *Thin Solid Films* 317, 27 (1998).
- [BAUER, 1984] E. Bauer, H. Poppa, *Thin Solid Films* 121, 159 (1984).
- [BELL, 1988] J.A. Bell, R. Zanoni, C.T. Seaton, G.I. Stegeman, J. Makous, C.M. Falco, *Appl. Phys. Lett.* 52, 610 (1988).
- [BELLIARD, 2009] L. Belliard, A. Huynh, B. Perrin, A. Michel, G. Abadias, C. Jaouen, *Physical Review B* 80(15), 155424 (2009).
- [BHANDAKKAR, 2010] T.K. Bhandakkar, E. Chason, H. Gao, *Phil. Mag.* 90, 3037 (2010).
- [BILEK, 2006] M.M.M. Bilek et D.R. McKenzie, *Surf. Coat. Technol.* 200, 4345 (2006).
- [BIRCH, 2003] J. Birch, F. Eriksson, G.A. Jahansson, H.M. Hertz, *Vacuum* 68, 275 (2003).
- [BOCQUET, 2003] F. Bocquet, P. Gergaud et O. Thomas, *Journal of Applied Crystallography* 36, 154-157 (2003).
- [BOETZ, 2002] C.E. Boetz, W.C. Elliott, P.F. Miceli, P.W. Stephens, *Phys. Rev. B* 66, 075418 (2002).

- [BOGAERTS, 2008] A. Bogaerts, I. Kolev and G Buyle, *Reactive Sputter Deposition* (Springer-Verlag, Berlin) edited by D. Depla and S. Mahieu, chap. 3, p 61 (2008).
- [BOHDANSKY, 1984] J. Bohdanský, *Nucl. Instr. Meth. B* 2, 587 (1984).
- [BRODSKY, 1970] M.H. Brodsky, R.S. Title, K. Weiser, G.D. Pettit, Structural, *Physical Review B* 1(6), 2632-2641 (1970).
- [BRODSKY, 1972] M.H. Brodsky, D. Kaplan, et J.F. Ziegler, *Applied Physics Letters* 21, 305 (1972).
- [BUCKEL, 1969] W. Buckel, *J. Vac. Sc. Techn.* 6, 606 (1969).
- [CADIEU, 1975] F.J. Cadieu, N. Chencinski, *IEEE Trans. Magn. Mag.* 11, 227 (1975).
- [CAMMARATA, 1994] R.C. Cammarata, *Prog. Surf. Sc.* 46, 1(1994).
- [CAMMARATA, 2000] R.C. Cammarata, T.M. Trimble, D.J. Srolovitz, *Journal of Materials Research* 15, 2468-2474 (2000).
- [CARTER, 1994] G. Carter, *J. Phys. D*, 27, 1046, 1994.
- [CATANIA, 1993] P. Catania, R.A. Roy, J.J. Cuomo, *J. Appl. Phys.* 74, 1008 (1993).
- [CATURLA, 1995] M.J. Caturla, T. Diaz de la Rubia, G.H. Gimer; *Journal of Applied Physics* 77(7), 3121-3125 (1995).
- [CHAN, 2007] W.L. Chan, E. Chason, *J. Appl. Phys.* 101, 121301 (2007).
- [CHAPMAN, 1990] B. Chapman, *Glow Discharge Processes : Sputtering and Plasma Etching*, Springer : Berlin (1990).
- [CHASON, 2002] E. Chason, B.W. Sheldon, L.B. Freund, J.A. Floro, S.J.Hearne, *Phys. Rev. Lett.* 88, 156103 (2002).
- [CHASON, 2010] Tanmay K. Bhandakkar, E. Chason, Huajian Gao, *Phil. Mag.* Vol. 90, No 22, 3037-3048 (2010).
- [CHAUDHARI, 1971] P. Chaudhari, *JVST* 9, 520 (1971).
- [CHAUDHARI, 1972^A] P. Chaudhari, J.F. Graczyk, H.P. Charbneau, *Physical Review Letters* 29(7), 425-429 (1972).
- [CHAUDHARI, 1972^B] P. Chaudhari, *J. Vac. Sci. Technol.* 9, 520 (1972).
- [CHEN, 1994] W. Chen, Y. Lu, H.J. Maris and G. Xiao, *Phys. Rev. B*, 50, 14506, (1994).
- [CHENG, 1987] J. Y. Cheng, H. C. Cheng, L. J., Chen, *Journal of Applied Physics* 61, 2218 (1987).
- [CHENEVIER, 1988] J. Chenevier, J.B. Suck, J.J. Capponi, M. Perroux, *Phys. Rev. Lett.* 61, 554 (1988).
- [CLEMENS, 1986] B. Clemens, *Phys. Rev. B* 33, 7615 (1986).
- [CLEMENS, 1988] B. Clemens, J. Less, *Common Metals* 140, 57 (1988)
- [CLEMENS, 1990] B.M. Clemens et R. Sinclair, *MRS Bull*, Fév. , p19 (1990).
- [CLEMENS, 1992] B.M. Clemens, J.A. Bain, *MRS Bull.* 17, 46-51 (1992).
- [CLEMENS, 2000] B.M. Clemens, W.D. Nix, V. Ramaswamy, *J. Appl. Phys.* 87, 2816 (2000).
- [CUSTER, 1994] J.S. Custer, M.O. Thomson, D.C. Jacobson, J.M. Poate, S.Roorda, W.C. Sinke et F. Spaepen, *Appl. Phys. Lett.* 84, 437 (1994)
- [CYROT-LACKMANN, 1980] F. Cyrot-Lackmann, *Phys. Rev.B*, 22, 2744 (1980).
- [CZEKAJ, 1991] D. Czekaj, B. Goranchev, E.K. Hollmann, V.A. Volpyas, A.G. Zaytsev, *Vacuum* 41, 43 (1991).
- [D'HEURLE, 1970] F.M. D'Heurle, *Metal. Trans.* 1, 725 (1970).
- [D'HEURLE, 1989] F.M. D'Heurle, J.M.E. Harper, *Thin Sol. Films* 171, 81 (1989).
- [DAISENBERGER, 2007] D. Daisenberger et al, *Phys. Rev. B*, 75,224118, (2007).
- [DAVIS, 1993] C.A. Davis, *Thin Solid Films* 226, 30 (1993).
- [DE BOER, 1989] F.R. de Boer, R. Boom, W.C. Mattens, A.R. Miedema and A.K. Niessen, *Cohesion in Metals*,

- Transition Metal Alloys*, North Holland, (1989).
- [DE SANDRE, 1996] G. De Sandre, L. Colombo, G. Bottani, *Phys. Rev. B*, 54, 11857 (1996).
- [DEBELLE, 2004] A. Debelle, G. Abadias, A. Michel et C. Jaouen, *Appl. Phys. Lett.* 84, 5034 (2004).
- [DEBELLE, 2005] A. Debelle « *Contraintes, microstructure et sollicitation sous irradiation aux ions de films minces élaborés par pulvérisation ionique : modélisation et application à l'étude des effets interfaciaux dans des multicouches métalliques* », Thèse Université de Poitiers, 28 Septembre 2005.
- [DEBELLE, 2007] A. Debelle, G. Abadias, A. Michel et C. Jaouen, *J. Vac. Sci. Technol. A* 25, 1438 (2007).
- [DEL VECCHIO, 2007] A.L. Del Vecchio et F. Spaepen, *J. Appl. Phys.* 101, 063518 (2007).
- [DETOR, 2009] A.J. Detor, A.M. Hodge, E. Chason, Y. Wang, H. Xu, M. Conyers, A. Nikroo, A. Hamza, *Acta Mater.* 57, 2055 (2009).
- [DJEMIA, 1998] Ph. Djemia, *Diffusion Brillouin dans des couches et multicouches ultraminces*, Thèse de Doctorat, Université Paris- Nord (1998).
- [DJEMIA, 2009] Ph. Djemia, *La diffusion Brillouin pour caractériser les propriétés élastiques ou magnétiques des multicouches*, Les ondes en instrumentation, p. 11-35 (2009).
- [DOERNER, 1988] M.F. Doerner, W. D. Nix, *CRC Critical Review Solid State Mater. Sci.* 14(11), 225-268 (1988).
- [DOLJACK, 1972] F.A. Doljack, R.W. Hoffmann, *Thin Solid Film* 12, 71 (1972).
- [DRESE, 2006] R.J. Drese et M. Wuttig, *J. Appl. Phys.* 99, 123517 (2006).
- [DURANDURLU, 2001] M. Durandurdu, D.A. Drabold, *Phys. Rev. B* 64, 014101 (2001).
- [EGAMI, 1984] T. Egami, Y. Waseda, *J. Non-Cryst. Sol.* 64, 113 (1984).
- [EHRHART, 1994] P. Ehrhart, *J. Nucl. Mater.* 216, 170 (1994).
- [EHRlich, 1966] G. Ehrlich, F.G. Hudda, *J. Chem. Phys.* 44, 1039 (1966).
- [ERIKSSON, 2006] F. Eriksson, N. Ghafoor, F. Schäfers, E.M. Gulikson, J. Birch, *Thin Sol. Films* 500, 84 (2006).
- [ETTL, 1994] C. Ettl et K. Samwer, *Mat. Sc. Eng. A* 178, 245 (1994).
- [FEATHERSTONE, 1963] F.H. Featherstone, J.R. Neighbours, *Phys. Rev. B* 130, 1324 (1963).
- [FILLON, 2010] A. Fillon, G. Abadias, A. Michel, C. Jaouen, P. Villechaise, *Phys. Rev. Lett.* 104, 096101 (2010).
- [FINOT, 1997] M. Finot, I.A. Blech, S. Suresh, H. Fujimoto, *J. Appl. Phys.* 81, 3457-64 (1997).
- [FLINN, 1987] P. A. Flinn, D.S. Gartner, W. Nix, *IEEE Trans. Electron. Devices* ED-34, 689 (1987).
- [FLORO, 1996^A] J. A. Floro, E. Chason, S. R. Lee, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 406, 491-496 (1996).
- [FLORO, 1996^B] J. A. Floro et E. Chason, *Appl. Phys. Lett.* 69, 3830 (1996).
- [FLORO, 1997^A] J. A. Floro, E. Chason, S. R. Lee, R. D. Twisten, R. Q. Hwang, L. B. Freund, *J. Elec. Mat.* 26 (9), 969-979 (1997).
- [FLORO, 1997^B] J. A. Floro et E. Chason, R. D. Twisten, R. Q. Hwang, L. B. Freund, *Phys. Rev. Lett.* 79 (20), 3946-3948 (1997).
- [FLORO, 2001] J.A. Floro, S.J. Hearne, J.A. Hunter, P. Kotula, E. Chason, S.C. Seel, C.V. Thompson, *J. Appl. Phys.* 89, 4886 (2001).
- [FLORO, 2002] J. A. Floro, E. Chason, R.C. Cammarata, D.J. Srolovitz, *MRS Bulletin* 27, 19 (2002).
- [FLORO, 2003] J.A. Floro, P.G. Kotula, S.C. Seel, *Physical Review Letters* 91(9), 096101 (2003).
- [FORTNER, 1989] J. Fortner, et J.S. Lannin, *Physical Review B*, 39(8), 5527-5530 (1989).
- [FREITAG, 1998] J.M. Freitag et B.M. Clemens, *Appl. Phys. Lett.* 73, 43 (1998).
- [FREUND, 2001] L.B. Freund et E. Chason, *J. Appl. Phys.* 89, 4866 (2001).
- [FRIESEN, 2002] C. Friesen et C.V. Thompson, *Phys. Rev. Lett.* 89, 126103 (2002).
- [FRIESEN, 2004^A] C. Friesen, S.C. Seel, C.V. Thompson, *J. Appl. Phys.* 95, 1011 (2004)

- [FRIESEN, 2004^a] C. Friesen et C.V. Thompson, *Phys. Rev. Lett.* 93, 056104 (2004).
- [FU, 2010] B. Fu, W. An, C.H. Turner, G.B. Thompson, *Phys. Rev. Lett.* 105, 096101 (2010).
- [FULLERTON, 1992] E. E. Fullerton, I. K.Schuller, H. Vanderstraeten & Y. Bruynsereade, *Physical Review B* 45, 9292 (1992).
- [GADES, 1995] H. Gades et H.M. Urbassek, *Appl. Phys. A* 61, 39 (1995).
- [GASKELL, 1983] P.H. Gaskell, in "Models for the structure of amorphous metals", edited by H. Bech and H.J. Güntherodt, Glassy Metals vol. II, Springer Verlag,(1983).
- [GERGAUD, 2003^A] P. Gergaud, O. Thomas, B. Chenevrièr, *J. Appl. Phys.* 94, 1584 (2003).
- [GERGAUD, 2003^B] P. Gergaud, M. Megdliche, O. Thomas, B. Chenevrièr, *Appl. Phys. Lett.* 83, 1334 (2003).
- [GEYER, 1998] U. Geyer, U. von Hülsen, H. Kopf, *Journal of applied Physics* 83(6), 3066-3070 (1998).
- [GILL, 2002] H S.P.A. Gill, H. Gao, V. Ramaswamy, W.D. Nix, *J. Appl. Mech.* 69, 425 (2002).
- [GILMER, 2000] H. Gilmer, H. Huang, T. Diaz de la Rubia, J. Dalla Torre, F. Baumann, *Thin Solid Films* 365, 189 (2000).
- [GILMORE, 1992] C.M. Gilmore et J.A. Sprague, *J. Vac. Sci. Technol. A* 10, 1597 (1992).
- [GILMORE, 2002] C.M. Gilmore et J.A. Sprague, *Thin Sol. Films* 419, 18 (2002).
- [GOLDING, 1972] B. Golding, B.G. Bagley, F.S.L. Hsu, *Phys. Rev. Lett.* 29, 68 (1972).
- [GOLDSTEIN, 1902] E. Goldstein, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* 4, 228 (1902).
- [GRINFELD, 1987] M.A. Grinfeld, *Sov. Phys. -Dokl.* 31, 831 (1987).
- [GROSSMANN, 1996] A. Grossmann, W. Erley, J.B. Hannon, H. Ibach, *Phys. Rev. Lett.* 77, 127 (1996).
- [GROVE, 1853] W. R. Grove, *Phil. Mag.* 5, 203 (1853).
- [GUDURU, 2003] P.R. Guduru, E. Chason, L.B. Freund, *J. Mech. Phys. Solids* 51, 2127 (2003).
- [GUIVARCH, 1978] A. Guivarc'h, P. Auvray, L. Berhou, M. LeCun, J.P. Boulet, P. Henoc, & G. Pelous. *Journal of Applied Physics* 49, 233-237, (1978).
- [GUMBSCH, 1991] W. Gumbsch et M.S. Daw, *Phys. Rev. B*, 44, 3934 (1991).
- [HARA, 2005] S. Hara, S. Izumi, T. Kumagai, S. Sakai, *Surface Science* 585, 17-24 (2005).
- [HARRISON, 2004] M.J. Harrison, D.P. Woodruff, J. Robinson, *Surf. Sc.* 572, 309 (2004).
- [HASSDORF, 1995] R. Hassdorf, M. Arend, W. Felsch, *Phys. Rev. B*, 51, 8715 (1995).
- [HAUK, 1997] V. Haük, "Structural and Residual Stress Analysis by Non-destructive Methods", Elsevier, (1997).
- [HEARMON, 1984] R.F.S. Hearmon, *The Elastic Constants of Crystals and Other Anisotropic Materials* Springer, New York (1984).
- [HEARNE, 2005] S.J.Hearne et J.A. Floro, *J. Appl. Phys.* 97, 014901 (2005).
- [HERR, 1996^A] H. Geisler, U. Herr, T. Lorenz et K. Samwer, *Thin Solid Films* 275, 176 (1996).
- [HERR, 1999^B] U. Herr, H. Geisler, H. Ippach et K. Samwer, *Phys. Rev. B* 59, 13719 (1999).
- [HERR, 2000] U. Herr, *Contemporary Physics*, 41, 93 (2000).
- [HILL, 1952] R. Hill, *Proc. Phys. Soc.* A65, 349 (1952).
- [HODKIN, 1970] R.N. Hodkin, M.G. Nicholas et D.M. Poole, J. Lerss, *Common Met.* 20, 93 (1970)
- [HOFFMAN, 1966] R.W. Hoffman, *Phys. Thin Films* 3, 211 (1966).
- [HOFFMAN, 1976] R.W. Hoffman, *Thin Solid Films* 34, 185 (1976).
- [HOFFMAN, 1980] D.W. Hoffman et M.R. Gaertner, *J. Vac. Sci. Technol.* 17, 425 (1980).
- [HOLLOWAY, 1989^A] K. Holloway, K. B. Do, R. Sinclair, *Journal of Applied Physics* 65(2), 474-480 (1989).

- [HOLLOWAY, 1989^b] K. Holloway, R. Sinclair, M. Nathan, *J. Vac. Sc. Technol. A7*, 1479 (1989).
- [HOOGEVEEN, 1996] R. Hoogeveen, M. Moske, M. Geisler et K. Samwer, *Thin Solid Films*, 275, 203 (1996).
- [HUANG, 1998] H. Huang et G.H. Gilmer, *J. Appl. Phys.* 84, 3636 (1998).
- [IBACH, 1997] H. Ibach, *Surf. Sc. Rep.* 29, 193 (1997).
- [IOFFE, 1960] A.F. Ioffe et A. R. Regel, *Progr. Semicond.* 4, 237 (1960).
- [IVASHCHENKO, 2007] V.I. Ivashchenko, P.E.A. Turchi and V.I. Shevchenko, *Phys. Rev. B* 75, 085209 (2007).
- [IVASHCHENKO, 2008] V.I. Ivashchenko, P.E.A. Turchi and V.I. Shevchenko, *Phys. Rev. B* 78, 035205 (2008).
- [IZUMI, 2004] S. Izumi, S. Hara, T. Kumagai et S. Sakai, *Thin Solid Films* 467, 253, (2004).
- [JANSSEN, 2004] G.C.A.M. Janssen, J.D. Kamminga, *Appl. Phys. Lett.* 85, 3086 (2004).
- [JIANG, 1990] X. Jiang, B. Goranchev, K. Schmidt, P. Grünberg, K. REichelt, *J. Appl. Phys.* 67, 6772 (1990).
- [KADAS, 2006] K. Kádas, Z. Nabi, S.K. Kwon, L. Vitos, R. Ahuja, B. B. Johansson et J. Kollar, *Surf. Sc.* 600, 395 (2006).
- [KAMMINGA, 1998] J.D. Kamminga, Th. H. de Keijser, R. Delhez, E.J. Mittemeijer, *Thin Sol. Films* 317, 169 (1998).
- [KAMMINGA, 2000] J.D. Kamminga, Th. H. de Keijser, R. Delhez, E.J. Mittemeijer, *J. Appl. Phys.* 88, 6332 (2000).
- [KARETTA, 1992] F. Karetta et H.M. Urbassek, *J. Appl. Phys.* 71, 5410 (1992).
- [KASSNER, 1996] M. E. Kassner, F. J. Weber, J. Koike et R. S. Rosen, *Journal of Material Science* 31(9), 2291-2299 (1996).
- [KITTEL, 1983] C. Kittel, « *Physique de l'état solide* », 5^{ème} édition, Dunod, Paris (1983).
- [KLOKHOLM, 1968] E. Klokholm, B. S. Berry, *J. Electrochem. Soc.* 115, 823 (1968).
- [KNOLL, 1984] R.W. Knoll, E.R. Bradley, *Thin Sol. Films* 117, 201 (1984).
- [KOCH, 1986] R. Koch et R. Abermann, *Thin Solid Films* 140, 217 (1986).
- [KOCH, 1991] R. Koch, D. Winau, A. Führmann, K.H. Rieder, *Phys. Rev. B* 44, 3369 (1991).
- [KOCH, 2005] R. Koch, D. Hu, A.K. Das, *Phys. Rev. Lett.* 95, 229602 (2005).
- [KOCH, 2010] R. Koch, *Surf. Coat. Technol.* 204, 1973 (2010).
- [KOLA, 1992] R. R. Kola, D. L. Windt, W. K. Waskiewicz, B. E. Weir, R. Hull, G. K. Celler, C. A. Volkert, *Applied Physics Letters* 60(25), 3120-3122 (1992).
- [KORNELSEN, 1964] E.V. Kornelsen, *Can. J. Phys.* 42, 364 (1964).
- [KOSTER, 2003] M. Koster et H.M. Urbassek, *Phys. Rev. B* 63, 224111 (2003).
- [KUGLER, 1982] H. Kugler et al. *Point Defects and Defect Interactions in Metals*, ed. J.I. Takamura, M. Doyama and M. Kiritani, Univ. Tokyo Press, Tokyo (1982).
- [KULOVKISKI, 2008] V. Kulovkiski, V. Vorliceck, P. Bohac, M. Stranyanek, R. Ctvrtlik, A. Kurdyumov, *Thin Solid Films* 516, 5368 (2008).
- [LAAZIRI, 1999] K. Laaziri, S. Kycia, S. Roorda, M. Chicoine, J.L. Robertson, J. Wang, et S.C. Moss, *Physical Review Letters* 82(17), 3460-3463 (1999).
- [LABAT, 1999] S. Labat, P. Gergaud, O. Thomas, B. Gilles, A. Marty, *Appl. Phys. Lett.* 75, 914 (1999).
- [LABORDE, 2006] S. Laborde, *Acoustique picoseconde dans les multicouches métalliques*, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie (2006).
- [LARGERON, 2006] C. LARGERON, E. Quesnel, J. Thibault, *Philosophical Magazine* 86, 2865-2879 (2006).
- [LEIB, 2009] J. Leib, R. Mönig, C.V. Thompson, *Phys. Rev. Lett.* 102, 256101 (2009).
- [LIU, 2000] Y. Liu, G. Shao, P. Tsakirooulos, *Intermetallics* 8, 953 (2000).
- [LJUNGCRANTZ, 1995] H. Ljungcrantz, L. Hultmann, J-E. Sundgren, L. Karlsson, *J. Appl. Phys.* 78, 832 (1995).

- [LÖHMANN1999] M. Löhmann, F. Klabunde, J. Bläsing, P. Veit, T. Drüsedau, *Thin Solid Films* 342, 127 (1999).
- [LONDON, 1980] R. London, J.R. Sandercock, *J. Phys. C* 13, 2609 (1980).
- [LUCASSON, 1975] P. Lucasson, in *Fundamentals Aspects of Radiation Damage in Metals*, Proceedings of International Conference at Gatlinburg, p. 42 Tennessee (1975).
- [MAHESH, 2003] R. Mahesh, D. Sander, S.M. Zharkov, J. Kirschner, *Phys. Rev. B* 68, 045416 (2003).
- [MAHIEU, 2006^A] S. Mahieu, G. Buyle, D. Depla, S. Heirwegh, P. Ghekiere et R. De Gryse, *Nucl. Instr. Meth. B* 243, 313-319 (2006).
- [MAHIEU, 2006^B] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse, *Thin Solid Films* 515, 1229 (2006).
- [MAHIEU, 2008] S. Mahieu, K. Van Aeken et D. Depla, in « *Reactive Sputter Deposition* », Springer : Berlin, ed. D. Depla, S. Mahieu, Chap 6, pp. 199-227 (2008).
- [MARCUS, 1996] P. Marcus, *Phys. Rev. B* 53, 7460 (1996).
- [MARKS, 2003] N.A. Marks, J.M. Bell, G.K. Pearce, D.R. McKenzie, M.M.M. Bilek, *Diamond Relat. Mater.* 12, (2003).
- [MARTIESEN, 2005] *Handbook of Condensed Matter and Materials Data*, W. Martienssen and H. Warlimont Eds., Springer Verlag, Berlin (2005).
- [MARTIN, 2002] F. Martin, J. Pacaud, G. Abadias, C. Jaouen, *Appl. Surf. Sc.*, 188, 90 (2002).
- [MARTIN, 2005] F. Martin, C. Jaouen, J. Pacaud, G. Abadias, Ph. Djemia et F. Ganot, *Phys. Rev. B* 71, 045422 (2005).
- [MARTINEZ, 1990] R. Martinez, A. Augustiniak, J.A. Golovchenko, *Phys. Rev. Letters* 64, 1035 (1990).
- [MATTHEWS, 1962] J. W. Matthews, *Phil. Mag.* 7, 915 (1962).
- [MATTHEWS, 1974] J.W. Matthews, A.E. Blakeslee, *J. Cryst. Growth* 27,118 (1974).
- [MAYR, 2001] S. G. Mayr, K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* 87, 036105 (2001).
- [MAYR, 2002] S.G. Mayr et K. Samwer, *Phys. Rev. B*, 65, 115408 (2002).
- [MCSKIMIN, 1964] H.J. McSkimin, P. Andreach Jr., *J. Appl. Phys.* 35, 3312, (1964).
- [MESSIER, 1984] R. Messier, A.P. Giri, R.A. Roy, *J. Vac. Sci. Technol. A* 2, 500 (1984).
- [METHFESEL, 1992] M. Methfessel, D. Henning, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* 46, 4816 (1992).
- [MEYER, 1981] K. Meyer, I.K. Schuller, C.M. Falco, *J. Appl. Phys.* 52, 5803 (1981).
- [MISRA, 1999] A. Misra et M. Nastasi, *Appl. Phys. Lett.* 75, 3123 (1999).
- [MOCH, 2001] P. Moch, Ph. Djemia et F. Ganot, *Le vide* 301, 565 (2001).
- [MÖLLER,1984] W. Möller et W. Eckstein, *Nucl. Instr. Meth. B* 2, 814 (1984).
- [MOROSHITA, 2004] T. Morishita, *Phys. Rev. Lett.* 93, 055503, (2004).
- [MOSKE, 1989] M.Moske, K. Samwer, *Z. Phys. B – Cond. Matter*, 77, 3 (1989).
- [MOSS, 1969] S.C. Moss, E. Graczyk, *Physical Review Letters* 23, 1167 (1969).
- [MOVCHAN, 1969] B.A. Movchan et A.V. Demchishin, *Fiz. Met. Metalloved* 28, 653 (1969).
- [MÜLLER, 2000] P. Müller, et O. Thomas, *Surface Science* 465, L764-L770 (2000).
- [MÜLLER, 2004] P. Müller et A. Saül, *Surf. Sci. Rep.* 54, 157 (2004).
- [NAYAK, 2006] M. Nayak, G. S. Lodha, R. V. Nandedkar, S. M. Chaudhari, P. Bhatt P, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 152, 115-120 (2006).
- [NEVOT, 1988] L. Nevot, B. Pardo et J. Corno, *Rev. Phys. Appl.* 23, 1675 (1988).
- [NIJHAWAN, 1998] S.Nijhawan, J. Rankin, B.L Walden, B.W. Sheldon, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 505, 415 (1998).
- [NIR, 1987] D. Nir, *Thin Solid Films* 146, 27 (1987).

- [Nix, 1999] W.D. Nix and B.M. Clemens, *J. Mater. Res.* 14 , 3467 (1999)
- [NOYAN, 1987] I.C. Noyan, J. B. Cohen, *Residual Stress*, Springer-Verlag (1987).
- [OLIVER, 1992] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* 7, 1564 (1992).
- [PAN, 1984] J.T. Pan, I.J. Blech (1984), *J. Appl. Phys.* 55, 2874-2880 (1984).
- [PAO, 1999] W.D. Nix et B. M. Clemens, *J. Mater. Res.* 14, 3467 (1999).
- [PAO, 2006] C-W. Pao, D.J. Srolovitz et C.V. Thompson, *Phys. Rev. B* 74, 155437 (2006).
- [PAO, 2007] C-W. Pao, S.M. Foiles, E. B. Webb III, D.J. Srolovitz, J. A. Floro, *Phys. Rev. Lett.* 99, 036102 (2007).
- [PAPON, 1999] P. Papon, J. Leblond, P.H.E. Meijer, *Physique des transitions de phase – Concepts et Applications*, Dunod (1999).
- [PARRAT, 1954] L.G. Parrat, *Phys. Rev.B*, 95, 359 (1954)
- [PERRIN, 1996^a] B. Perrin, B. Bonello, J.-C. Jeannet and E. Romanet, *Physica B*, 219-220, 683, (1996).
- [PERRIN, 1996^b] B. Perrin, B. Bonello, J.-C. Jeannet and E. Romanet, *Prog. Nat. Sc.* 6, S-444, (1996).
- [PERRIN, 1999] B. Perrin, C. Rossignol, B. Bonello, J.-C. Jeannet, *Physica B*, 263-264, 571, (1999).
- [PETFORD, 1987] A. K. Petford-Long, M. B. Stearns, C. H. Chang, S. R. Nutt, D. G. Stearns, N. M. Ceglio, *Journal of Applied Physics* 61, 1422 (1987).
- [PETROV, 2003] I. Petrov, P.B. Barna, L. Hultman, J.E. Greene, *J. Vac. Sci. Technol. A* 21, S117 (2003).
- [PINEGYN, 2008] V.I. Pinegyn et al., *Thin Sol. Films*, 516, 2973 (2008).
- [PLETEA, 2005] M. Pletea, W. Brückner, H. Wendrock, R. Kaltofen, *J. Appl. Phys.* 97, 054908 (2005).
- [PLETEA, 2006] M. Pletea, W. Brückner, H. Wendrock, R. Kaltofen, R. Koch, *J. Appl. Phys.* 99, 033509 (2006).
- [PLETEA, 2009] M. Pletea, R. Koch, H. Wendrock, R. Kaltofen, O.G. Schmidt, *J. Phys. Condens. Matter.* 21, 225008 (2009).
- [QI, 2009] Y. Qi, B.W Sheldon, H. Guo, X. Xiao, A.K. Kothari, *Phys. Rev. Lett.* 102, 056101 (2009).
- [RAJAMANI, 2002] A. Rajamani, B.W. Sheldon, E. Chason, A.F. Bower, *Appl. Phys. Lett.* 81, 1204 (2002).
- [RAMASWAMY, 2000] V. Ramaswamy, *PhD Thesis*, Stanford University (2000).
- [RAMASWAMY, 2004] V. Ramaswamy, W.D. Nix, B.M. Clemens, *Scripta Mater.* 50, 711 (2004).
- [RAVEX, 1984] A. Ravex, J.C. Lasjaunias, O. Bethoux, *J. Phys.* F14, 329 (1984).
- [REHN, 1987] L.E. Rehn, P.R. Okamoto, J. Pearson, R. Bhadra, M. Grimsditch, *Phys. Rev. Lett.* 59, 2987 (1987).
- [RIVERO, 2005] C. Rivero, P. Gergaud, M. Gailhanou, O. Thomas, B. Froment, H. Jaouen, *Appl. Phys. Lett.* 87, 041904 (2005).
- [ROBINSON, 1974] M.T. Robinson et I.M. Torrens, *Phys. Rev. B* 9, 5008 (1974).
- [ROBINSON, 1979] R.S. Robinson, *J. Vac. Sc. Technol. A* 16, 185 (1979).
- [ROORDA, 1991] S. Roorda, W.C. Sinke, J.M. Poate, D.C. Jacobson, S. Dierker, B.S. Dennis, D.J. Eaglesham, F. Spaepen et P. Fuoss, *Physical Review B* 44, 3702 (1991).
- [RUTERANA, 19 ??] Ruterana W sur C : $h^* = 4\text{nm}$
- [SANDER, 1995] D. Sander, A. Enders et J. Kirschner, *Rev. Sci. Instr.* 66, 4734 (1995).
- [SANDER, 2009] D. Sander, Z. Tian, J. Kirschner, *J. Phys. Condens. Matter.* 21, 134015 (2009).
- [SCHALL, 2008] J.D. Schall, G. Gao, J.A. Harrison, *Phys. Rev.B* 77, 115209 (2008).
- [SCHWARTZ, 1983] R.B. Schwartz et W.L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.* 51, 415 (1983).
- [SCHWOEBEL, 1966] R.L. Schwoebel, E.J. Shipsey, *J. Appl. Phys.* 37, 3682(1966).

- [SEEL, 2000] S.C. Seel, C.V. Thompson, S.J. Hearne, J.A. Floro, *J. Appl. Phys.* 88, 7079 (2000).
- [SEEL, 2003] S.C. Seel et C.V. Thompson, *J. Appl. Phys.* 93, 9038 (2003).
- [SEITZ, 1956] F. Seitz et J.S. Koehler, *Solid State Physics* 3, 305 (1956).
- [SHAPIRO, 1996] M.H. Shapiro, *Radiat. Eff. Defects Solids* 142, 259 (1996).
- [SHELDON, 2001] B.W. Sheldon, K.H.A. Lau, A. Rajamani, *J. Appl. Phys.* 90, 5097 (2001).
- [SHELDON, 2003] B.W. Sheldon, A. Ditekowski, R. Beredsford, E. Chason, J. Rankin, *J. Appl. Phys.* 94, 948 (2003)
Compressive stress sans diffusion
- [SHELDON, 2007] B.W. Sheldon, A. Bhandari, A.F. Bower, S. Raghavan, X. Weng, J.M. Redwing, *Acta Mat.* 55, 4973 (2007).
- [SHIM, 2008] Y. Shim, V. Borovikov, B. P. Uberuaga, A.F. Voter, J.G. Amar, *Phys. Rev. Lett.* 101, 116101 (2008).
- [SHIN, 2002] C.S. Shin, Y.W. Kim, D. Gall, J.E. Greene, I. Petrov, *Thin Sol. Films* 402, 172 (2002).
- [SHIN, 2009] J.W. Shin et E. Chason, *Phys. Rev. Lett.* 103, 056102 (2009).
- [SHULL, 2009] A. Shull, F. Spaepen, *J. Appl. Phys.* 80 (11) 6243-6256, (1996).
- [SIGMUND, 1969] P. Sigmund, *Phys. Rev.* 184, 383-416 (1969).
- [SIGMUND, 1981] P. Sigmund, « *Sputtering by Particle Bombardment I, Physical Sputtering of Single-Element Solids* », ed. by R. Behrisch, Springer-Verlag, Chap. 2, pp 9-67 (1981).
- [SIMTRA, 2008] **Simulation of Metal TRANsport**, disponible à partir de : <http://draft.ugent.be/>
- [SLAUGHTER, 1994] J. M. Slaughter, D. W. Schulze, C. R. Hills, A. Mirone, R. Stalio, R. N. Watts, C. Tarrío, T. B. Lucatorto, M. Krumrey, P. Mueller, C. M. Falco, *Journal of applied Physics* 76, 2144 (1994).
- [SOMEKH, 1984] R.E. Somekh, *J. Vac. Sci. Technol. A* 2, 1285-1291 (1984).
- [SPAEPEN, 1996] F. Spaepen, *J. Mech. Phys. Solids* 44, 675 (1996).
- [SPAEPEN, 2000] F. Spaepen, *Acta Mater.* 48, 31 (2000).
- [SRIM, 2006] **Stopping and Range of Ions in Matter**, 2006, disponible à partir de : <http://www.srim.org/>.
- [STEARNS, 1990] D. G. Stearns, M. B. Stearns, Y. Cheng, J. H. Stith, N. M. Ceglio, *Journal of Applied Physics* 67, 2415 (1990).
- [STEARNS, 1992] M. B. Stearns, C. H. Chang, D. G. Stearns, *Journal of Applied Physics* 71, 187-195 (1992).
- [STONE, 1909] G.G. Stoney, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* 82, 172 (1909).
- [TARGOVE, 1988] J.D. Targove et H.A. Macleod, *Appl. Opt.* 27, 3779 (1988).
- [TELLO, 2007] J.S. Tello, A.F. Bower, E. Chason, B.W. Sheldon, *Phys. Rev. Lett.* 98, 216104 (2007).
- [TEYSSIER, 2002] C. Teyssier, E. Quesnel, V. Muffato, P. Schiavone, *Microelectronic engineering, proceedings of the International Conference on Micro- and Nano-Engineering* No 27, 61-62, 241-250 (2002).
- [THOMAS, 2002] O. Thomas, P. Müller, P. Gergaud et S. Labat, *J. Appl. Phys.* 91, 2951 (2002).
- [THOMAS, 2003] O. Thomas, *La courbure induite par un film mince supporté : une mesure directe des contraintes*, Cours, GRD RELAX, Aussois (2003).
- [THOMAS, 2006] O. Thomas, A. Loubens, P. Gergaud, S. Labat, *Applied Surface Science*, 253 (1) 182-187 (2006).
- [THOMPSON, 1968] M.W. Thompson, *Phil. Mag.* 18, 377 (1968).
- [THOMPSON, 1981] M.W. Thompson, *Phys. Rep.* 69, 335 (1981).
- [THOMPSON, 1990] C.V. Thompson, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 20, 245 (1990).
- [THOMPSON, 1999] C.V. Thompson, *J. Mater. Res.* 14, 3164 (1999).
- [THOMPSON, 2002] M.W. Thompson, *Vacuum* 66, 99 (2002).
- [THOMSEN, 1986] A. Thomsen, H.T. Grahn, H.J. Maris and J. Tauc, *Phys. Rev. B* 34, 4129, (1986).

- [THORNTON, 1974] J.A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.* 11, 666 (1974).
- [THORNTON, 1975] J.A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.* 12, 830 (1975).
- [THORNTON, 1977] J.A. Thornton, D.W. Hoffman, *J. Vac. Sci. Technol.* 14, 164 (1977).
- [THORNTON, 1979] J. Thornton, J. Tabock ET D.W. Hoffmann, *Thin Solid Films*, 64, 111 (1979).
- [THORNTON, 1986] J. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.* A 4 (1986).
- [THORNTON, 1989] J.A. Thornton, D.W. Hoffman, *Thin Solid Films* 171, 5 (1989).
- [THURNER, 1990] G. Thurner et R. Abermann, *Thin Solid Films* 192, 277 (1990).
- [TIMOSHENKO, 1926] S. Timoshenko, *J. Opt. Soc. Am.* 25, 233 (1926).
- [TRIMBLE, 2008] T.M. Trimble et R.C. Cammarata, *Surf. Sc.* 602, 2339 (2008).
- [TYSON, 1977] W.R. Tyson et W.A. Miller, *Surf. Sc.* 62, 267 (1977).
- [UNDERWOOD, 1981] J.H. Underwood et T.W. Barbee, *Appl. Opt.* 20, 3027 (1981).
- [URBASSEK, 1997] H.M. Urbassek, *Nucl. Instr. Meth. B* 122, 427 (1997).
- [VAN AACKEN, 2008] K. Van Aacken, S. Mahieu et D. Depla, *J. Phys. D, Appl. Phys.* 41, 205307 (2008).
- [VAN DER DRIFT, 1967] A. van der Drift, *Philips Res. Rep.* 22, 267(1967).
- [VITOS, 1998] L. Vitos, A.V. Ruban, H.L. Skriver et J. Kollár, *Surf. Sc.* 411, 186 (1998).
- [VOLKERT, 1991] A. Volkert, *J. Appl. Phys.* 70 (7), 3521-3527 (1991).
- [WARREN, 1959] B.E. Warren, *Journal of Applied Physics*, 30(7), 1111 (1959).
- [WARREN, 1990] B. Warren, *X-ray Diffraction* (Dover, New York 1990).
- [WASSERMANN, 1970] J. Wassermann et J.S. Vermaack, *Surf. Sc.* 22, 164 (1970).
- [WEDLER, 2004] G. Wedler, C.M. Schneider, A. Trampert, R. Koch, *Phys. Rev. Lett.* 93, 236101 (2004).
- [WESTWOOD, 1978] W.D. Westwood, *J. Vac. Sci. Technol.* 15, 1-9 (1978).
- [WHITE, 1963] R.M. White, *J. Appl. Phys.* 34(12), 3559, (1963).
- [WILLIAMSON, 1953] G.K. Williamson, W.H. Hall, *Acta Metall.* 1, 22 (1953).
- [WINAU, 1991^a] D. Winau, R. Koch, A. Führmann, K. H. Rieder, *J. Appl. Phys.* 70, 3081 (1991).
- [WINAU, 1991^b] D. Winau, R. Koch, K. H. Rieder, *Appl. Phys. Lett.* 59, 1072 (1991).
- [WINDISCHMANN, 1986] H. Windischmann, R.W. Collins, J.M. Cavese, *Journal of Non-Crystalline Solids* 85, 261-272, (1986).
- [WINDISCHMANN, 1987] H. Windischmann, *J. Appl. Phys.* 62, 1800 (1987).
- [WINDISCHMANN, 1992] H. Windischmann, *Critical Review Solid State Mater. Sc.* 17, 547 (1992).
- [WINDT, 1995] D. L. Windt, W. L. Brown, C. A. Volkert, W. K. Waskiewicz, *Journal of applied Physics* 78 (4), 2423-2430 (1995).
- [WOIRGARD, 1997] J. Woirgard, J.C. Dargentou, *J. Mater. Res.*, 12, 2455 (1997).
- [WULFF, 1901] G. Wulff, *Z. Krist.* 34, 446 (1901).
- [XU, 1996] W. Xu, J.A. Moriarty, *Phys. Rev. B* 54, 6941 (1996).
- [YAMAMURA, 1981] Y. Yamamura, *Radiat. Eff.* 55, 49 (1981).
- [YAMAMURA, 1985] Y. Yamamura et Y. Mizuno, *Resarch Report of Institute of Plasma Physics, Nagoya University* (1985).
- [YAMAMURA, 1996] Y. Yamamura et H. Tawara, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 62, 149-253 (1996).
- [YULIN, 2002] S. Yulin et al., *Journal of Applied Physics*, 92(3), 1216 (2002).
- [ZEPEDA RUIZ, 2009] L.A. Zepeda-Ruiz, E. Chason, G. H. Gilmer, Y. Wang, H. Xu, A. Nikroo, A. V. Hamza, *Appl.*

-
- Phys. Lett.* 95,151910 (2009).
- [ZEPEDA RUIZ, 2010] L.A. Zepeda-Ruiz, G.H. Gilmer, C.C. Walton, A.V. Hamza, E. Chason, *J. Crystal Growth* 312, 1183 (2010).
- [ZHANG, 2003] S. Zhang, H.T. Johnson, G.J. Wagner, W.K. Liu, K.J. Hsia, *Acta Mater.* 51, 5211 (2003).
- [ZHOU, 1998] X.W. Zhou, H.N. G. Wadley, *J. Appl. Phys.* 84, 2301 (1998).
- [ZHOU, 2005] X.W. Zhou, H.N.G. Wadley, S. Sainathan, *Nucl. Instr. Meth. B* 234, 441 (2005).
- [ZIEGLER,1985] J.F. Ziegler, J.P. Biersack et U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon , (NY 1985).

Interdépendance entre contraintes, transition de phase et nanostructure lors de la croissance par pulvérisation magnétron de films métalliques : application au système Mo-Si

Ce travail porte sur la compréhension des mécanismes de génération de la contrainte durant la croissance 2D de films métalliques de basse mobilité. L'évolution de la contrainte est suivie in-situ et en temps réel durant la croissance par pulvérisation magnétron de films Mo-Si par mesure de la courbure du substrat. Le dispositif optique multi-faisceaux utilisé offre une sensibilité sub-monocouche et permet ainsi de détecter des changements subtils de la contrainte de surface/interface, les transitions structurales et la formation de défauts dans le film. Les résultats sont interprétés et discutés sur la base d'observations ex-situ XRD, EBSD, HRTEM et AFM.

Il est montré la possibilité d'ajuster la contrainte en changeant les conditions de nucléation, le flux et l'énergie des particules incidentes. Pour les solutions solides métastables $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ sur a-Si, l'établissement au-delà d'une épaisseur critique d'une contrainte de tension, corrélée à l'augmentation de la taille latérale des grains, est attribuée à un changement de volume à la cristallisation du film. En revanche, pour des conditions similaires de dépôt, un état stationnaire en compression se développe dans les films dont la croissance est initiée sur c-Mo, après un stade initial en tension résultant d'une croissance en épitaxie, la formation de défauts est identifiée comme la source principale de cette contrainte compressive. Selon l'énergie des espèces pulvérisées, les atomes s'incorporent préférentiellement dans les joints de grains ou en interstitiel dans le grain, ce qui conduit à deux états distincts de contrainte, comme le révèlent les analyses XRD ex-situ. Une interdépendance entre les propriétés électroniques et élastiques des films $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ est également mise en évidence.

Mots clés : croissance, films minces, pulvérisation cathodique, contraintes intrinsèques, transition de phase, défauts, contraintes de surface, interfaces, multicouches, ségrégation, irradiation aux ions, métal/semi-conducteur, propriétés élastiques, propriétés mécaniques

Interplay between stress, phase transition and nanostructure during growth of metal films by magnetron sputtering: application to the Mo-Si system

The present work is focused on understanding the underlying mechanisms for stress generation and relaxation during the 2D growth of low mobility metal thin films, an issue which remains largely unexplored. Stress evolution was monitored in situ and in real time during growth of Mo-Si magnetron-sputtered films on various substrates using the substrate curvature technique. A multi-beam optical stress sensor was used, which offers a sub-monolayer sensitivity and enables to probe changes in surface/interface stress, structural transitions and defect incorporation. The results are interpreted and discussed based on microstructural analysis using ex-situ XRD, EBSD, HRTEM and AFM observations.

It is shown that the stress can be tailored by changing the nucleation conditions, the flux and energy of incoming particles. For $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ metastable solid solutions on a-Si, a tensile stress rise, which develops after the film has become crystalline, is correlated with an increase in lateral grain size, and attributed to the volume change at the crystallization. By contrast, for the same deposition conditions, a compressive steady-state develops in films grown on c-Mo, after an initial tensile stress due to epitaxial coherence strain. Incorporation of excess atoms in the growing layer is identified as the main compressive stress source. We show that this process is driven by ballistic energy transfer. Depending on the deposited energy, atoms incorporate preferably at the grain boundary or in the bulk of grain, resulting in distinct stress states (biaxial or hydrostatic), as revealed by XRD on ion irradiated samples. Interdependence between the structural, electrical and elastic properties of $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ films is revealed.

Keywords : growth, thin films, sputtering, intrinsic stress, phase transition, defects, surface stress, interfaces, multilayers, segregation, ion irradiation, metal/semi-conductor, elastic properties, mechanical properties.