



THÈSE

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS
UFR des sciences fondamentales et appliquées
Pôle poitevin de recherche pour l'ingénieur en mécanique, matériaux et énergétique - PPRIMME
(Poitiers)
(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

École doctorale : Sciences et ingénierie en matériaux, mécanique, énergétique et aéronautique -
SIMMEA (Poitiers)
Secteur de recherche : Milieux denses et matériaux

Présentée par :
Jonathan Colin

Potentialités des techniques de caractérisation in-situ et en temps réel pour sonder, comprendre et contrôler les processus de nucléation-croissance durant le dépôt de films minces métalliques

Directeur(s) de Thèse :
Grégory Abadias, Anny Michel, Cédric Mastail

Soutenue le 14 octobre 2015 devant le jury

Jury :

Président	Olivier Thomas	Professeur des Universités, Université Aix-Marseille
Rapporteur	Nicolas Martin	Professeur des Universités, Université de Franche-Comté
Rapporteur	Geoffroy Prevot	Chargé de recherche CNRS, INSP
Membre	Grégory Abadias	Professeur des Universités, Université de Poitiers
Membre	Anny Michel	Maître de conférences, Université de Poitiers
Membre	Pierre-Olivier Renault	Professeur des Universités, Université de Poitiers
Membre	Cédric Mastail	Maître de conférences, Université de Poitiers
Membre	Kostas Sarakinos	Docent, Linköpings universitet, Sverige

Pour citer cette thèse :

Jonathan Colin. *Potentialités des techniques de caractérisation in-situ et en temps réel pour sonder, comprendre et contrôler les processus de nucléation-croissance durant le dépôt de films minces métalliques* [En ligne]. Thèse Milieux denses et matériaux. Poitiers : Université de Poitiers, 2015. Disponible sur Internet <<http://theses.univ-poitiers.fr>>

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 : **Milieus denses et matériaux**

Présentée par :

Jonathan COLIN

Potentialités des techniques de caractérisation *in-situ* et en temps réel pour sonder, comprendre et contrôler les processus de nucléation-croissance durant le dépôt de films minces métalliques

Directeur de thèse : **G. ABADIAS, A. MICHEL**

Co-encadrant : **C. MASTAIL**

Soutenue le 14 octobre 2015 devant la commission d'examen

JURY

Olivier THOMAS	Professeur, Université Paul Cézanne, Aix-Marseille III	<i>Président</i>
Nicolas MARTIN	Professeur, Université de Franche-Comté	<i>Rapporteur</i>
Geoffroy PREVOT	Chargé de recherche HDR, INSP, Paris	<i>Rapporteur</i>
Pierre-Olivier RENAULT	Professeur, Université de Poitiers	<i>Examineur</i>
Kostas SARAkinOS	Professeur associé, Université de Linköping (Suède)	<i>Examineur</i>
Grégory ABADIAS	Professeur, Université de Poitiers	<i>Examineur</i>
Cédric MASTAIL	Maître de conférences, Université de Poitiers	<i>Examineur</i>
Anny MICHEL	Maître de conférences, Université de Poitiers	<i>Examineur</i>

Avant-propos

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire de Physique et Mécanique des Matériaux de l'institut PPRIME, UPR 3346, grâce à une allocation de recherche du Ministère de l'Education Nationale de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche au travers de la région Poitou-Charentes. Ce financement m'a permis de mener une recherche libre, à temps plein, et d'y ajouter une mission d'enseignement. Pour cela, je remercie tous les citoyens qui paient leurs impôts.

L'enseignement a été une partie très agréable de mon travail grâce au concours d'élèves adorables et d'un tuteur génial, merci Florian.

Faire de la recherche est un travail long et fastidieux qui n'est assorti d'à peu près aucune reconnaissance sociale et d'une reconnaissance financière bien maigre. Il semble que ce soit le prix à payer pour pouvoir réaliser une recherche encore libre pour le moment. Mais alors, qu'est-ce qui peut bien amener un bon élève de sections scientifiques à ne pas être attiré par les sirènes de la finance, ou par la voie toute tracée des Grandes Ecoles ?

En premier lieu cela doit dépendre de son éducation. J'ai grandi dans un milieu familial où, très tôt, j'ai appris à développer un esprit critique et une certaine autonomie de pensée qui de fait m'a amenée à être curieux et capable de rechercher les informations clés pour pouvoir me faire mon propre avis. Pour cela et pour m'avoir toujours permis de me concentrer sur mes projets sans trop avoir à me soucier d'avoir assez d'argent pour manger, je remercie mes parents, mon frère et sa famille, et mes grands-parents.

En second lieu il semble nécessaire d'être instruit par des gens qui peuvent nous donner goût à l'apprentissage, nous rendre curieux. J'ai ainsi très tôt été fasciné par la nature et eu envie d'essayer d'en comprendre les liens de cause à effet. Pour cela je remercie des auteurs comme Hubert Reeves, Richard Feynman, ou Pierre Rabhi. Plus près de moi, il est nécessaire d'acquérir des connaissances et même si nous apprenons d'à peu près tout le monde, il y a quelques personnes qui savent transmettre d'une manière qui me touche. Je pense à ma nounou préférée, mon prof de Physique-Chimie de seconde, ma prof de Mathématiques de seconde et de première, mon prof de Mathématiques de Maths Sup, Jérôme Colin, Christophe Coupeau, Michel Jaouen, Thierry Paillat, Claude Templier et plus particulièrement à Vincent Mauchamp et Jérôme Pacaud. Enfin, je tiens à remercier celle qui m'a d'abord enseigné une de mes disciplines de physique préférée et ensuite mis le pied à l'étrier pour faire de la recherche, Christiane Jaouen.

Dans mon idéal, le phare de la liberté de pensée et d'expression était l'Université et pour y exercer il fallait être docteur. En réalité, ma première expérience d'un laboratoire de recherche m'a conforté en y trouvant des gens avec de forts caractères et, dans leur majorité, une grande autonomie de pensée. Malheureusement, ce type de personnalités peut entraîner un travail d'équipe parfois compliqué, et, dans le contexte actuel de réduction des moyens et où l'avancement de carrière se joue à la publication, à une compétition exacerbée et à un chacun pour soi néfaste. Dans ce contexte, il y a des gens qui m'ont aidé de manière désintéressée et cela dans des proportions bien supérieures à leurs obligations. Je tiens à remercier ici l'excellent travail de l'équipe technique qui a su répondre à toutes mes problématiques, dans des délais très courts, et qui m'a toujours ouvert ses ateliers (Anne-Marie Archambault, André Baudet, Fabrice Berneau, Yannick Diot, Marc Marteau, Patrick Tanguy et Claude Veillon). Merci aussi à Bruno Lamongie pour son efficacité lors de besoins logistiques de paiements ou de commandes ainsi qu'à Béatrice Péguin. Merci à Fabien Paumier pour nos discussions scientifiques passionnantes.

Je remercie mes directeurs pour m'avoir supporté pendant 3 ans, un peu moins pour le petit nouveau. Merci à Anny de m'avoir transmis, dès le début, toutes ses compétences techniques de manière à ce que je puisse travailler en autonomie. Merci à Grégory pour le rayonnement international qu'il donne à notre recherche, son bon vouloir permanent pour que je puisse partir en conférence et l'atmosphère amicale qui se dégage toujours en sa présence. Merci à Cédric pour la fraîcheur tropicale qu'il a apporté.

J'ai aussi eu la chance de travailler avec un être d'exception qui m'a toujours transmis tout ce qu'il savait, m'a très vite accordé sa confiance et a été une épaule toujours présente au cours de ces trois années de recherche. Je l'en remercierai encore dans quelques années lorsque j'aurai besoin de ses conseils pour faire mon potager tropical ou alors juste pour discuter, partager.

Il serait assez difficile que je fasse croire que la recherche n'est faite que de travail acharné. Ce serait omettre les moments de partage passés autour d'un jeu de belote, du baby-foot, d'un terrain de sport, d'une raclette ou d'un bon gâteau. Pour cela je tiens à remercier plus particulièrement Marie-France, Dominique, Mustapha, Jean-Rony, Maxime, Elodie, Daouda, Kevin, Damien, Raphaëlle, Grégory, bab (que je m'excuse d'avoir humilié tant de fois au baby-foot) et l'ensemble des collègues qui permettent de créer un esprit convivial sur notre lieu de travail.

Et parce que la thèse est un marathon avec des hauts et des bas, il est particulièrement important de trouver un juste équilibre entre travail et vie (au moins avant les six derniers mois !). Je tiens donc à saluer mes amis, qui m'ont compris, ont été à l'écoute et m'ont donné de bonnes bouffées d'oxygène pendant les moments les plus difficiles de ces trois dernières années, ils se reconnaîtront.

Last but not least, je remercie du fond du cœur la femme que j'aime, qui m'accompagne depuis bientôt 8 ans et sans qui rien de tout cela n'aurait été possible.

Table des matières

<u>Introduction générale</u>	1
<u>Chapitre 1 : Nucléation-croissance de films minces et contraintes associées : description et caractérisation <i>in-situ</i> et en temps réel à l'échelle atomique</u>	4
1.1 Croissance de films minces	4
1.1.1 Principales techniques de dépôt mises en jeu dans nos travaux et dans la littérature associée : paramètres importants et énergies associées	4
1.1.2 Naissance d'un flux d'atomes, condensation et nucléation-croissance	8
1.2 Outils de diagnostic <i>in-situ</i> et en temps réel permettant de sonder les mécanismes de croissance à l'échelle atomique	19
1.2.1 Mesures optiques disponibles sur « PUMA »	19
1.2.2 Mise en exergue d'outils de caractérisation <i>in-situ</i> des premiers stades de croissance de films minces non disponibles au laboratoire.....	24
1.2.3 Conclusion et perspectives expérimentales.....	27
1.3 Génération de contraintes lors de la croissance de films minces.....	28
1.3.1 Facteurs d'influence extrinsèques de la contrainte dans les films minces	28
1.3.2 Développement de contraintes lors des premiers stades de croissance.....	31
1.3.3 Contraintes en régime stationnaire	34
1.3.4 Conclusion et perspectives générales	41
<u>Chapitre 2 : Développement d'un dispositif de mesure <i>in-situ</i> et en temps réel de la résistivité électrique intégré au bâti de dépôt</u>	44
2.1 Modélisation de la résistivité électrique dans un film mince métallique.....	44
2.1.1 De la description classique à la description quantique.....	44
2.1.2 Autres contributions à la résistivité électrique d'un film mince - Extensions du modèle F-S.....	47
2.1.3 Discussion.....	51
2.2 Théorie et appareillages autour de la mesure de la résistivité électrique d'un film mince dans la littérature	53
2.2.1 Mesure de la résistivité électrique dans le cas de films minces	53
2.2.2 Développements instrumentaux de la mesure de résistivité <i>in-situ</i> en cours de croissance.....	56
2.3 Développement instrumental et représentation d'une mesure de résistivité électrique <i>in-situ</i> en temps réel dans le bâti « PUMA »	61
2.3.1 De l'enjeu d'intégrer à un bâti de dépôt une mesure « 4 pointes » compatible avec l'introduction d'échantillons sans rompre le vide	61
2.3.2 De l'enjeu d'obtenir des films minces homogènes.....	64

2.3.3	De l'enjeu d'une mesure précise et en temps réel de la résistivité et représentations associées.....	67
2.3.4	Améliorations techniques	75
2.4	Quelques illustrations des possibilités offertes par ce nouvel outil de diagnostic <i>in-situ</i>	75
2.4.1	Premiers stades de croissance de films minces	76
2.4.2	Résistivité électrique et caractéristiques microstructurales des films	79
2.5	Conclusion et perspectives.....	81

Chapitre 3 : Premiers stades de croissance de films minces métalliques..... 83

3.1	Archétypes en fonction de la mobilité atomique	83
3.1.1	Introduction	83
3.1.2	Vue d'ensemble du développement de contraintes dans les films minces métalliques.....	84
3.2	Croissance de métaux de forte mobilité atomique	87
3.2.1	Vue d'ensemble du développement des contraintes de type C-T-C	87
3.2.2	Amplitude de la contrainte de tension à la coalescence, correspondance avec l'épaisseur de continuité du film.....	89
3.2.3	Détermination de l'épaisseur de percolation de films minces de métaux de forte mobilité atomique.....	92
3.2.4	Influence de la vitesse de dépôt et de l'énergie déposée sur la contrainte stationnaire d'éléments de forte mobilité atomique	93
3.2.5	Etude comparative de la relaxation rapide de la contrainte à l'arrêt du dépôt	95
3.3	Croissance de métaux de faible mobilité atomique	96
3.3.1	Vue d'ensemble du développement des contraintes dans les films minces métalliques de faible mobilité atomique	96
3.3.2	Variation de la contrainte de surface dans le stade I.....	97
3.3.3	Transition de phases dans le stade II	98
3.3.4	Contrainte stationnaire dans le stade III	100
3.3.5	Evolution de la contrainte post-dépôt	101
3.4	Cas limites de métaux de mobilité atomique intermédiaire	102
3.4.1	Cas de la croissance de films minces d'iridium	102
3.4.2	Cas de la croissance de films minces de fer	105
3.5	Contrôle de la microstructure et de la contrainte stationnaire lors de la croissance de films minces métalliques.....	108
3.5.1	Contrôle de la microstructure et de la contrainte par l'intermédiaire d'un surfactant	108
3.5.2	Contrôle de la microstructure et de la contrainte par effets d'alliages.....	111

3.6	Conclusion et perspectives.....	113
Chapitre 4 : Croissance d'un système à forte réactivité d'interface : Pd/Si 116		
4.1	Introduction et scénarii de formation du Pd ₂ Si	116
4.1.1	Introduction	116
4.1.2	Changements de volume induits par la formation du Pd ₂ Si	118
4.2	Etude de la réactivité d'interface lors de la croissance de Pd sur des sous-couches à base Si et Ge	120
4.2.1	Croissance de Pd sur des sous-couches à base Si et Ge.....	120
4.2.2	Caractérisations structurales et morphologiques des interfaces Pd/ <i>a</i> -SiO _x et Pd/ <i>a</i> -Si	124
4.2.3	Croissance et caractérisation d'un film de siliciure Pd ₂ Si obtenu par un codépôt de Pd et de Si.....	127
4.2.4	Caractérisations structurales, morphologiques et chimiques d'un film ultramince de Pd déposé sur une sous-couche d' <i>a</i> -Si à 25 °C.....	129
4.3	Caractérisation chimique et morphologique des interfaces dissymétriques Pd/Si et Si/Pd	131
4.3.1	Croissance de multicouches [Pd/Si] _n et [Pd/Ge] _n	131
4.3.2	Recuits de deux bi-couches symétriques Pd/Si et Si/Pd	138
4.4	Influence de la température sur la formation du siliciure d'interface	141
4.4.1	Prérequis expérimentaux à l'étude en température	141
4.4.2	Influence de la température lors de dépôts sur <i>a</i> -Si.....	144
4.4.3	Influence de la taille du réservoir de Si.....	146
4.4.4	Influence de la nature de la sous-couche à 250 °C	148
4.5	Conclusion et perspectives.....	149
Chapitre 5 : Sur l'origine de la stabilisation de la phase Ta-β lors de la croissance de films minces de tantale par pulvérisation 151		
5.1	Introduction.....	151
5.2	Premiers stades de croissance de films minces de Ta	154
5.2.1	Croissance de la phase métastable Ta-β sur substrats neutres à 25 °C.....	154
5.2.2	Croissance de la phase stable Ta-α sur une sous-couche de c-Mo.....	159
5.2.3	Etude comparative de la variation de la contrainte de surface.....	162
5.2.4	Effets d'une incorporation d'oxygène en cours de croissance	163
5.3	Création de défauts et stabilité des phases : une étude comparative des phases Ta-α et Ta-β	164
5.3.1	Influence de l'énergie déposée en cours de croissance	164

5.3.2	Impact d'une irradiation aux ions Kr^{2+} de moyenne énergie post-dépôt	167
5.3.3	Conclusions sur la nucléation-croissance et la stabilité du Ta- β	169
5.4	Origine de la nucléation préférentielle de la phase métastable β	170
5.4.1	Description thermodynamique du processus de nucléation	170
5.4.2	Description thermodynamique à l'épreuve de la température et vérification expérimentale	173
5.5	Conclusion et perspectives.....	179
Chapitre 6 : Rôle de l'énergie déposée sur le développement des contraintes de croissance dans un film mince : vers une extension des modèles actuels		181
6.1	Introduction et stratégie expérimentale.....	181
6.1.1	Introduction	181
6.1.2	Développement des contraintes lors de la croissance de films minces dans des conditions non-énergétiques : modèle cinétique de Chason	183
6.1.3	Stratégie expérimentale.....	187
6.2	Résultats expérimentaux.....	189
6.2.1	Influence de la taille latérale des grains.....	189
6.2.2	Influence de la vitesse de dépôt	191
6.2.3	Etude de l'état de déformation-contrainte par DRX.....	194
6.3	Développement des contraintes dans un film mince lors d'une croissance dans des conditions énergétiques : extension du modèle de Chason.....	199
6.3.1	Idées à la base du modèle.....	199
6.3.2	Mise en équation	200
6.3.3	Accord modèle-expérience	202
6.4	Conclusion et perspectives.....	205
Conclusion générale et perspectives.....		207
Annexe A : Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron « PUMA »		213
Annexe B : Techniques de caractérisation <i>ex-situ</i>		215
Annexe C : Compléments bibliographiques sur la mesure, <i>in-situ</i>, de la résistivité électrique de films minces.....		226
Annexe D : Propriétés respectives des phases Ta-α et Ta-β.....		232
Annexe E : Analyse de la composition chimique des films minces de Ta		233
Bibliographie		237

Introduction générale

En 1836, le chercheur danois C. J. Thomsen propose que la maîtrise de nouvelles techniques soit à la base d'une civilisation. Il est à l'origine des expressions, l'âge de pierre, du bronze, puis du fer. En 2014, J. Greene [Greene, 2014] exprime l'idée que nous sommes entrés dans l'âge d'or des films minces. A y regarder de plus près : objets connectés, mobilité, technologies de l'information et de la communication, nanomédecine, détecteurs ultrasensibles, outils d'usinage de haute qualité... toutes ces technologies ont un point commun : l'utilisation de **films minces**. Les contours du futur de ces technologies s'appellent NEMS « nano-electromechanical systems » ou nano-objets, spin-orbitronique (*i.e.* maîtrise du couplage spin-orbite dans des oxydes, des matériaux organiques...), nano-vecteurs médicaux, électronique transparente et flexible... Les objectifs associés à leur développement sont la réduction de la consommation énergétique, l'utilisation de matériaux non toxiques et recyclables, la diminution du besoin en matière première ; le tout dans une logique de développement soutenable sur une planète aux ressources finies.

Les recherches actuelles autour de ces nouvelles technologies nécessitent de contrôler l'architecture de la matière à l'échelle nanométrique. Dans le nano-monde, les propriétés des matériaux diffèrent de celles du matériau massif et dépendent très fortement des dimensions du matériau (de l'épaisseur dans le cas de films minces). Cette réalité mène actuellement à la convergence de la recherche industrielle, qui s'intéresse principalement à l'obtention de propriétés optimales en vue d'une application définie, et de la recherche fondamentale, en quête de comportements physiques originaux, de la matière.

Une technique de choix pour l'obtention de films minces denses et homogènes de tous types de métaux ou d'alliages, à 25 °C, est la technique de **dépôt par pulvérisation**. Cette technique, très répandue dans le tissu industriel, implique une forte énergie des espèces arrivant sur le substrat (10 – 100 eV). En corollaire, les processus de nucléation-croissance mis en jeu sont plus complexes que lors de dépôts non-énergétiques (*i.e.* lors de dépôts par évaporation thermique, électrodéposition) et peuvent mener à la stabilisation de nouvelles phases hors équilibre, à des granulométries plus fines, à la formation d'alliages dans de nouvelles gammes de composition chimique... En revanche, le bombardement du film par des espèces énergétiques contribue à la création de défauts rendant **l'interdépendance entre la cinétique de croissance, la microstructure et le développement des contraintes** très complexe. En effet, les **très petites dimensions** associées aux systèmes nanostructurés et les **conditions de croissance loin de l'équilibre** peuvent entraîner le développement de **fortes contraintes résiduelles** (plusieurs GPa) mais aussi la **stabilisation de phases amorphes** à l'interface avec le substrat voire la **croissance de phases métastables**.

Le champ de contraintes peut en outre induire de nouvelles propriétés (magnétoélasticité), engendrer des changements de texture, de morphologie ou de rugosité, mais il peut aussi entraîner le décollement du film et d'autres problèmes de fiabilité majeurs. Il est désormais admis que le **développement des contraintes est qualitativement similaire pour différentes techniques de dépôt par PVD**, indiquant que son origine est liée à des mécanismes **atomistiques**. La croissance impliquant des **phénomènes dynamiques**, et la pulvérisation limitant fortement l'utilisation de techniques nécessitant des vides initiaux poussés (LEED, RHEED...) pour sonder les mécanismes de nucléation-croissance, il est nécessaire d'utiliser des **outils de diagnostic *in-situ* et en temps réel** compatibles avec l'arrivée en continue à la surface du substrat d'un flux d'atomes.

Ainsi, les travaux présentés dans le cadre de cette thèse reposent principalement sur des motivations pour **sonder, comprendre et contrôler les processus de nucléation-croissance durant le dépôt de films**

minces métalliques et le développement des contraintes associé, mais nous verrons que ces enjeux sont proches de problématiques industrielles concrètes. A ce titre, **nous avons couplé de manière originale trois dispositifs de mesure *in-situ* et en temps réel** : les mesures optiques de la courbure de substrat (MOSS) et de la spectroscopie différentielle de surface (SDRS) ainsi que la mesure électrique de résistivité. La mesure MOSS, à la base de nos études, permet de mettre en évidence de fines évolutions de structure grâce à sa forte sensibilité ($\sim 0,5$ GPa) et ce à **l'échelle de la monocouche**. Néanmoins, l'origine de ces évolutions doit être déterminée à l'aide des autres outils de caractérisation *in-situ* dont nous disposons et de caractérisations structurales et morphologiques fines, faites *ex-situ*.

La **physique de la pulvérisation, du transport des espèces pulvérisées, de la condensation, nucléation, coalescence, croissance** d'un flux d'atomes sur un substrat sont riches et très documentées. Nous en proposons une lecture pédagogique et simple dans le **chapitre 1**. Ces 30 dernières années, nombre d'études et de modèles ont tenté de mettre en exergue les sources et les paramètres pertinents pour comprendre le **développement des contraintes** lors de la croissance de films minces métalliques. Avec le temps, certaines théories se sont révélées plus robustes à l'arrivée de nouveaux résultats expérimentaux et des modèles comme ceux proposés par les groupes d'E. Chason ou de C. V. Thompson semblent être aujourd'hui les seuls à en rendre compte. Une discussion complète sur ce sujet viendra compléter ce chapitre.

La mesure, *in-situ* et en cours de croissance, de résistivité électrique par la méthode « 4 pointes » n'a pu être opérationnelle qu'en fin de thèse, car son développement, entièrement réalisé en interne grâce aux compétences et à l'appui de l'équipe technique, a nécessité plusieurs optimisations au cours des deux premières années. Modéliser la résistivité dans un film mince métallique est une tâche ardue, mais modéliser son évolution en fonction de l'épaisseur du film l'est encore plus. Quelques clés de lecture sur **les sources de résistivité dans un film mince métallique** seront données au début du **chapitre 2**, avant une discussion sur une série de dispositifs expérimentaux de mesure de la résistivité électrique en cours de croissance qui ont servi de sources d'inspiration au développement du nôtre. La description technique de notre dispositif et la mise en évidence de quelques-unes des possibilités d'études offertes compléteront ce chapitre.

Dans le chapitre 3, le choix a été fait d'utiliser notre possibilité de couplage unique de caractérisations *in-situ* et en temps réel pour **étudier les étapes de nucléation-croissance de métaux couvrant une large gamme de mobilité atomique** : Ag, Au, Pd, Ir, Fe, Mo, Ta et W. Une mise en exergue de l'importance de la température homologue (*i.e.* du rapport de la température de dépôt sur la température de fusion du matériau considéré) pour anticiper **une croissance de type Volmer-Weber (3D) typique des métaux de forte mobilité atomique** ($T_h > 0,15$) ou **une croissance de type Franck-Van der Merwe (2D) typique des métaux de faible mobilité atomique** ($T_h < 0,15$) sera proposée. Ce propos sera nuancé par **le rôle clé que peut jouer la structure d'équilibre** stable du matériau déposé (CFC ou CC) pour des métaux dont la température homologue est proche 0,15. La large gamme de métaux étudiés au sein d'un même bâti permettra de proposer une analyse **quantitative et comparative** des différents régimes de contraintes. La pertinence de différents modèles théoriques rarement mis à l'épreuve de l'expérience a ainsi pu être établie et sera reportée au fil du chapitre. Deux métaux ont exhibé des comportements particulièrement intéressants et feront l'objet de chapitre dédiés (cf. Chap. 4 et Chap. 5) : le **Pd**, élément de mobilité atomique intermédiaire (qui peut en pratique être considéré comme les éléments de forte mobilité), dont les premiers stades de croissance sur silicium apparaissent très complexes à cause d'une **forte réactivité d'interface** et qui ont fait l'objet de peu d'études en cours de croissance dans la littérature ; et le **Ta**, élément de faible mobilité atomique, car lors de sa croissance sur substrats neutres, la phase métastable Ta- β est systématiquement obtenue. Ce dernier a fait l'objet de nombreuses études pourtant l'origine de la stabilisation de la phase métastable est loin de faire consensus, démontrant ainsi que le paramètre pertinent fait toujours défaut.

Ainsi, le **chapitre 4** se focalisera sur la compréhension des premiers stades de croissance de films minces de Pd sur différents substrats et sous-couches (α -SiO_x, α -Si, α -Ge, c -Si(111), c -Si(001)). La **forte réactivité d'interface entre un film de Pd et un substrat de Si**, largement discutée lors de réactions à l'état solide, à cause de son intérêt majeur dans les dispositifs de microélectronique, est sans aucun doute la source de la complexité des premiers stades de croissance. L'utilisation couplée de nos outils de diagnostics *in-situ*, de caractérisations *ex-situ* (chimiques, morphologiques et structurales) fines par MET, XRR, AFM, DRX... a permis, en association avec une stratégie expérimentale exhaustive (reposant sur la croissance de bi-couches ou de multicouches et la croissance de films dont l'épaisseur et celle de la sous-couche sont finement choisies) de **révéler et quantifier la formation d'un siliciure d'interface**. Son épaisseur et sa structure dépendent de la nature de la sous-couche, de la température de dépôt et du réservoir de Si, mais est aussi liée à la **très forte dissymétrie des interfaces Pd/Si et Si/Pd**.

Le **chapitre 5** s'intéresse principalement à **l'origine de la nucléation préférentielle et de la stabilisation de la phase métastable Ta- β** lors de la croissance de films minces de Ta sur substrats neutres. L'étude comparative de la croissance de la phase stable du Ta- α obtenue par épitaxie sur une sous-couche appropriée y est introduite pour discuter les différentes sources possibles de cette stabilisation : incorporation d'oxygène, énergie déposée, résilience à la création de défauts et épaisseur. Après avoir écarté toutes les causes précédemment évoquées dans la littérature, nous avons proposé une **description thermodynamique** mettant en exergue le rôle prépondérant des **énergies de surface/interface** comme origine de la nucléation préférentielle de phase Ta- β et de sa stabilisation. Ce modèle sera mis à l'épreuve de la température puis, pour finir, un regard critique sur les résultats, souvent contradictoires, de la littérature sera proposé pour clore ce chapitre.

Les **éléments de faible mobilité atomique** (Mo, Ta), pour lesquels la mobilité des adatoms est quasi-inexistante à 25 °C, arborent des **évolutions de contraintes de croissance en régime stationnaire qui ne s'accordent pas avec les modèles actuels**, pourtant parfaitement à même d'expliquer ces évolutions pour des métaux de forte mobilité et de mobilité intermédiaire. La source de ce désaccord est à chercher dans **l'interdépendance entre la microstructure, la cinétique de croissance et la création de défauts** par le phénomène dit d'« atomic peening », d'après les travaux obtenus dans le cadre de la thèse précédente [Fillon, 2010a]. Des études systématiques requérant un parfait contrôle des conditions de dépôts (pression, température, vitesse de dépôt, énergie déposée, taille des grains) et une stratégie expérimentale astucieuse ont permis d'évaluer quantitativement l'interdépendance entre le piégeage d'atomes interstitiels en excès, le rôle des joints de grains, l'énergie déposée et la cinétique de croissance. Une **extension du modèle cinétique de Chason** aux dépôts énergétiques, établie en partenariat étroit avec l'équipe de K. Sarakinos (Université de Linköping, Suède) et l'équipe d'E. Chason (Université de Brown, Providence, Etats-Unis d'Amérique) sera proposée.

Chapitre 1 : Nucléation-croissance de films minces et contraintes associées : description et caractérisation *in-situ* et en temps réel à l'échelle atomique

Ce chapitre bibliographique présente l'état de l'art dans lequel s'inscrivent essentiellement mes travaux de recherche. Notre champ de recherche se concentre autour de la croissance de films minces obtenus par des techniques de dépôts physiques en phase vapeur (PVD) et plus particulièrement par **pulvérisation magnétron**. Nous présenterons donc les techniques de dépôt PVD les plus utilisées, et nous expliciterons les mécanismes mis en jeu lors de la genèse d'un flux atomique par pulvérisation, son transport en phase gazeuse, sa condensation ainsi que les différents stades de croissance d'un film mince. La description spécifique de notre bâti de dépôt « PUMA » se trouve en annexe A.

Dans un deuxième temps nous présenterons des outils de diagnostic *in-situ*, pour certains en temps réel, permettant de sonder la dynamique des mécanismes de nucléation-croissance à l'échelle de la monocouche. Le développement complet d'une mesure de résistivité « 4 pointes » *in-situ* et en temps réel intégrée dans notre bâti de dépôt fera l'objet d'un chapitre dédié (*cf.* Chap. 2). Pour les détails concernant les outils de caractérisation *ex-situ* des films minces que nous avons utilisés pour ces travaux, le lecteur est renvoyé à l'annexe B.

Viendra en troisième partie une étude sur l'origine des contraintes lors de la croissance de films minces. Des liens seront faits entre régime de croissance, mobilité atomique, microstructure et développement des contraintes. Une conclusion permettra de faire un bilan des connaissances actuelles et d'annoncer les motivations à l'origine des chapitres suivants.

1.1 Croissance de films minces

De manière à appréhender les résultats tirés de la littérature, il est nécessaire de commencer par présenter les différentes techniques de dépôt par voie PVD utilisées en mettant en avant les paramètres importants et les énergies associées à ces techniques. Un bref rappel sera fait sur la création d'un flux et sa condensation sur un substrat, incluant une présentation quantitative des énergies mises en jeu dans le cas de la pulvérisation cathodique magnétron. Les concepts régissant les étapes de nucléation, coalescence et formation d'un film continu clôtureront cette section.

1.1.1 Principales techniques de dépôt mises en jeu dans nos travaux et dans la littérature associée : paramètres importants et énergies associées

a) Brève histoire du dépôt de films minces

Si l'on en croit la revue de Greene [Greene, 2014], c'est il y a 5000 ans que les premiers films minces d'environ 300 μm , en or, ont été utilisés, avec des méthodes mécanochimiques, pour revêtir des statues et des artefacts, à Saqqarah, en Egypte. Et pourtant, ce n'est que depuis les années 2000 que nous sommes entrés dans ce qu'il appelle l'âge d'or des films minces.

Pourquoi avons-nous dû attendre si longtemps ? Pourquoi ce domaine de recherche est-il encore un de ceux qui fait travailler le plus de chercheurs à travers le monde ?

Une voie possible utilisée pour l'obtention de films minces, est de partir de l'entité la plus petite définissant le matériau lui-même, l'atome, et de créer des films minces à partir de l'agencement de ces atomes à 3 dimensions. Pour y parvenir, il est nécessaire d'utiliser une technique de dépôt permettant de condenser les atomes sur un substrat. Diverses techniques permettant cette condensation existent, comme la voie chimique en phase vapeur (CVD), dont les premiers exemples remontent à 1649 ou encore l'électrodéposition, remontant aux années 1800 et à l'invention de la pile électrique par Volta. Dans les années 1850 Faraday produit des précipités à l'aide de réactions chimiques dans des milieux acides ou basiques, qui commencent à être contrôlables, en jouant sur la température par exemple. Les premières techniques de dépôt faisant appel à un plasma remontent à Siemens, en 1857, pour les plasmas atmosphériques, et à Barthelot, en 1869, pour l'amélioration, à l'aide d'un plasma, des techniques CVD. Quant aux dépôts par évaporation d'un creuset, le plus souvent métallique, les premières expériences datent de la fin du 19^e siècle avec des noms comme Stefan, Hertz, ou Knudsen.

Les travaux réalisés dans cette étude et la littérature sur laquelle ils s'appuient n'utilisant que des dépôts par voie physique en phase vapeur, les techniques CVD ne seront pas abordées.

Le développement, historiquement plutôt récent, des techniques PVD s'explique simplement par le fait que ces dernières requièrent le transport d'atomes, depuis un matériau massif que l'on érode, vers le substrat. Nous verrons plus précisément dans la section suivante que ce transport nécessite que les atomes du flux d'érosion ne s'entrechoquent pas ou peu avec d'autres atomes contenus dans l'enceinte à l'intérieur de laquelle se déroule le dépôt. Cela requiert que le vide soit fait dans l'enceinte, et donc l'utilisation de ces techniques de dépôt a été corrélée à l'amélioration des techniques de pompage. Actuellement, toutes les techniques PVD reposent sur des systèmes de pompage (mécaniques, turbo-mécaniques, ioniques, turbo-moléculaires, et cryogéniques). Les vides résiduels typiques sont de l'ordre $10^{-6} - 10^{-8}$ Pa. En plus de permettre le transport des espèces chimiques, ce vide permet d'éviter l'incorporation dans le film, en cours de croissance, d'impuretés résiduelles, principalement l'oxygène, la vapeur d'eau, le carbone ou l'azote. A l'inverse, certains de ces gaz peuvent être utilisés astucieusement pour former des films d'oxydes ou de nitrures, lors de dépôts réactifs. Cette technique ne sera pas abordée dans ces travaux.

Par l'exemple des gaz, nous voyons à contrario qu'un paramètre extérieur peut influencer la croissance de films minces de manière incontrôlée, voire inconnue, mais la maîtrise de certains paramètres peut aussi permettre d'influer sur les propriétés du film mince formé, et donc permettre de contrôler l'agencement et les propriétés de la matière à l'échelle nanométrique, souvent très différentes de celles du matériau à l'état massif.

C'est ainsi que ma thèse s'articule autour de sonder, comprendre, et contrôler la croissance de films minces. Pour ce faire, il est nécessaire de pouvoir maîtriser les paramètres l'influençant, eux-mêmes dépendant de la technique de dépôt utilisée. Ce sont donc les techniques les plus largement utilisées en PVD que nous présentons maintenant, sous l'angle des possibilités qu'elles offrent au chercheur pour contrôler la croissance des films minces.

b) Dépôts par évaporation thermique

Le **dépôt par évaporation** repose sur le chauffage d'un creuset (matériau de très haute pureté > 99%) à plusieurs milliers de degrés. Ce chauffage peut se faire en faisant passer un courant au travers d'un filament

résistif chauffant par effet joule puis par conduction le matériau à évaporer, ou en bombardant le matériau avec un faisceau d'électrons. Dans ces conditions, un flux d'atomes est émis qui, si l'enceinte de dépôt est sous ultra-haut vide (typiquement 10^{-8} Pa), arrive jusqu'au substrat sur lequel croît le film. On parle alors de régime de flux moléculaire (*i.e.* sans collisions avec les atomes du vide résiduel). L'avantage principal de cette technique est lié à l'ultravide, qui permet d'obtenir des films minces avec un taux d'impuretés extrêmement faible. La **vitesse de dépôt, varie de l'ordre de 0,01 nm.s⁻¹ jusqu'à environ 1 nm.s⁻¹**. Si les dépôts sont souhaités à 25 °C, il est nécessaire de protéger le substrat de la chaleur radiative émise par la source. Le flux d'atome créé est directionnel, en régime de flux moléculaire, sinon une distribution angulaire due aux collisions avec le vide résiduel existe. **L'énergie moyenne des atomes arrivant à la surface du substrat est de l'ordre de 0,1 – 1 eV** (*i.e.* environ égale à kT où k est la constante de Boltzmann et T la température du substrat). Les particules incidentes sont donc thermalisées et l'énergie déposée ne peut donc pas être ajustée. En pratique, cette technique est parfaitement adaptée à la croissance par épitaxie et permet aussi d'étudier de façon fine certains paramètres de dépôts comme la vitesse ou la température sur le film obtenu. Elle ne permet cependant pas d'obtenir des films minces denses de métaux réfractaires (Mo, Nb, W, Ta...), caractérisés par une faible mobilité atomique due à leur haut point de fusion.

La **technique d'évaporation de la source par un laser pulsé** (ablation laser ou PLD en anglais), développée plus récemment, permet d'obtenir des vitesses de dépôt plus élevées et l'obtention de films de métaux réfractaires ou d'alliages stœchiométriques et denses. Elle permet de contrôler l'énergie déposée en jouant sur la fluence et la fréquence du laser. Cependant, la vitesse de dépôt instantanée est très élevée, et l'incorporation de clusters d'atomes directement sous la surface du film est souvent observée, conduisant à des inhomogénéités dans le film formé. De plus, **la distribution en énergie des particules est très large, 1 – 500 eV** et ne permet pas de découpler certains effets liés au rôle de l'énergie déposée sur la structure du film mince obtenu. Eason *et al.* [Eason, 2007] ont montré que cette technique était prometteuse pour la fabrication de films minces fonctionnels. Pour autant, elle n'est pas adaptée à une étude fine et en temps réel des processus atomistiques de nucléation-croissance des films minces qui sont au cœur de ce travail.

c) Dépôts par pulvérisation

La technique de dépôt par **pulvérisation cathodique** (ou diode) reposait initialement sur la génération d'un plasma. Dans ce procédé, l'enceinte de dépôt est sous vide secondaire (typiquement 10^{-6} Pa), puis un gaz, neutre lors de dépôts non réactifs, tel de l'argon (Ar), d'une pureté > 99,999 % est introduit près de la cible composée du matériau à déposer. Une tension de décharge est appliquée entre la cible (la cathode) et le substrat (l'anode), permettant d'obtenir un plasma stable à la surface de la cible [Rossnagel, 1991 ; Ohring, 2002]. Cette technique a comme avantage de ne nécessiter aucune température, et l'énergie des atomes émis est de l'ordre de **1 – 100 eV**. Celle-ci est ajustable soit par l'application d'un potentiel négatif au niveau du substrat, appelé **tension de polarisation**, permettant d'augmenter l'énergie des ions issus du plasma, soit par l'augmentation de la pression de travail d'argon, permettant de réduire l'énergie moyenne déposée par atome. La pression en gaz Ar minimale permettant de maintenir le plasma est de 0,1 Pa, elle peut être augmentée jusqu'à typiquement quelques Pascals. Le taux d'ionisation typique des plasmas froids à décharge luminescente est de quelques pourcents.

Pour la technique de dépôt par **pulvérisation cathodique magnétron**, (ou « magnetron sputtering ») (MS), des aimants sont introduits en dessous de la cathode de manière à augmenter la vitesse de dépôt. **Les énergies** associées au MS varient de **quelques eV** jusqu'à la **centaine d'eV**, et en plus de l'action sur la pression de travail d'Ar et la tension de polarisation du substrat, il est aussi possible de piloter l'énergie déposée sur le substrat en décompensant les lignes de champs magnétiques (*i.e.* en « ouvrant » le plasma en direction du

substrat) ce qui a pour effet d'augmenter la densité des ions le frappant [Window, 1986a, b]. Des taux d'ionisation de 10 – 15% sont alors atteints. C'est cette technique qui est utilisée dans le bâti « PUMA » (cf. §A). Typiquement, les vitesses de dépôts sont ajustables entre $\sim 0,01 \text{ nm.s}^{-1}$ et $\sim 2 \text{ nm.s}^{-1}$. La température peut être contrôlée indépendamment des conditions de dépôt par un four, sous réserve que la distance cible-substrat soit suffisante. Pour des conditions de dépôts énergétiques, les films obtenus sont denses quelles que soient les espèces déposées. En outre, une des limitations de cette technique apparaît lors de l'utilisation de cibles magnétiques (Fe, Ni, Co) qui, pour que le plasma soit stabilisé dans des conditions de pression et de puissance couramment utilisées (0,1 – 1 Pa, 20 – 500 W) doivent être très fines ($\sim 1 - 3 \text{ mm}$). De plus, l'utilisation de cibles semi-conductrices requière l'usage de sources d'alimentation radiofréquence (RF) pour maintenir le plasma, faisant chuter la vitesse de dépôt d'environ 2 – 3 %. L'utilisation de cibles de matériaux isolants est presque impossible.

La dernière évolution de la pulvérisation cathodique est la **pulvérisation cathodique magnétron pulsée à haute puissance (HiPIMS)**, qui permet, dans le cas de métaux, d'atteindre des vitesses de dépôts équivalentes au MS mais une **énergie déposée jusqu'à plusieurs centaines d'eV grâce à un taux d'ionisation du plasma de l'ordre de 90 %** [Bohlmark, 2005 ; Sarakinos, 2014]. Cette technique repose sur l'utilisation de courants instantanés très élevés qui, pour ne pas faire fondre la cible, nécessitent d'être appliqués de façon transitoire. Les impulsions ont une durée de l'ordre de 10 – 500 μs et une fréquence typiquement comprise entre 10 Hz et 10 kHz, entraînant des puissances instantanées de l'ordre de 10 kW.cm^{-2} [Lundin, 2012]. L'utilisation d'un plasma pulsé entraîne le dépôt lui aussi pulsé du flux d'atomes [Mitschker, 2013]. Il a été récemment montré [Magnfält, 2013b] que le contrôle de la fréquence et de la durée d'un pulse, peut permettre d'influencer et de contrôler les premiers stades de nucléation-croissance d'un film mince. Ceci grâce aux interactions entre les temps caractéristiques liés au flux d'atomes pulsé et ceux liés aux mécanismes de diffusion des adatoms. Ces auteurs anticipent que jouer sur le flux pulsé pourrait permettre, en plus de contrôler les premiers stades de croissance, de déterminer les paramètres caractéristiques des diffusions de surface. L'HiPIMS est donc une technique très prometteuse et fait l'objet de très nombreuses études [Anders, 2014] grâce aux nombreuses possibilités de contrôle offertes (température, pression, énergie déposée, fréquence de pulse, durée de pulse) permettant d'agir sur les différents stades de nucléation-croissance et la possibilité de déposer des films minces parfaitement denses, homogènes et peu rugueux, même à 25 °C. Les toutes **dernières voies de recherche** vers l'obtention de films minces fonctionnels, souvent multicouches, **combinent souvent différentes techniques de dépôts** (MS, HiPIMS, évaporation) dans un même bâti.

Finissons par la technique de **dépôt par faisceaux d'ions (IBS)** qui utilise un canon à ion, où le flux et l'énergie des ions peuvent être contrôlés séparément, pour pulvériser une cible. Le fait que la source d'ions soit indépendante de la cible permet entre autres de **pulvériser aisément des matériaux semi-conducteurs ou isolants**. Les vitesses de dépôt atteintes sont du même ordre de grandeur qu'en pulvérisation cathodique magnétron, tout comme les énergies accessibles.

d) Brève description de l'électrodéposition

La technique de **dépôt par électrodéposition**, utilisée principalement par le groupe d'E. Chason sur lequel une partie de nos travaux s'appuie, se déroule en solution dans un solvant contenant les cations métalliques à déposer. Comme en électrolyse, un courant continu est appliqué à la surface d'un substrat permettant la réduction de l'espèce métallique en solution à sa surface. Les vitesses de dépôts atteintes sont de plusieurs dizaines de nanomètres par seconde et **les énergies des espèces déposées sont faibles**. De plus, il est très facile d'inverser le processus de dépôt et donc de suivre l'évolution des propriétés du film en cours

de gravure. Cette technique est facile à mettre en œuvre et peu coûteuse, en outre, l'énergie déposée n'est pas ajustable, et seul des éléments métalliques peuvent être déposés.

1.1.2 Naissance d'un flux d'atomes, condensation et nucléation-croissance

Dans cette section, nous allons suivre le parcours d'un atome depuis la cible qu'il compose jusqu'à son incorporation dans le film mince créé. Nous verrons quels sont les différents stades de l'agencement de l'assemblée d'atomes déposés, de la nucléation de petits îlots à la croissance de films minces d'épaisseur de l'ordre du μm .

a) Génération d'un flux d'atomes à l'aide d'un plasma

Repartons de la description de la technique de dépôt par pulvérisation magnétron faite précédemment. Dans une enceinte avec un vide résiduel d'environ 10^{-6} Pa, un plasma est généré près de la cible constituée du matériau à pulvériser. De manière à entretenir ce plasma, un gaz d'Ar, utilisé pour sa neutralité chimique, à basse pression (0,1 – 1 Pa), est introduit dans l'enceinte, et une différence de potentiel est appliquée entre la cible polarisée négativement (**cathode**) et une **anode** (qui dans certains cas peut être le substrat lui-même). Sans entrer dans les détails de la caractéristique courant-tension d'un plasma, précisons seulement que celle-ci est composée de huit zones, et que lors de dépôts par pulvérisation, nous nous plaçons dans la **zone de décharge lumineuse**, où la couleur violette du plasma est observable à l'œil nu, et où la tension est de l'ordre de quelques centaines de volts et le courant est d'environ 0,5 A. Le plasma, en raison de la différence de mobilité entre électrons et ions, acquiert un potentiel positif, appelé « potentiel plasma » d'environ 10 V [Gudmundsson, 2001 ; Stranak, 2011]. En appliquant un champ magnétique, créé par des aimants permanents ou des bobines électromagnétiques, il est possible de confiner le plasma près de la cible, et surtout d'augmenter le « temps de vol » des électrons à l'intérieur du plasma, et donc la probabilité d'ionisation des atomes du gaz, grâce à la force de Lorentz, qui implique une trajectoire hélicoïdale des électrons autour des lignes de champs. Un schéma de principe est présenté en figure 1.1.1.

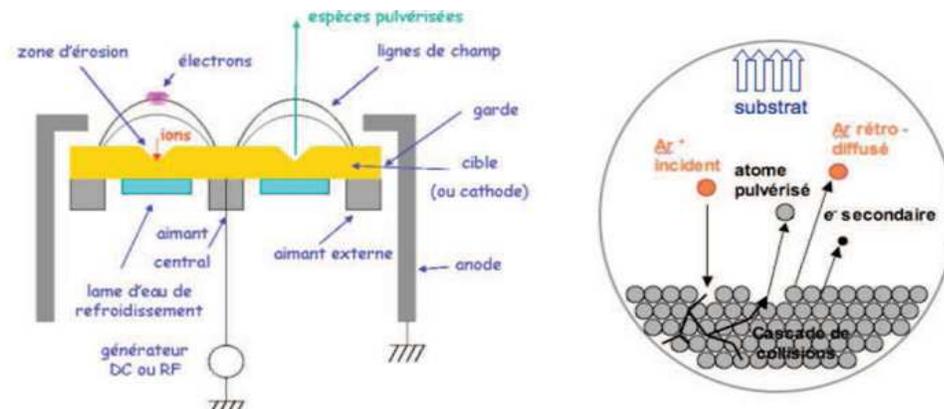


Figure 1.1.1 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique magnétron.

Notons que ce mécanisme implique un taux d'ionisation maximal du gaz lorsque la vitesse des électrons est maximale, c'est-à-dire que les champs électriques et magnétiques sont orthogonaux. Ce maximum transparaît au niveau des cibles où des zones d'érosion profondes sont visibles à la verticale de ce domaine. En moyenne, le taux d'ionisation du gaz est d'environ 10 % [Ljungcrantz, 1993].

Revenons sur ce phénomène d'érosion. En effet, les ions Ar du plasma sont maintenant accélérés par la différence de potentiel appliquée vers la cible, entre 300 V et 800 V, et viennent bombarder cette dernière,

à l'origine du phénomène de la pulvérisation. Ce phénomène a été mis en évidence par Grove en 1853, et c'est en 1902 que Goldstein a montré que celui-ci était dû au bombardement par les ions positifs issus du plasma. Comme présenté figure 1.1.2, pour les énergies mises en jeu lors de dépôts par pulvérisation, le choc d'un ion Ar^+ incident dans les premières couches de surface de la cible peut être traité dans l'approximation des collisions binaires, par collision directe en **régime de cascade linéaire** [Sigmund, 1969]. Le choc induit un transfert d'énergie aux atomes en proche surface, qui, dans ce régime, ont assez d'énergie pour à leur tour entraîner d'autres collisions, et ainsi provoquer une cascade de collisions. Au gré des collisions, des atomes peuvent être éjectés en dehors de la cible si, en se plaçant dans le **modèle planaire de la pulvérisation**, leur énergie est supérieure à une valeur E_0 , correspondant à la barrière de surface, et leur quantité de mouvement selon la normale à la surface est supérieure à $\sqrt{2ME_0}$, où M est la masse des atomes de la cible. Au cours du processus, une émission d'électrons secondaires se produit, permettant d'entretenir la décharge plasma. Ainsi, il est possible de définir un taux de pulvérisation qui correspond au nombre moyen d'atomes pulvérisés par ion incident et qui, dans le cas de la pulvérisation magnétron, est de l'ordre de l'unité.

D'après Sigmund *et al.* et Thompson *et al.* [Thompson, 2002], la distribution angulaire des atomes pulvérisés s'éloigne peu d'une loi en cosinus. En revanche, la distribution en énergie est complexe et l'approche analytique repose sur beaucoup d'approximations. Néanmoins, le **code de calcul SRIM** [Ziegler, 1985] permet de déterminer la distribution en énergie et en angle des atomes pulvérisés, ainsi que des Ar rétrodiffusés issus de la cible. Ce code à l'avantage de ne nécessiter qu'une faible puissance de calcul, tout en utilisant un très grand nombre d'ions incidents ($> 10^7$ ici), permettant d'avoir une excellente statistique. Cette simulation prend en compte les différents termes d'interaction ion-matière, dans l'approximation des collisions binaires.

b) Transport d'un flux d'atomes dans un gaz : cas du bâti « PUMA »

Un des objectifs de ce travail de thèse est de comprendre le lien entre l'énergie déposée par le flux incident à la surface du film et ses propriétés (contraintes, phases formées, résistivité...). Deux approches peuvent être employées pour connaître la distribution en énergie et en angle des espèces parvenant à la surface du substrat :

- une approche expérimentale nécessitant l'acquisition d'un **analyseur en énergie à temps de vol** qui, positionné en lieu et place du substrat, permettrait de connaître les distributions en énergie et en angle des ions et des atomes venant impacter le substrat. Malheureusement, l'acquisition d'une telle sonde électrostatique à grilles multiples n'a été possible qu'en fin de thèse ;
- une approche par simulation numérique, à partir de logiciels utilisant des codes de calcul **de type Monte-Carlo**, permettant de calculer les distributions en angle et en énergie du flux naissant et son transport à travers le gaz contenu dans l'enceinte jusqu'au substrat.

En évaporation thermique en régime de flux moléculaire, l'absence de collisions au cours du transport entraîne que les distributions en énergie et en angle du flux naissant sont les mêmes que celles au niveau du substrat. En revanche, en pulvérisation cathodique magnétron, les pressions de travail utilisées étant de l'ordre de 0,1 – 1 Pa, il se produit en moyenne plusieurs collisions entre la cible et le substrat, et les atomes perdent ainsi une grande partie de leur énergie cinétique au cours du transport, c'est le phénomène dit de « thermalisation ». Ces collisions vont entraîner une modification de la distribution en énergie et en angle du flux naissant, dépendante de la géométrie du bâti. Le nombre de ces collisions est fonction du libre parcours moyen (qui dépend principalement de la pression dans l'enceinte) et de la distance cible-substrat [Meyer,

1981]. L'impact exact du transport sur les distributions en angle et en énergie des atomes pulvérisés peut être obtenu à l'aide du **code de calcul SIMTRA** [Van Aeken, 2008]. Cette simulation est basée sur une distribution de libre parcours des particules émises, et la collision élastique est traitée dans le cadre de la théorie de la diffusion en considérant un potentiel de Coulomb écranté. Le code a été adapté par Mahieu *et al.*, dans le cadre d'une collaboration avec le groupe de D. Depla (Université de Gand, Belgique), pour inclure précisément les caractéristiques géométriques de notre bâti de dépôt « PUMA ». Elle utilise en entrée les distributions en angle et en énergie obtenues à l'aide du code SRIM et, en faisant les hypothèses suivantes :

- les particules pulvérisées et les Ar rétrodiffusés sont des atomes neutres dans leur état fondamental ;
- les collisions sont uniquement subies avec les atomes d'Ar ($P_{Ar} \gg P_{flux}$) ;
- la distribution de vitesse du gaz d'Ar, considéré en équilibre thermique à 300 K, suit une loi de Maxwell.

Le code permet d'obtenir la distribution en énergie des particules déposées au niveau du substrat [Mahieu, 2008]. Un exemple de distribution en énergie à deux pressions différentes (0,75 et 0,12 Pa) est donné figure 1.1.2 dans le cas de la pulvérisation du Ta par des ions Ar (250 eV). La « thermalisation » évoquée plus haut est mise en évidence par le déplacement, lorsque la pression de dépôt augmente, vers les basses énergies de l'ensemble de la distribution des atomes déposés. Connaissant l'énergie des atomes pulvérisés (Ta) et celle des rétrodiffusés (Ar), une fois arrivés au niveau du substrat (SRIM + SIMTRA), l'énergie moyenne déposée par atome de Ta peut être calculée en utilisant l'équation 1.1.1:

$$\overline{\varepsilon_{dep}} = \overline{\varepsilon_{pul}^{Ta}} + y \overline{\varepsilon_{ret}^{Ar}} \quad (1.1.1)$$

Avec, $\overline{\varepsilon_{pul}^{Ta}}$: l'énergie moyenne de la distribution en énergie des atomes de Ta ;

$\overline{\varepsilon_{ret}^{Ar}}$: l'énergie moyenne de la distribution en énergie des Ar rétrodiffusés ;

y : la fraction d'espèces rétrodiffusées par rapport au nombre d'atomes pulvérisés.

Par exemple, pour une pression de 0,12 Pa, les valeurs numériques obtenues sont :

$\overline{\varepsilon_{pul}^{Ta}} = 30,2 \text{ eV}$, $\overline{\varepsilon_{ret}^{Ar}} = 49,2 \text{ eV}$ et $y = 0,68$; Ainsi l'énergie moyenne déposée par atome est $\overline{\varepsilon_{dep}} = 63,7 \text{ eV}$.

Notons que la distribution statistique en énergie des espèces atteignant le substrat est très large, ainsi quelques espèces très énergétiques, au-delà de 100 eV, auront une énergie supérieure à l'énergie seuil de déplacement (énergie nécessaire pour créer des défauts types interstitiels plus lacunes en volume) et seront à l'origine de contraintes de compression. Même si la description en énergie moyenne des distributions n'est pas totalement satisfaisante, elle permet néanmoins de quantifier comparativement les énergies déposées. Enfin, l'application d'une tension de polarisation au niveau du substrat se traduit également par une énergie accrue, puisque cette tension a pour effet d'accélérer les espèces ionisées (Ar) du plasma vers le substrat. On considère ici que le rapport du nombre d'espèces Ar ionisées au nombre d'atomes de Ta déposés, φ , est de l'ordre de 10 %. Ainsi, l'augmentation de l'énergie moyenne déposée est non négligeable, puisqu'elle atteint $\sim 20 \text{ eV}$ à la tension de polarisation maximale applicable dans notre bâti (-200 V), et peut être calculée à l'aide de l'équation 1.1.2.

$$\overline{\varepsilon_{dep}} = \overline{\varepsilon^{Ta}} + y \overline{\varepsilon_{ret}^{Ar}} + \varphi e (V_s - V_p) \quad (1.1.2)$$

Avec, e : la charge élémentaire de l'électron ;

V_s : la tension de polarisation appliquée au substrat (de 0 à -200 V) ;

V_p : le potentiel plasma ($\sim 10 \text{ V}$) ;

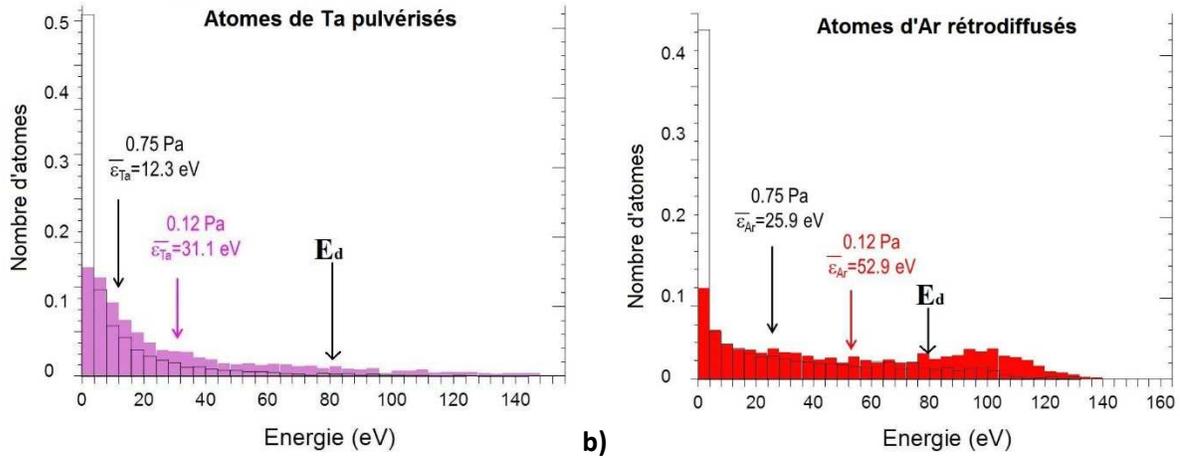


Figure 1.1.2 : Distribution en énergie d'atomes de : **a)** Ta ; **b)** Ar rétrodiffusés, arrivant sur le substrat pour deux pressions de travail de 0,12 Pa (couleur) et 0,75 Pa (transparent). E_d correspond à l'énergie seuil de déplacement des atomes de Ta.

A travers cet exemple, l'énergie moyenne déposée peut être contrôlée dans notre bâti jusqu'à environ 100 eV.at^{-1} (cf. Fig. 1.1.3).

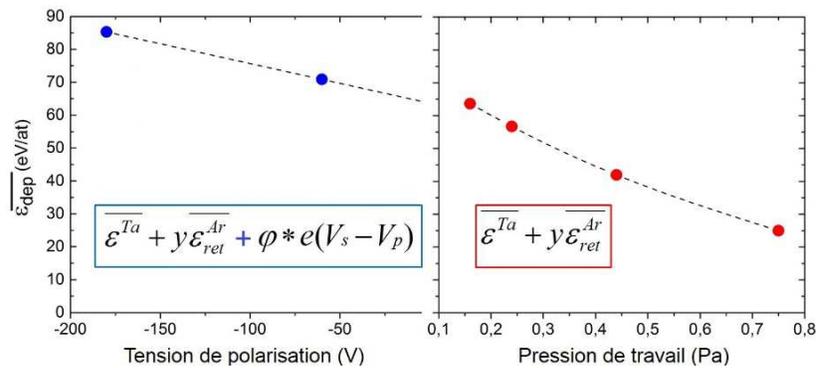


Figure 1.1.3 : Energie moyenne déposée par atome de Ta en fonction de la pression et, à 0,1 Pa, de la tension de polarisation.

c) Condensation du flux sur un substrat

Une surface à l'équilibre, en considérant que celle-ci n'est pas recouverte par des impuretés, possède un flux égal d'atomes qui se détachent, on parle de **désorption**, et d'atomes qui s'attachent, on parle d'**adsorption**. Ce flux dépend de la hauteur de la barrière d'énergie à franchir pour s'extirper de la surface et de la fréquence à laquelle les adatoms essaient de franchir la barrière. Un schéma de ce processus est proposé figure 1.1.4a. Nous pouvons voir qu'en plus d'être adsorbés ou désorbés, les adatoms peuvent diffuser sur la surface entre différents sites d'adsorption selon un processus de marche au hasard. Pour ces derniers, une surface, considérée ici idéalement plate à l'échelle atomique (cf. Fig. 1.1.4b), n'est autre qu'une ondulation d'énergie potentielle, où les adatoms peuvent sauter d'un puits de potentiel à un autre.

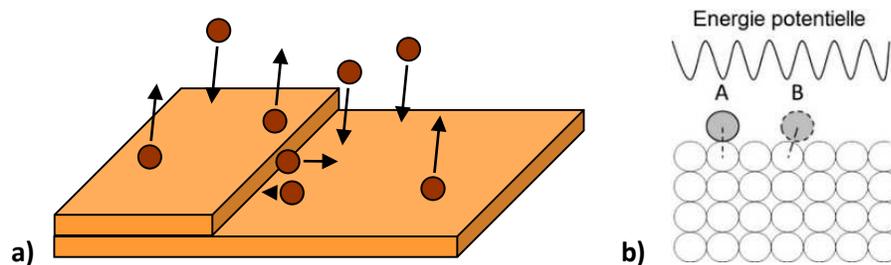


Figure 1.1.4 : Descriptions schématiques **a)** D'une surface à l'équilibre thermodynamique ; **b)** De l'énergie potentielle en surface (la position A est une position stable).

Lors de dépôts PVD, la surface est loin de l'équilibre thermodynamique à cause du flux d'atomes qui y parvient, caractérisé à l'aide des calculs SRIM + SIMTRA. Cet état hors équilibre, décrit sur la figure 1.1.5a, implique de nouveaux processus en surface. Par exemple, dans le cas d'un dépôt d'argent ($0,1 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$, 25°C , substrat neutre (*i.e.* verre, substrat de Si oxydé nativement, sous-couche de Si_3N_4) le rapport de la pression de vapeur du flux incident sur la pression de vapeur saturante est de 10^{38} !

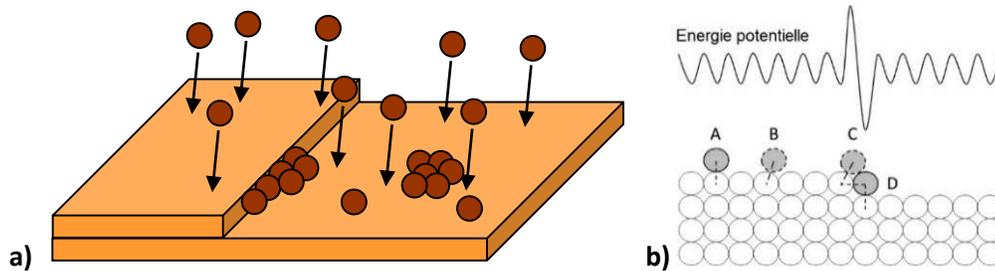


Figure 1.1.5 : Descriptions schématiques a) D'une surface soumise à un flux d'atomes ; b) De l'énergie potentielle en surface avec une marche (les positions A et D sont des positions stables).

Cet état hors équilibre engendre une **sursaturation d'adatoms**. Cette sursaturation implique la formation d'agrégats d'atomes sur la surface à cause d'une probabilité bien plus grande d'adsorption que de désorption à la surface, conduisant par la suite à la croissance du film. Sur la figure 1.1.5a, nous pouvons voir que la nucléation d'agrégats d'atomes semble être favorisée en bord de marche. Ce phénomène est dû à une plus grande coordination, comparativement à une position au milieu de la surface. Le schéma de la figure 1.1.5b montre comment le nombre de coordination impacte l'énergie potentielle vue par l'atome. Ce même phénomène peut se produire sur un site lacunaire, ou plus généralement sur des sites de défauts, entraînant une nucléation préférentielle sur les sites de défauts.

Lorsque l'énergie moyenne déposée par atome est de l'ordre de $0,1 - 1 \text{ eV}$ différents mécanismes sont activés à la condensation du flux tel que ceux décrits figure 1.1.6a. En arrivant, les adatoms interagissent avec la surface perdant ainsi leur énergie cinétique, très faible dans le cas de l'évaporation, et leur quantité de mouvement, puis s'adsorbent de manière à minimiser leur énergie potentielle. Comme nous venons de le voir, cette adsorption peut se faire préférentiellement sur des sites en bord de marche, ou sur des défauts de surface. Notons qu'un adatome en surface peut être considéré comme un site préférentiel d'attachement car, localement, l'énergie potentielle vue par le second adatome sera plus faible, et une fois que les deux adatoms seront liés, ceux-ci se déplaceront plus difficilement sur la surface [Zhang, 1997], autrement dit, la mobilité d'un dimère est quasi-nulle. Nous voyons apparaître ici un paramètre clé de la nucléation croissance qui est la diffusion des adatoms en surface. En effet, pour rejoindre un site de nucléation préférentiel, encore faut-il qu'après s'être lié à un endroit quelconque de la surface, l'adatome puisse encore s'y déplacer. Et dans le cas de dépôts par évaporation thermique, à 25°C , cette diffusion est très limitée. Il n'empêche, suivant l'espèce atomique considérée et la température du substrat, des diffusions se produisent et impliquent différents modes de croissance que nous détaillerons dans la section suivante. Un paramètre phénoménologique, sans dimension, la **température homologue T_h** , définie comme le rapport de la température de dépôt sur la température de fusion d'un matériau, **permet de rendre compte de la capacité des adatoms à diffuser en surface**. Dans des conditions de faible diffusion de surface ($T_h \leq 0,1$), les adatoms ne peuvent pas descendre des terrasses, ceux-ci sont alors piégés sur une terrasse, ce qui peut limiter la croissance couche par couche et introduire une certaine rugosité. Ce phénomène est plus souvent décrit comme la difficulté à franchir la barrière d'énergie liée au franchissement d'une marche atomique, ou effet Ehrlich-Schwoebel [Ehrlich, 1966 ; Schwobel, 1966].

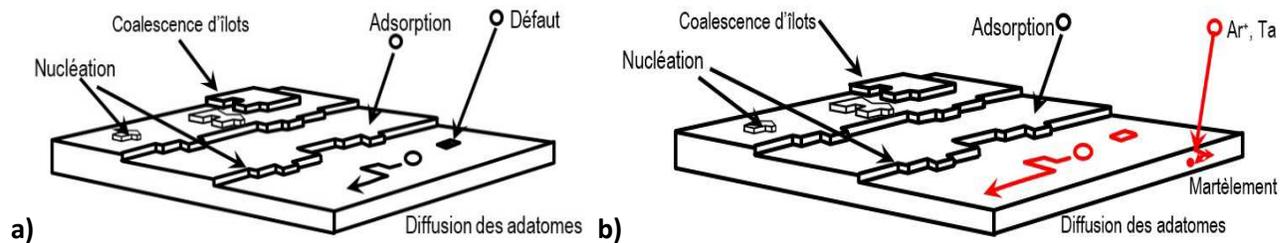


Figure 1.1.6 : Descriptions schématiques des mécanismes activés en surface pour une énergie moyenne déposée par atome **a)** 0,1 – 1 eV ; **b)** D'une dizaine d'eV (pulvérisation).

Les deux processus supplémentaires sont **l'incorporation d'atomes** directement sous la surface du film par transfert d'énergie lors des chocs entre les atomes incidents du flux et la surface, appelé martèlement atomique ou « **atomic peening** » et décrit par d'Heurle [D'Heurle, 1970], ainsi que **l'augmentation de la diffusivité de surface** due au bombardement par des espèces de faible énergie [Ditchfield, 1999]. Notons que Wu *et al.* [Wu, 1996] ont montré qu'une diffusion à grande distance pouvait être induite par un gradient de densité d'adatoms, de puits de surfaces, d'état de contrainte ou de courbure de surface.

d) Nucléation-coalescence de films minces

Nous avons vu quels sont les mécanismes possibles d'évolution d'un atome arrivant à la surface (adsorption, désorption, diffusion, piégeage en bord de marche, sur un défaut de surface, avec un autre atome, incorporation balistique dans le film). Voyons maintenant comment ces atomes individuels contribuent de façon collective à la croissance du film mince. Nous ne considérerons ici que les modes de croissance liés au dépôt d'un flux continu d'atomes et excluons le cas des films amorphes.

Nous allons commencer par décrire les différents **processus de la nucléation-coalescence dans un cas simple**, les interactions avec le substrat, la structure cristallographique des îlots et les limitations cinétiques n'étant pas considérées dans un premier temps.

Lors de dépôts par PVD, la forte sursaturation de la surface implique la **stabilité d'agrégats d'atomes**, ou îlots, le plus souvent dès qu'un dimère est formé [Zhang, 1997], ou qu'un atome est piégé sur un site de nucléation préférentiel. Par la suite, un atome arrivant en surface peut, soit venir s'attacher sur un îlot préexistant, soit être piégé sur un site de nucléation et former un autre îlot. Le nombre d'îlots formés, avant que tout autre atome arrivant en surface soit, dans tous les cas, rattaché à un îlot, correspond au **taux de nucléation**. Plus le flux d'atomes arrivant à la surface est élevé, plus la concentration d'atomes « libres » en surface est grande, et donc la probabilité de former des dimères très peu mobiles augmente (*i.e.* le taux de nucléation augmente). En outre, plus la température homologue est élevée, plus la possibilité de franchir la barrière d'énergie de diffusion de surface pour un adatome est grande et ainsi plus la probabilité de rencontrer un îlot augmente, ce qui implique finalement une diminution du taux de nucléation [Lewis, 1978].

Nous voyons donc que nous pouvons **contrôler le taux de nucléation** par un contrôle :

- du **flux incident** (vitesse de dépôt) ;
- de la **diffusivité de surface**. Les facteurs influençant cette dernière étant :
 - la **température homologue**, son augmentation va faire décroître le taux de nucléation et entraîner la formation de plus gros îlots et nous allons le voir de plus gros grains ;
 - le **taux d'impuretés** du gaz résiduel et/ou du substrat, son augmentation entraînera de nouveaux sites de nucléations disponibles et donc de plus petit îlots ;

- lors de dépôts par pulvérisation, **l'énergie apportée peut produire des défauts en surface et en faible profondeur**, conduisant à une importante augmentation du taux de nucléation [Durand, 2000].

Dans le cas où le **taux de couverture** est suffisamment élevé pour que tout nouvel adatome arrive soit directement sur un îlot, soit diffuse en bord d'îlot, plus aucun nouvel îlot n'est alors créé. La zone de capture des adatoms par un îlot peut être décrite et informatisée grâce à la construction de Voronoï [Frost, 1987]. Dans ce cas, les îlots peuvent avoir des tailles différentes, et là encore, la physique statistique implique qu'un îlot à l'équilibre est entouré d'un « gaz » à 2D d'adatoms et qu'un flux égal d'atomes se détachent et s'attachent à l'îlot. En outre, **un îlot plus petit à une plus forte probabilité de détachement d'atomes en surface, car leur énergie de liaison est liée à la courbure de la surface**, elle-même inversement proportionnelle à la taille de l'îlot, et donc la densité du gaz d'adatoms l'entourant est plus élevée. Il en résulte un gradient de potentiel chimique à la surface du film entraînant « l'aspiration » des petits îlots au profit des gros, et donc l'augmentation, en moyenne, de la taille des îlots [Chakraverty, 1967 ; Thompson, 1988 ; Zinke-Allmann, 1999]. Ce phénomène est sensiblement similaire au mûrissement d'Ostwald à l'œuvre en cours de recuits et distinct de la taille critique nécessaire à la formation d'un îlot stable qui est de l'ordre d'un dimère dans notre cas.

Dans le même temps, certains îlots de taille sensiblement identique commencent à se toucher. Au moment où un chemin continu peut être parcouru à la surface du film, on parle de percolation. L'intégralité du processus de « collage » des îlots jusqu'à formation d'un film continu correspond au stade de **coalescence**. Au cours de la coalescence, les îlots adjacents vont se déformer élastiquement et former un **joint de grain** le long de leur zone de contact, et les films obtenus sont donc polycristallins. La force motrice de ce phénomène est la réduction de l'énergie de surface de l'îlot, remplacée par une somme d'énergie d'interface et d'énergie élastique, néanmoins plus faible [Nix, 1999 ; Thompson, 2000]. Ce processus implique la diffusion, majoritairement le long de la surface, d'atomes vers l'intérieur du joint de grain, de manière à réduire le gradient de potentiel chimique dû à la sous-densité des joints de grains. Durant la coalescence, le taux de couverture de la surface diminue, entraînant, dans certaines conditions, une nucléation secondaire d'îlots [Pashley, 1964].

Néanmoins, la nucléation-coalescence de films minces ne respecte pas toujours la description simple que nous venons de faire. Pour une meilleure description, il est nécessaire de considérer **les interactions du film avec le substrat**. Cette dépendance va impliquer **trois grands types de nucléation-coalescence** en fonction de la somme de l'énergie d'interface, γ_i , et de l'énergie de surface du film, γ_f , en comparaison l'énergie de surface du substrat, γ_s ; c'est le **critère de Bauer**.

- si $\gamma_i + \gamma_f > \gamma_s$, la minimisation de l'énergie de surface du film et de contact film/substrat impose une **croissance en îlot**, aussi appelée croissance **Volmer-Weber** ou **3D** (cf. Fig. 1.1.7a). C'est le cas décrit précédemment ;
- si $\gamma_i + \gamma_f < \gamma_s$, le film va complètement mouiller le substrat et la **croissance** va alors se faire **couche par couche**. On parle aussi de croissance en mode **Frank-van der Merwe** ou **2D** (cf. Fig. 1.1.7b) ;
- enfin, lorsque $\gamma_i + \gamma_f \sim \gamma_s$ un cas intermédiaire existe, où une monocouche va venir recouvrir entièrement le film (le mouiller), avant que des îlots ne se développent à sa surface : c'est le mode **Stranski-Krastanov** (cf. Fig. 1.1.7c).

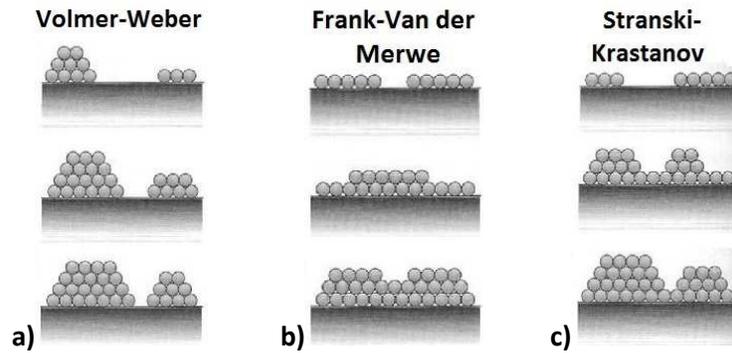


Figure 1.1.7 : Descriptions schématiques des trois modes de nucléation, **a)** Volmer-Weber ; **b)** Franck-van der Merwe ; **c)** Stranski-Krastanov.

Ces modes de croissance peuvent être fortement perturbés s'il y a une forte **réactivité chimique entre le film et le substrat**. Cette réactivité entraîne des diffusions-migrations d'atomes du film vers l'intérieur du substrat (ou inversement), pouvant conduire à des restructurations du film et/ou de la surface du substrat. Ces processus se déroulant simultanément avec la croissance continue du film rendent difficile la caractérisation de la croissance de ce genre de systèmes. Pour autant, une étude approfondie de la caractérisation d'une telle croissance est proposée pour le système Pd/Si dans le chapitre II.

Une autre étape vers la réalité physique de la nucléation-coalescence nécessite de prendre en compte la **structure cristallographique du film et du substrat**. Si le substrat est monocristallin ou polycristallin, sans impuretés à sa surface, et qu'il existe une relation de pseudo-morphisme entre les mailles cristallines du substrat et du film pour une orientation cristallographique donnée, la minimisation de l'énergie d'interface forcera le film à croître en **épitaxie** suivant le mode Franck-Van der Merwe (ou Stranski-Krastanov). Sur un substrat polycristallin ou sur une sous-couche polycristalline, il y aura épitaxie grain à grain. A noter que l'épitaxie peut impliquer de fortes déformations élastiques dans le film à l'origine de contraintes pouvant aller jusqu'à plus d'une dizaine de Giga Pascals (GPa) [Müller, 1998, 2000a ; Muller, 2004].

Reprenons le cas de la **croissance sur un substrat neutre** (*i.e.* sans épitaxie) en tenant compte maintenant de la **structure cristallographique** qui se développe lorsque les îlots sont assez gros. Deux phénomènes supplémentaires adviennent. La discussion suivante fait l'hypothèse, pour plus de clarté, qu'à chaque étape l'équilibre thermodynamique est atteint. Premièrement, les îlots, encore indépendants les uns des autres, vont développer des surfaces, et dans les premiers instants, l'orientation de ces surfaces est aléatoire. L'énergie d'une surface peut être vue très simplement par un modèle des liaisons coupées, ce qui revient en quelque sorte à la nucléation préférentielle en bord de marche, c'est-à-dire que plus un atome a de voisins dans le plan plus il minimise son énergie de surface. Les plans de surface qui seront les plus stables seront donc ceux qui ont leurs atomes de surface avec le plus de liaisons dans le plan, c'est-à-dire le plus de voisins, ce sont donc les plans les plus denses. Pour un cristal de type cubique à faces centrées, les plans denses sont les plans (111), pour un cristal cubique centré, ce sont les plans (110). Il en résulte des **îlots facettés** dont la forme d'équilibre est décrite par la **construction de Wulff** [Wulff, 1901], la **nucléation préférentielle d'îlots** avec les plans denses orientés suivant la direction de croissance, et la **réorientation cristallographique** possible lors du grossissement des îlots [Ohring, 1992]. Deuxièmement, lors de la coalescence, les îlots peuvent chercher à minimiser leur énergie d'interface par une accommodation de leur structure cristallographique par **rotation de grains** [González-González, 2013].

Un dernier paramètre est à prendre en compte pour représenter ce qui se passe pendant les processus de nucléation-coalescence. Ce paramètre est une **limitation cinétique** des phénomènes de croissance décrits précédemment. En effet, la croissance par pulvérisation est un processus hors-équilibre, et

pour atteindre l'équilibre thermodynamique, une série de processus (diffusion de surface, restructuration, diffusion dans les joints de grains) nécessite d'être enclenchée. Or, leur activation requière que les atomes du film franchissent diverses barrières d'énergies. Lors de dépôts par PVD à 25 °C, l'énergie des atomes est parfois insuffisante et donc tous ces processus ne sont pas activés, ce qui peut par exemple limiter une croissance d'îlots, impacter fortement la microstructure (taille des grains, espaces entre grains, présence de porosités, morphologie de la surface...) et donc les propriétés du film.

e) Croissance de films minces et microstructure associée

Voyons plus précisément les **liens entre l'activation des mécanismes de diffusion, l'énergie déposée, et la microstructure des films minces.**

Les **diagrammes de zones** sont un bon moyen de représenter la microstructure obtenue en fonction de la température homologue et de l'énergie déposée (*i.e.* pression, tension de polarisation). Avant de discuter ces diagrammes, précisons que le **taux d'impureté** ne sera pas considéré, mais qu'il peut être vu comme une diminution de la diffusivité, toutes les autres conditions étant fixées, et donc artificiellement à un **décalage vers les hautes valeurs de températures homologues des transitions entre zones.**

La **croissance d'un film mince monocristallin** peut être vue par quatre processus (*cf.* Fig. 1.1.8), dont l'activation dépend de la capacité des adatoms à migrer librement sur une surface plate et à « sauter » de terrasses en terrasses.

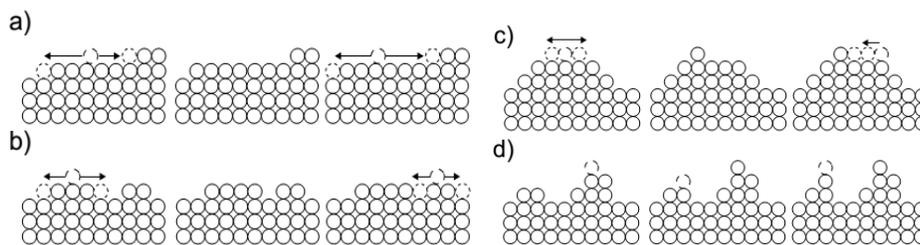


Figure 1.1.8 : Description schématique des quatre types de croissance.

- s'il n'y a **aucune limitation cinétique** (T_h très élevée), la croissance peut se faire par **avancée de marches** (*cf.* Fig. 1.1.8a) « stepflow » si la distance entre deux marches est inférieure à la distance entre deux îlots ou **couche par couche** (*cf.* Fig. 1.1.8b) si la distance entre dimères est la plus faible. Une faible barrière d'énergie en bord de marche favorise aussi ce mode ;
- si **l'énergie des adatoms** est suffisante pour que ceux-ci **diffusent en surface**, mais ne puissent pas changer de terrasses (en général la barrière Ehrlich-Schwoebel est asymétrique), alors la croissance se fera sous forme de **nucléation continue de petits monticules** (*cf.* Fig. 1.1.8c) sur les monticules précédemment déposés. Il va sans dire que ce mode produit des films rugueux, d'autant plus que le film est épais ;
- si **l'énergie est trop faible pour qu'il y ait diffusion**, l'adatome reste coincé dans le puits de potentiel dans lequel il atterrit de façon aléatoire, entraînant une croissance fortement colonnaire (*cf.* Fig. 1.1.8d), impliquant une forte rugosité, le flux, distribué en angle ne parvenant pas dans certaines régions du film à cause d'effets d'**ombrage**. On parle de dépôt en régime balistique.

La **croissance d'un film polycristallin** implique en plus des diffusions à la surface du grain vues précédemment, des diffusions de volume inter-grains. En 1977, **Thornton** [Thornton, 1977] propose un **diagramme de structure de zones** (*cf.* Fig. 1.1.9b) déduit de façon empirique, pour des dépôts par **pulvérisation cathodique magnétron** sur substrats neutres ou métalliques de films de 25 – 250 μm , en tenant

compte de la température homologue et de la pression d'argon dans l'enceinte (proportionnelle à l'énergie déposée).

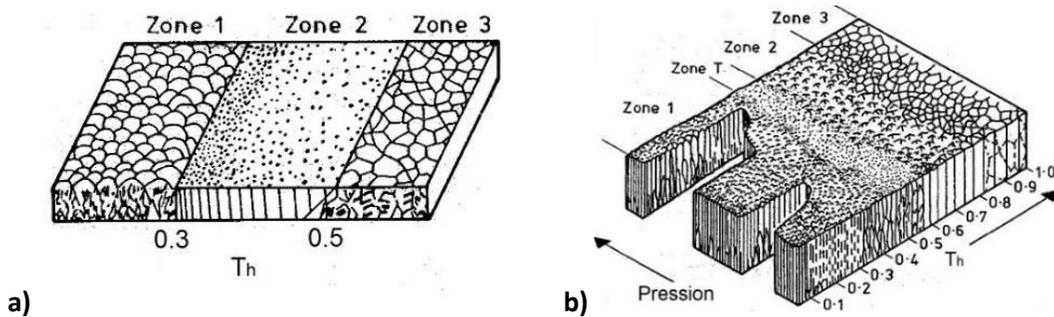


Figure 1.1.9 : Diagrammes de structure de zones de : **a)** Movchan et Demchishin [Movchan, 1969] ; **b)** Thornton (modifié depuis [Thornton, 1977]).

Ce diagramme fait suite à la classification proposée par **Movchan** et Demchishin [Movchan, 1969] (cf. Fig. 1.1.9a) et discutée par Sander pour des films déposés en évaporation thermique où trois zones étaient délimitées en tenant compte seulement de la température homologue. Grâce à de récents travaux [Thornton, 1986 ; Kelly, 1998 ; Petrov, 2003 ; Mahieu, 2008], une description plus fine de ces diagrammes incluant les effets d'ombrage, la recristallisation, la croissance de grains ainsi que les différents paramètres influençant l'énergie déposée (pression, potentiel flottant) a été proposée.

- **$T_h < 0,3$: (Zone Ia)** Ni les diffusions de surface ni celles de volume ne sont activées, entraînant un fort taux de nucléation et un mode de croissance où les adatoms restent piégés là où ils arrivent ; Les films sont, à très basse température amorphes et poreux. **(Zone Ib)** Si la température homologue augmente légèrement (soit par une augmentation de température soit par un dépôt d'énergie (*i.e.* basse pression), la structure sera constituée de colonnes étroites avec une forte densité de dislocations, avec des surfaces en forme de coupole, et séparées par des joints de grains sous-denses. Les effets d'ombrage dominant et le film est toujours amorphe. **(Zone Ic)** Si la température homologue augmente encore (énergie déposée de l'ordre de l'eV) la diffusion de surface est activée, la nucléation d'îlots cristallins est possible et les films sont un peu moins poreux et les surfaces deviennent facettées. Ces facettes sont dues à un flux d'atomes des surfaces de forte mobilité atomique vers les surfaces de faible mobilité atomique. La vitesse de croissance des surfaces sera donc différente suivant la surface exposée au flux, et ainsi les surfaces denses (*i.e.* de faible mobilité atomique) vont croître plus vite que les autres et impliquer une morphologie en facettes [Huang, 1998] ;
- **zone T ($0,3 < T_h < 0,5$) :** Les diffusions de surface et intra-grains sont activées. Les films obtenus seront denses et lisses, avec des joints de grains denses. Les grains ayant les plans denses perpendiculaires à la direction de croissance vont croître plus vite que les autres [Kakati, 1973 ; Roberts, 1986 ; Wong, 1986]. Une microstructure avec des colonnes larges en forme de « V » apparaît. En revanche, les joints de grains ne sont toujours pas mobiles ;

Pour une température donnée de la zone T, l'effet de l'énergie déposée est le suivant :

- à faible énergie déposée (haute pression), le bombardement ionique équivaut à une petite augmentation de T_h et donc les grains deviennent sensiblement plus gros, les surfaces plus lisses et les joints de grains plus denses ;

- pour des énergies de plusieurs dizaines d'eV, des défauts sont créés en surface. Il en résulte un taux de nucléation plus élevé et donc des grains plus petits, voire de la nucléation continue sur les couches déjà formées, parfois même avec des orientations différentes ;
 - pour des énergies de quelques centaines d'eV, une microstructure de nanograins uniformes est obtenue.
- **0,5 < T_h < 0,8** : (**Zone II**) Les diffusions de volume permettent la mobilité des joints de grains et ainsi une croissance continue de la taille latérale des grains, avec les plans denses perpendiculaires à la direction de croissance [Thompson, 1990]. Les recristallisations et restructurations sont possibles avec une dissolution des îlots mal orientés au profit des îlots dont les plans denses sont perpendiculaires à la surface. Les films obtenus sont parfaitement texturés : seuls les plans denses sont parallèles à la surface, pour un dépôt en incidence normale ou quasi-normale. Les grains ont des dimensions latérales de l'ordre de 2 à 3 fois leur hauteur. Les effets de l'énergie déposée en pulvérisation deviennent de plus en plus négligeables ;
- **0,8 < T_h < 1** : (**Zone III**) Films constitués d'un empilement de gros grains de forme équiaxe. Les diffusions de surface et de volume ne sont plus limitées, les ségrégations sont activées et les impuretés sont reléguées aux surfaces ou aux joints de grains.

Récemment Anders a tenté de généraliser les diagrammes de zones en utilisant une température homologue généralisée (incluant les dépôts d'énergie) et en tenant compte des effets de pulvérisation du film à forte énergie de dépôt (gravure) [Anders, 2010]. Le diagramme (cf. Fig. 1.1.10) est très clair et propose même une discussion sur les contraintes induites dans le film en fonction de la microstructure.

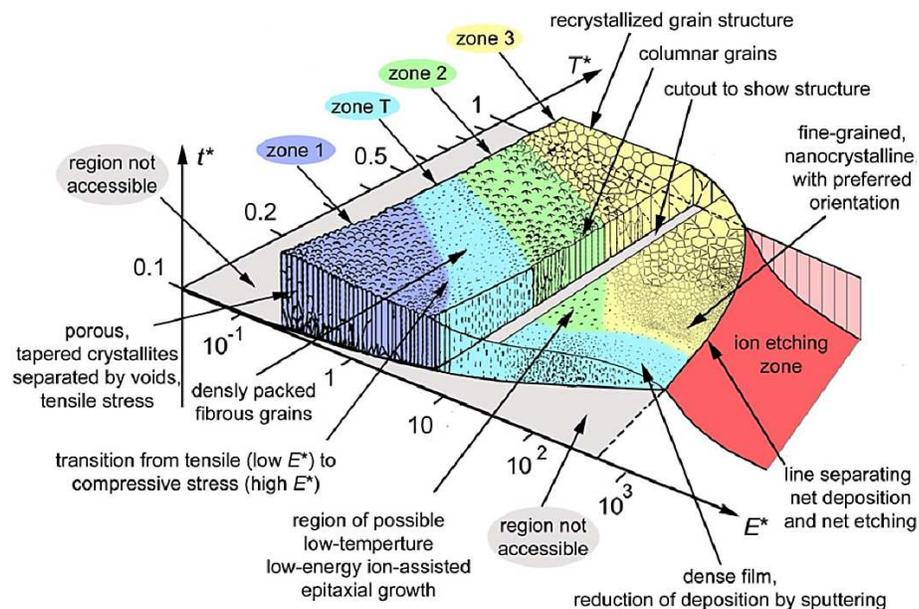


Figure 1.1.10 : Diagramme de structure de zones d'Anders [Anders, 2010].

Notons que les limites entre les différentes zones sont très dépendantes de la technique de dépôt utilisée (MBE, DCMS, HiPIMS, PLD...) et sont aussi influencées par des paramètres non considérés dans ces diagrammes, comme la vitesse de dépôt, les fréquences de pulses [Sarakinis, 2014], l'angle d'incidence du flux [Yu, 2014a]...

1.2 Outils de diagnostic *in-situ* et en temps réel permettant de sonder les mécanismes de croissance à l'échelle atomique

Pour comprendre la dynamique des mécanismes élémentaires guidant les processus de nucléation-croissance, il est nécessaire de faire des études, à l'échelle atomique, *in-situ*, et en cours de croissance. Or seuls des microscopes électroniques ou à champs proches permettent des observations à cette échelle. Malheureusement, l'environnement plasma, et les mécanismes de croissance dynamiques interdisent des mesures directes par ces deux méthodes, même si très récemment des développements techniques ont permis l'observation de la croissance en temps réel par microscopie champ proche à effet tunnel, mais loin de la résolution atomique (cf. §1.2.2b). Néanmoins, ce qui nous intéresse le plus dans cette étude, c'est de comprendre l'évolution des propriétés des films minces en fonction de leur épaisseur, et nous pouvons donc faire une moyenne dans le plan des propriétés, tout en conservant une précision à l'échelle de la monocouche dans la direction de croissance du film.

Une technique possible pour sonder les mécanismes de nucléation-croissance consiste à mesurer la résistivité électrique du film mince *in-situ* et en temps réel. Cette technique a été développée en interne et fait l'objet d'une description détaillée dans le chapitre 2. Nous allons décrire dans cette section deux mesures *in-situ* et en temps réel que nous avons utilisées pour ce travail, la mesure optique de courbure du substrat par déflexion d'un faisceau laser (technique principale), et la mesure par spectroscopie de la réflectance différentielle de surface, en collaboration avec L. Simonot. Enfin, nous décrirons brièvement ce que peuvent apporter les mesures *in-situ* et en temps réel utilisant les rayonnements X ou la microscopie champ-proche.

A noter qu'une fois les mécanismes de croissance identifiés et modélisés, il est d'intérêt majeur de confronter ces résultats à des résultats obtenus par simulation. La convergence des deux approches est la meilleure preuve que nous avons réellement compris les processus qui mènent à l'agencement de la matière.

1.2.1 Mesures optiques disponibles sur « PUMA »

a) Mesure de la contrainte par suivi de la courbure du substrat à l'aide de lasers : cas de la technique « MOSS »

En 1909, Stoney [Stoney, 1909] établit l'équation reliant la courbure d'un substrat fin aux contraintes dans le film déposé à sa surface (cf. Eq. 1.2.1) en résolvant les lois d'équilibre (force et moment) du bilame film-substrat), à partir d'observations expérimentales qui, depuis les années 1850, (Blount, De Rosse, Gore, Mills) montrent qu'un film électrodéposé sur un substrat se décollait et encaissait donc de fortes contraintes. Mills avait montré que la pression (*i.e.* la contrainte) exercée lors de ces dépôts était très grande grâce à un système avec une colonne de mercure liquide. Stoney a alors l'idée que cette contrainte est sûrement suffisante pour courber le support sur lequel le film est déposé, à condition que ce dernier soit très mince.

$$\kappa_{Stoney} \cong \frac{6 \frac{F}{w}}{M_{Shkl} h_s^2} \quad (1.2.1)$$

Avec, κ_{Stoney} : le rayon de courbure du substrat [m^{-1}];

$\frac{F}{w}$: la force par unité de longueur dans le film [$Pa \cdot m = GPa \cdot nm = N \cdot m^{-1}$];

$M_{Shkl} = \frac{E_{hkl}}{1-\nu_{hkl}}$: le module biaxial du substrat suivant la direction hkl [Pa]. Avec E_{hkl} [Pa] et ν_{hkl} les modules d'Young et coefficient de Poisson dans la direction hkl respectivement.

h_s : l'épaisseur du substrat [m].

L'équation 1.2.1 n'est pas la formule initialement dérivée par Stoney mais provient des développements faits par Hoffmann [Hoffman, 1976] qui fait intervenir à juste titre le module biaxial et non le module d'Young. La force par unité de longueur, peut être reliée à la contrainte moyenne dans le film par l'équation 1.2.2.

$$\frac{F}{w} = \bar{\sigma}_f \times h_f \quad (1.2.2)$$

Si la contrainte n'est pas homogène dans l'épaisseur du film, cette équation s'écrit [Janssen, 2009] :

$$\frac{F}{w} = \int_0^{h_f(t)} \sigma(z, t) dz + \Delta f \quad (1.2.3)$$

Avec, $\Delta f = f_f + f_{interface} - f_s$: les variations de contrainte de surface et d'interface [N.m^{-1}] ;
 $\bar{\sigma}_f$: la contrainte moyenne dans le film [GPa] ;
 h_f : l'épaisseur du film [nm].

La variation de la force intrinsèque au cours du temps répond à l'équation suivante (en respectant les notations de la figure 1.2.1d) :

$$\frac{d\left(\frac{F(t)}{w}\right)}{dt} = \sigma_i(h_f(t), t) \frac{dh_f}{dt} + \int_0^{h_f} \frac{d\sigma_f(z, t)}{dt} dz + \frac{d(\Delta f)}{dt} \quad (1.2.4)$$

où, le premier terme représente la **contrainte instantanée** σ_i , apportée par une nouvelle couche élémentaire d'épaisseur dh_f à une épaisseur donnée $h_f(t)$. Le second terme correspond à un changement de contrainte dans les couches enterrées à une épaisseur h_f donnée, due entre autre à des phénomènes de relaxation ou autres réarrangements atomiques. Le dernier terme correspond à la variation (saut) de la contrainte de surface/interface telle que décrit par [Cammarata, 1994 ; Spaepen, 1996 ; Ibach, 1997].

Par convention, une couche en tension entraîne une contrainte positive et un rayon de courbure du substrat positif (cf. Fig. 1.2.1b), alors qu'une contrainte en compression entraînera une contrainte négative et un rayon de courbure négatif (cf. Fig. 1.2.1c).

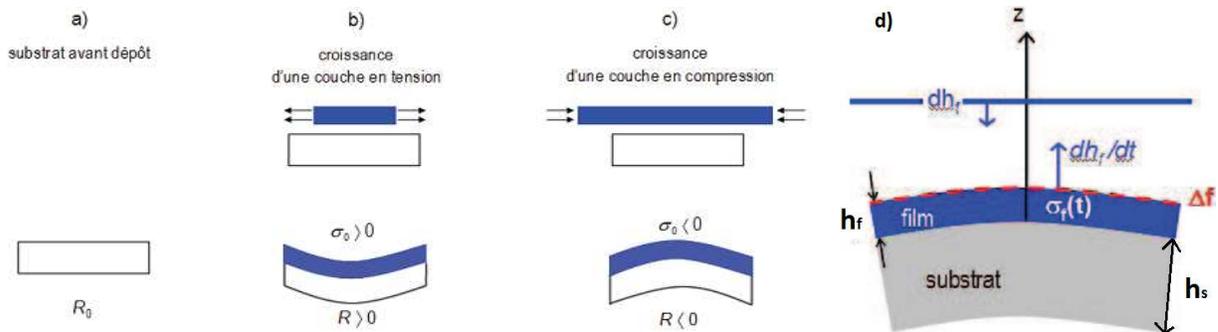


Figure 1.2.1 : Représentations schématiques : **a)** ; **b)** ; **c)** Des déformations du bilame film/substrat lors du dépôt d'une couche mince sous contraintes et conventions de signes associées ; **d)** Des contributions au changement de la contrainte.

En outre, certaines hypothèses doivent être respectées pour utiliser ces équations [Freund, 1999]:

- l'épaisseur du film et du substrat doivent être faibles devant leurs dimensions latérales ;
- le substrat est homogène et le film est isotrope ;
- il n'y a pas de contraintes hors-plan ;
- l'élasticité linéaire s'applique ;
- la déformation et la courbure restent faibles.

Ces hypothèses sont respectées dans notre étude pour laquelle les films minces déposés sont d'épaisseurs ~ 100 nm et sont déposés sur des substrats de silicium monocristallin (001) et (111) de dimensions latérales 10×10 mm et d'épaisseur ≥ 100 μm . Pour chaque échantillon, l'épaisseur du substrat est mesurée, et le module biaxial du silicium est connu, 180,3 GPa pour une orientation (001), 229 GPa pour une orientation (111) [Janssen, 2009]. De manière à remonter à la contrainte moyenne ou instantanée dans le film mince, il ne reste qu'à déterminer son épaisseur ainsi que le rayon de courbure du substrat. L'épaisseur est obtenue par mesure de réflectivité des rayons X (XRR) (cf. §B).

Pour la mesure de courbure du substrat, diverses techniques peuvent être employées [Nix, 1989]. Des méthodes utilisant des mesures par capacitance très précises (pF) couplées à un détecteur de phase au bout d'un cantilever courbé par le dépôt [Koch, 1990], de l'interférométrie optique, des mesures optiques utilisant deux faisceaux lasers [Leusink, 1992], ou encore un faisceau laser balayant la surface du substrat libre de tout mouvement [Flinn, 1987]. La technique la plus récente et permettant d'allier une facilité de mise en place sur un bâti magnétron et une excellente sensibilité de la mesure est celle de Floro *et al.* [Floro, 1996] appelée couramment MOSS (Multi beam Optical Stress Sensor). Elle consiste en un laser (658 nm, 22 mW) qui émet un faisceau traversant deux lames à faces parallèles, orthogonales l'une par rapport à l'autre, permettant de le diviser en un réseau 2D de $n \times n$ rayons lumineux parfaitement parallèles entre eux. Le choix $n = 3$ a été fait, par compromis, pour pouvoir suivre aussi bien la convergence que la divergence des faisceaux. Ceux-ci viennent frapper la surface du substrat et sont réfléchis dans une direction qui dépend de la courbure de ce dernier. La détection est faite sur une caméra CCD qui, à l'aide du logiciel kSA MOSS, permet de réaliser une acquisition en temps réel de la courbure du substrat par un calcul de variation relative de la distance séparant deux points sur la caméra au cours du temps. La figure 1.2.2 schématise cette technique une fois intégrée au bâti de dépôt magnétron « PUMA ».

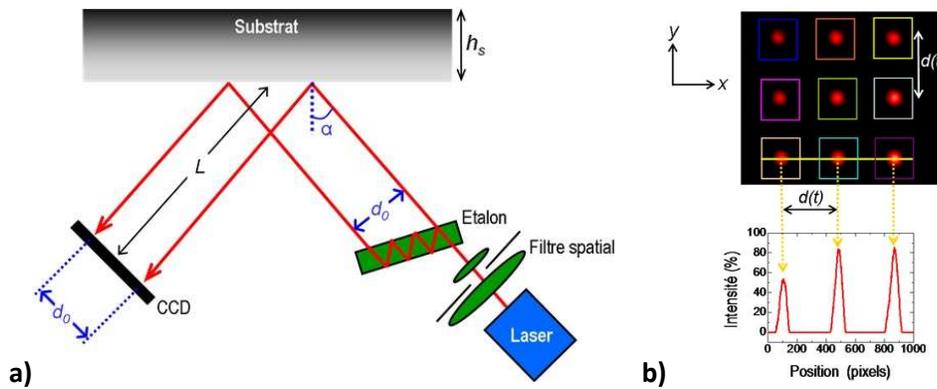


Figure 1.2.2 : a) Schéma de la technique MOSS ; b) Position des spots sur la caméra CCD.

Il est possible de démontrer, en se plaçant dans l'approximation de Gauss et en utilisant le formalisme de l'optique matricielle, en considérant le substrat comme un dioptre sphérique (hypothèse valide tant que les contraintes moyennes dans le film ne dépassent pas quelques GPa, sinon le miroir devient elliptique) l'équation 1.2.4 avec les notations de la figure 1.2.2a :

$$\Delta\kappa(t) = -\frac{\delta d(t) \cos(\alpha)}{d_0 \cdot 2L} \quad (1.2.4)$$

Dans notre bâti les faisceaux lasers sont en incidence quasi-normale et donc $\cos(\alpha) \sim 1$, et $L \sim 60$ cm.

Le fait d'avoir un réseau 3×3 permet de déterminer le rayon de courbure dans deux directions orthogonales et pour chacune d'elles avec une moyenne sur 9 distances. En moyenne macroscopique, les directions du plan (x,y) sont équivalentes, la moyenne dans les deux directions sera alors calculée. Une étude

détaillée de la sensibilité sur la mesure [Fillon, 2010a], en prenant en compte les diverses incertitudes (vibrations, définition de la CCD, mesure de l'épaisseur du film...) sur les paramètres intervenant dans l'estimation de la contrainte a permis d'estimer, en utilisant des substrats de 100 μm , des incertitudes relatives sur la force F/w et sur la contrainte de 4 et 5 %, respectivement, et un seuil de détection de 0,5 GPa pour un film de 0,22 nm (une monocouche environ) et une sensibilité de seulement 12 MPa pour un film de 10 nm. Nous sommes donc capables de relier la variation de distance des spots lasers sur la CCD à la force par unité de longueur dans le film. Une courbe typique obtenue pour une croissance 3D est présentée figure 1.2.3, où la force par unité de longueur dans le film est représentée en fonction de l'épaisseur nominale déposée, en considérant que celle-ci évolue linéairement avec le temps de dépôt (ce qui n'est pas tout à fait exact lors des premiers stades d'une croissance 3D).

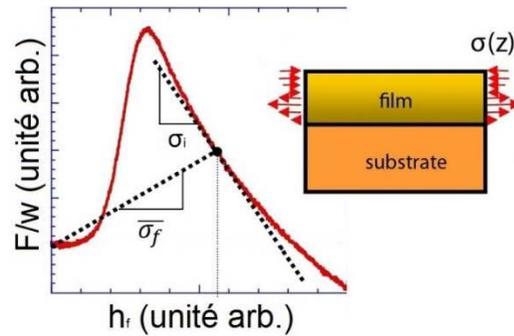


Figure 1.2.3 : Courbe typique obtenue par mesure de la force par unité de longueur dans le film en fonction de son épaisseur [Chason, 2012a].

Sur la figure 1.2.3, deux quantités importantes peuvent être obtenues à partir des courbes de force :

- la pente de la courbe reliant un point donné à l'origine correspond à la contrainte moyenne dans le film, $\overline{\sigma_f}$;
- la pente de la courbe en un point donné correspond à la contrainte instantanée, σ_i [Schull, 1996], c'est-à-dire la contrainte due à la couche en cours de formation, en considérant que les couches enterrées n'évoluent plus.

Ici, la contrainte instantanée dans le film est d'abord nulle, puis évolue en tension (pente positive) avant de basculer en compression (pente négative). En outre, aucun saut de la contrainte de surface/interface n'est visible sur cet exemple.

b) Mesure de la morphologie de surface par suivi de la réflexion spéculaire d'un faisceau de lumière incident

Les mesures optiques peuvent aussi sonder d'autres phénomènes. En effet, chaque matériau est caractérisé par ses propres indices optiques. Ces indices de réfraction complexes ($n + ik$) sont sensibles à la continuité et à la morphologie du film. En effet, à l'échelle d'une nanoparticule métallique, la réponse optique est dominée par la résonance des plasmons de surface. Ce phénomène de résonance est dû à la polarisation des nanoparticules métalliques par une onde électromagnétique. Elle provoque l'absorption d'une partie des longueurs d'onde du faisceau incident correspondante à la fréquence de résonance permettant de faire vibrer en phase les électrons de la nanoparticule, cette fréquence étant dépendante de la force qui lie les électrons délocalisés au noyau des atomes et donc à sa taille, à sa forme, à la répartition des nanoparticules en surface ainsi qu'à l'environnement vu par ces nanoparticules (par exemple le plasma d'argon). Il est donc possible d'utiliser une source de lumière polarisée puis de récupérer sur un détecteur, soit l'onde transmise, soit l'onde réfléchi de manière à obtenir des informations sur la taille, la forme, la distribution de répartition

des nanoparticules sur une surface. Lors du dépôt de films minces sur silicium monocristallin, le substrat est opaque aux longueurs d'onde qui nous intéressent, et donc l'étude du faisceau spéculairement réfléchi s'impose. En outre, une limitation existe, la fréquence de résonance plasmon du matériau doit être dans le spectre lumineux délivré par la source. Différentes techniques d'acquisition existent.

L'ellipsométrie spectroscopique est la plus utilisée et permet, lorsqu'une surface est éclairée en incidence oblique, par une lumière polarisée (*s* ou *p*) d'obtenir des informations sur l'épaisseur, la rugosité ou encore la porosité du film grâce à la polarisation elliptique de la lumière après l'interaction in-situ et en temps-réel, ou alors ex-situ, sur le film final. Un tel dispositif n'étant pas disponible, seules des mesures ex-situ ont été faites. En outre, l'évolution des indices optiques avec l'épaisseur ne sont obtenus que de manière indirecte à partir des angles Ψ et Δ caractérisant l'ellipse, et les constantes optiques du matériau massif ainsi que son épaisseur doivent être connues de manière à résoudre les équations de Fresnel permettant de remonter aux propriétés optiques. Citons les travaux d'Elofsson *et al.* [Elofsson, 2014] qui utilisent un ellipsomètre spectroscopique avec un analyseur tournant permettant une acquisition tous les 0,2 nm sur 67 longueurs d'onde, pour caractériser l'élongation d'îlots, l'épaisseur de percolation (*i.e.* l'épaisseur correspondant au premier chemin continu d'un bout à l'autre du film) et l'épaisseur de continuité (*i.e.* l'épaisseur marquant la fin du processus de coalescence) d'un film mince déposé par dépôts pulsés. Cette étude est d'autant plus intéressante que, des acquisitions, ils remontent à la fonction diélectrique du film et ainsi à la variation de sa résistivité électrique en fonction de l'épaisseur déposée, comme décrit par Patsalas [Patsalas, 2004] dans le cas de la croissance de TiN. Des mesures à mettre en regard de nos mesures directes de la résistivité électrique. Citons aussi les mesures *in-situ* conjointes d'ellipsométrie spectroscopique et de résistivité électrique « 2 pointes » ont été réalisées lors de dépôts par arc cathodique [Oates, 2004], de manière à suivre les premiers stades de croissance de films minces de TiN. Les auteurs interprètent le minimum des courbes de résistivité comme l'épaisseur de percolation, nous montrerons que celle-ci correspond à l'épaisseur de continuité des films (*cf.* Chap. 2).

La spectroscopie de réflectance différentielle de la surface (SDRS), que nous avons utilisée *in-situ*. Un des principaux intérêts de cette technique comparée à l'ellipsométrie spectroscopique, si elle est utilisée à incidence fixe avec une source lumineuse polarisée (*s* ou *p*), est qu'elle réduit la complexité des mesures et permet des mesures très rapides. Pour notre étude, nous avons utilisé une source à lampe de xénon de forte puissance (150 W), permettant ainsi de compenser la diffusion par le plasma, polarisée *s* (parallèle au plan incident pour maximiser la sensibilité) et concentrée sur la surface du substrat par des lentilles en silice, avec un angle d'incidence de 70° (proche de l'incidence de Brewster). La lumière spéculaire polarisée provenant de la surface de l'échantillon est récupérée par un spectrophotomètre QE6500 (OCEAN Optics®) dans lequel un réseau composite permet d'accéder à une gamme de longueurs d'ondes allant de 200 à 985 nm (*cf.* Fig. 1.2.4). La source et le détecteur sont placés en dehors de l'enceinte sous vide, des fibres optiques les relient au polariseur et à l'analyseur qui captent la lumière au travers de hublots en silice transparents à la lumière visible et aux UV. L'acquisition du faisceau spéculaire réfléchi se fait dans la gamme 350 – 950 nm, en dessous de 350 nm le signal optique est parasité par les émissions du plasma. Un spectre est mesuré chaque seconde et l'évolution temporelle $\frac{\Delta R(t)}{R_0} = \frac{R(t) - R_0}{R_0}$ est donnée où R est la réflectance du film au temps t et R_0 la réflectance du substrat de silicium au temps $t = 0$ [Simonot, 2010]. Des détails sur l'intégration des appareillages de mesure pour la SDRS dans le bâti « PUMA » peuvent être trouvés dans la thèse de V. Antad [Antad, 2011].

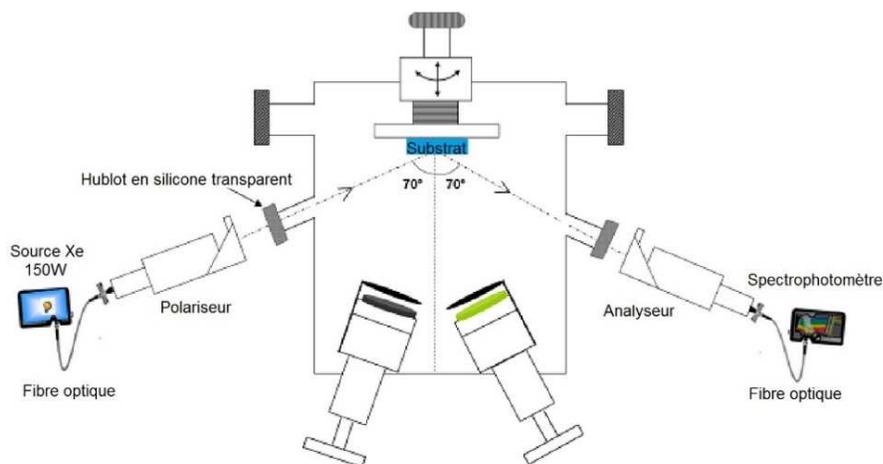


Figure 1.2.4 : Description schématique du montage SDRS intégré au bâti « PUMA ».

Nous avons utilisé cette technique dans le but principal de pouvoir comparer les épaisseurs de continuité obtenues à celles déduites des mesures MOSS ou de la résistivité électrique (*cf.* Chap. 2). Cela ne nécessite pas de modéliser la résonance plasmon par le modèle de Yamaguchi [Yamaguchi, 1974] souvent utilisé à cet effet.

Le couplage de différents diagnostics pour sonder en temps réel les phénomènes de nucléation-croissance à l'échelle atomique fait l'objet de nombreuses études actuellement. Citons en ce sens les travaux de Lazzari [Lazzari, 2012 ; Grachev, 2013] qui étudie, entre autres, la croissance de nanoparticules métalliques, et qui s'accordent avec les travaux présentés ici, en indiquant qu'un des enjeux majeurs de la recherche actuelle est le contrôle et donc la caractérisation de la croissance de nanoparticules ou de films ultraminces *in-situ* et en temps-réel. Renaud *et al.* [Renaud, 1998 ; Renaud, 2003 ; Renaud, 2009] ont aussi montré comment les techniques de diffraction et diffusion des rayons X utilisant un rayonnement Synchrotron permettent de caractériser la nucléation-croissance de films minces, et même l'intérêt de les coupler avec une technique comme la SDRS [Renaud, 2004]. Ces mesures par rayonnement X sont le sujet de la section suivante.

1.2.2 Mise en exergue d'outils de caractérisation *in-situ* des premiers stades de croissance de films minces non disponibles au laboratoire

L'utilisation d'un rayonnement dans le domaine des X durs (diffraction, absorption, diffusion) a comme principal avantage d'être faiblement absorbé par la matière et donc d'être utilisable quel que soit l'environnement de travail utilisé (ultravide, plasma, atmosphère contrôlée, gradient de température), contrairement aux techniques comme le LEED ou le RHEED, qui, pour une étude *in-situ* et en temps réel ne peuvent être utilisés qu'en environnement ultravide. Notons que très récemment, la possibilité d'utiliser ces dernières dans un environnement de pulvérisation semble se développer grâce à l'utilisation de systèmes de pompes différentiels très perfectionnés.

a) Possibilités de caractérisations à l'échelle nanométrique à l'aide d'une source de rayons X synchrotron

Disposant d'un faisceau Synchrotron, toute une série d'études peuvent être menées par diffraction, absorption ou diffusion des rayons X, à l'échelle nanométrique. Celles-ci sont résumées sur la figure 1.2.5, les configurations et détecteurs nécessaires à chacune des techniques sont représentés figure 1.2.6. Nous voyons sur la figure 1.2.5 que la diffraction des rayons X aux grands angles (à gauche) permet, dans des conditions

idéales, d'obtenir des informations sur la structure cristallographique de surface et la composition chimique en surface ou dans les premières couches enterrées, de déterminer des relations d'épitaxies et même les déformations induites dans le film et dans le substrat et donc d'en déduire la génération de dislocations. La diffusion aux petits angles (à droite) permet de déduire entre autres l'état de surface du substrat ainsi que la morphologie des nanoparticules ou la microstructure du film ultramince.

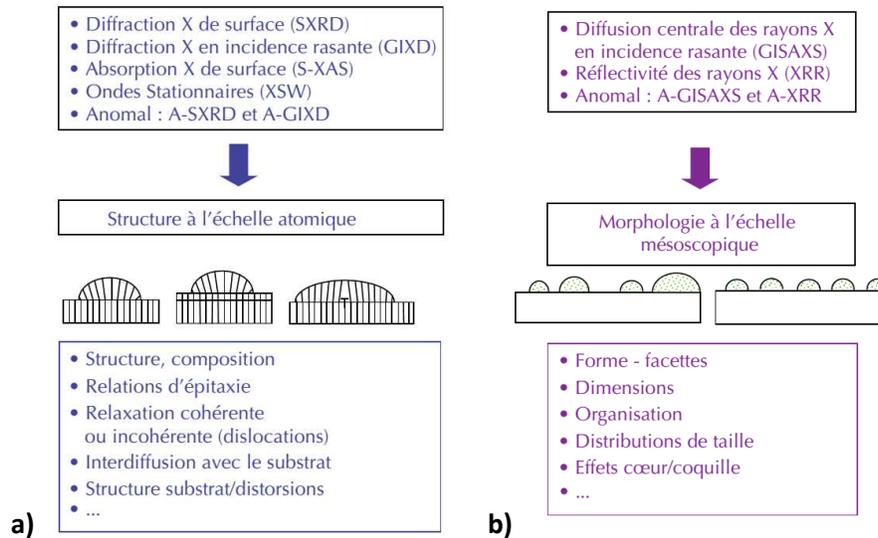


Figure 1.2.5 : Vue d'ensemble des principales techniques d'études : **a)** Structurales ; **b)** Morphologiques, des surfaces, interfaces et nanostructures effectuées à l'aide d'un rayonnement X (G. Renaud).

Chacune des techniques mentionnées figure 1.2.5 requiert des systèmes d'acquisition différents pour caractériser chaque type d'interaction entre les rayons X et la matière tels que décrits figure 1.2.6. Là où les techniques d'absorption X nécessitent un détecteur résolu en énergie, les techniques de diffraction nécessitent des détecteurs de type photomultiplicateurs. De manière à pouvoir faire une acquisition en temps réel, le détecteur doit être à 2D, ce qui évite tout balayage de la plage angulaire¹ et ainsi toute perte de statistique. Lors d'une étude de diffraction de surface, le faisceau incident monochromatique est rasant, de manière à limiter la pénétration des rayons X dans la matière.

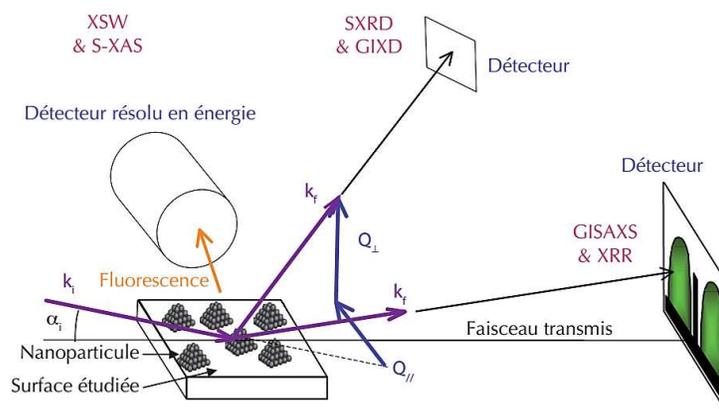


Figure 1.2.6 : Représentation schématique d'expériences destinées à l'étude structurale de surfaces, d'interfaces ou de nanostructures à l'aide d'un rayonnement X (G. Renaud).

En plus des travaux Renaud *et al.*, nous pouvons citer les travaux de de Lazzari *et al.* ou ceux de l'équipe de C. Detavernier [Dendooven, 2014] à Ghent qui étudie la fluorescence X et la diffusion centrale des

¹ Le balayage de la plage angulaire est inévitable aux grands angles pour « trouver » l'échantillon, sauf si le substrat est amorphe, ce qui est majoritairement notre cas d'étude.

rayons X en incidence rasante sur Synchrotron, *in-situ* et en cours de croissance, pour des dépôts par couches atomiques.

b) Suivi en temps réel de la croissance par microscopie à effet tunnel

La mesure de la taille des grains ainsi que la rugosité de la surface peuvent s'obtenir par des mesures en microscopie champ proche *ex-situ*. Malheureusement, la contamination des échantillons par mise à l'air complique l'observation des premiers stades de croissance pour lesquels une mesure *in-situ* en cours de croissance serait plus adéquate. En ce sens, nous souhaitons mettre en avant l'intérêt d'un microscope à effet tunnel (STM) couplé à un bâti de dépôt. L'intérêt d'un STM multi pointes est décrit en annexe C.

Les premières avancées permises par des mesures STM *in-situ* et en temps réel sur les phénomènes dynamiques liés à la croissance l'ont été lors de dépôts par électrodéposition ou au cours d'une oxydation de surface [Uosaki, 1989 ; Allongue, 2004 ; Radisic, 2006 ; Imai, 2009] et parallèlement lors de dépôts par épitaxie en régime de flux moléculaire [Orr, 1991 ; Voigtländer, 1993 ; Goldfarb, 1997]. Les résultats apportés par ces études sont tout d'abord techniques, mais concernent aussi la croissance Stranski-Krastanov du Ge/Si(001) dont certains mécanismes mis en avant lors d'une croissance en épitaxie restent valables pour notre étude. Enfin, plus récemment, Rost *et al.* ont mis en avant le rôle des joints de grains lors des premiers stades de croissance [Rost, 2003 ; Rost, 2013], et ont été pionniers dans l'imagerie champ proche en temps réel de processus dynamiques de croissance (cf. Fig. 1.2.7) [Rost, 2007].

Leurs récents travaux portent sur l'élaboration d'un STM permettant de filmer en continu la croissance de films en cours de dépôt à des fréquences d'acquisition (*i.e.* des vitesses de dépôt) plus élevées [Rost, 2005 ; Schitter, 2008 ; Rost, 2009] ce qui est pressenti pour être une nouvelle révolution en microscopie. Enfin citons leurs récentes avancées sur la microscopie à force hétérodyne qui, en quantifiant le mélange en amplitude et en phase de signaux modulés (système de modulation-démodulation ou modem...), permet d'obtenir des informations sous la surface du film [Verbiest, 2013], de quoi laisser espérer être prochainement capable d'imager en direct la croissance de la matière.

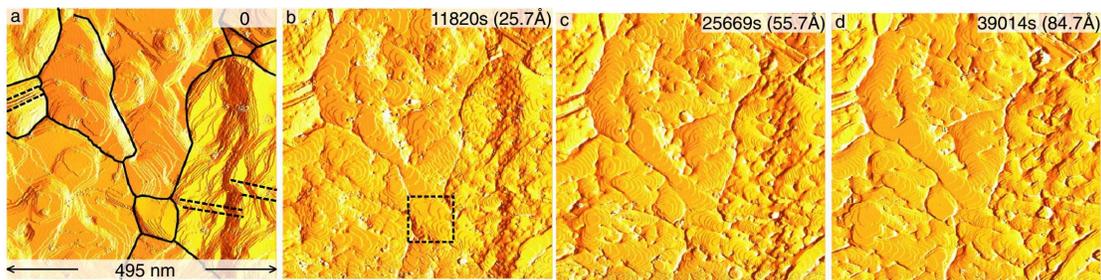


Figure 1.2.7 : Images de topographie de surface obtenues par STM et extraites d'un film pris en continu lors de la croissance d'or à 293 K.

Enfin, une partie des avancées sur la compréhension des mécanismes de contraintes à l'échelle atomistique que nous présenterons dans la partie suivante a été rendue possible par le couplage d'un STM, connecté sous ultravide à un bâti de dépôt doté d'une mesure de contrainte *in-situ*. C'est le cas des travaux de Sander *et al.* [Sander, 1996 ; Sander, 1998] portant sur la compréhension des contraintes d'épitaxie et leur interaction avec la contrainte de surface ou encore pour les travaux de Koch *et al.* [Koch, 2001 ; Koch, 2005] sur les boîtes quantiques SiGe, de croissance Stranski-Krastanov, et sur la génération des contraintes à la nucléation et à la coalescence.

1.2.3 Conclusion et perspectives expérimentales

Notre bâti de dépôt par pulvérisation cathodique « PUMA » (*cf.* §A) nous permet un **contrôle** efficace des conditions de dépôts (pression, température, énergie déposée, vitesse de dépôt...) et nous offre la possibilité d'influencer la croissance, par une action indépendante sur chacun de ces paramètres, de la nucléation-croissance (*cf.* §1.1).

Nous avons montré que les mesures *in-situ* et en temps réel MOSS et SDRS nous permettent d'obtenir respectivement les contraintes instantanées et moyennes dans le film, ainsi que de caractériser la réponse optique de nanoparticules, et sont donc adéquates pour **sonder** les mécanismes de nucléation-croissance décrits en première partie. Le détail de la technique MOSS intégrée à « PUMA » a été présenté dans la thèse d'A. Fillon [Fillon, 2010a], celui de la technique SDRS dans la thèse de V. Antad [Antad, 2011] et n'ont donc pas été repris. La mesure de la résistivité électrique *in-situ* en cours de croissance développée en interne au cours de mon travail de thèse nécessite une présentation détaillée, celle-ci fera l'objet du chapitre 2.

Néanmoins, les informations obtenues par ces outils de diagnostic *in-situ* nécessitent d'être corrélées à des caractérisations *ex-situ* pour **comprendre** les mécanismes mis en œuvre durant les premiers stades de croissance de films minces ; celles-ci sont décrites en annexe B. Il y est montré que nous sommes en mesure d'obtenir :

- Par DRX aux grands angles :
 - la phase formée, la texture et la mosaïcité ;
 - la taille des grains et les microdéformations ;
 - les contraintes, à partir d'une analyse des déformations élastiques.
- Par DRX aux petits angles :
 - l'épaisseur, la densité et la rugosité.

La composition chimique globale est obtenue par microscopie électronique à balayage, alors que l'environnement chimique local peut être obtenu par spectroscopies de perte d'énergie des électrons (EELS) sur un microscope électronique à transmission. La microscopie électronique à transmission (MET) nous permet aussi d'obtenir en vue plane la taille des îlots voir des grains lors des tous premiers stades de croissance, ainsi que de suivre des réactions activées par l'énergie déposée par le faisceau incident, alors qu'en coupe transverse elle nous permet de caractériser les interfaces.

Enfin, la microscopie à force atomique (AFM) *ex-situ*, couplée à une analyse d'image, nous donne la distribution de taille des grains dans le plan ainsi que la rugosité de surface de nos échantillons.

Nous avons exposé l'intérêt de mesures par rayonnement X *in-situ* et en temps réel pour sonder les mécanismes de nucléation-croissance. Dans cette optique, un projet permettant de coupler une mesure MOSS à une mesure (XRR) et de diffraction des rayons X (DRX) *in-situ* et en temps réel sur la ligne MPI du Synchrotron ANKA de l'Institut des Technologies de Karlsruhe (KIT), en Allemagne, a été développé en collaboration avec l'équipe de B. Kraüse. Les difficultés techniques liées à ce projet ont retardé son développement, même s'il est dorénavant opérationnel. Un projet ANR s'articulant autour de la caractérisation des premiers stades de croissance de films minces de Palladium sur Silicium, une étude venant en complément du chapitre 4, a été déposé en ce sens.

1.3 Génération de contraintes lors de la croissance de films minces

Depuis les années 1990, l'étude de la génération des contraintes dans les films minces a fait l'objet de très nombreuses études ainsi que de nombreuses revues (la plus récente étant celle de [Nix, 2014]), principalement parce que celle-ci est connue pour être à l'origine de défauts sévères comme le décollement du film mince de son substrat, la présence d'ondulations en surface ou encore son cloquage. Le développement de contraintes est un phénomène dynamique lié à la croissance et nous avons vu que nous pouvions le mettre en évidence à partir de mesures *in-situ* et en cours de croissance par la technique MOSS. Certaines revues se focalisent sur les évolutions de contrainte en lien avec un procédé de dépôt spécifique, évaporation thermique [Hoffman, 1966 ; Doerner, 1988 ; Koch, 1994], pulvérisation [Windischmann, 1992 ; Abadias, 2007 ; Janssen, 2007] ou encore électrodéposition [Budevski, 1996 ; Kolb, 2002]), d'autres s'attachent aux **sources de contraintes**, par exemple les contraintes de surface/interfaces [Ibach, 1997 ; Cammarata, 2000 ; Spaepen, 2000 ; Sander, 2003], les contraintes liées à une croissance par épitaxie [Koch, 1997 ; Sander, 1999], ou bien encore concernent le cas de films amorphes [Moske, 1989], ou d'alliages [Fillon, 2010a]. Koch [Koch, 2010] compare les contraintes obtenues en pulvérisation et en évaporation thermique et remarque qu'il existe des similitudes dans les évolutions observées, suggérant des mécanismes atomistiques intrinsèques à l'origine du développement des contraintes.

Dans cette partie, nous allons tout d'abord brièvement rappeler pourquoi un film mince est contraint. Quelles sont les différentes sources de contraintes. Puis nous décrivons l'état de l'art actuel des connaissances sur les relations entre les différents stades de croissance et les contraintes associées, principalement à partir des mesures de contraintes *in-situ* et en temps réel par la méthode de la courbure du substrat, reportées dans la littérature et mettrons en avant quelques questions scientifiques restant à résoudre.

1.3.1 Facteurs d'influence extrinsèques de la contrainte dans les films minces

a) Le substrat, l'épitaxie et les impuretés

Toute modification microstructurale lors du dépôt de films minces va générer des contraintes dans le plan du film en raison du fait qu'à l'échelle macroscopique les **dimensions latérales** du film **sont imposées** par celles du substrat. En revanche, le long de la direction normale à la surface du substrat, la contrainte est nulle en raison de la présence d'une surface libre. A l'échelle atomique, les contraintes sont liées au processus de dépôt, hors équilibre, et aux limitations cinétiques ne permettant pas aux atomes de franchir les barrières d'énergie et ainsi de rejoindre leur position d'équilibre et donc de minimiser l'énergie de déformation.

Si le substrat est cristallin, une **épitaxie sur le substrat** est possible. L'épitaxie entraîne le développement d'une **contrainte de cohérence**, σ_{coh} telle que :

$$\sigma_{coh} = M_s \times \varepsilon_m \quad (1.3.1)$$

Avec, M : le module biaxial du film [Pa] ;

ε_m : le désaccord paramétrique (*i.e.* la différence relative de distance interatomique entre les directions d'accord du film et du substrat).

Cette contrainte peut être, soit en **compression** si la distance interatomique dans le film est, à l'équilibre, supérieure à celle dans le substrat, soit en **tension** dans le cas inverse. Les contraintes mises en

jeu lors de croissance par épitaxie peuvent atteindre plusieurs GPa et leur relaxation apparaît le plus souvent par la nucléation de dislocations à l'interface [Van Der Merwe, 1963 ; Matthews, 1974]. La figure 1.3.1 représente schématiquement cette croissance dans le cas d'un dépôt de Ta- α sur une sous-couche de Mo- α , la distance interatomique dans la maille de Ta- α étant 4,8 % plus grande que dans la maille de Mo.

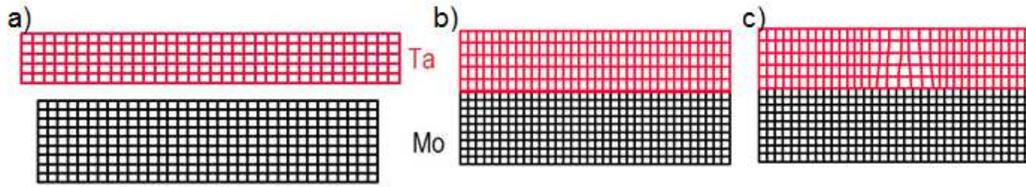


Figure 1.3.1 : Représentation schématique d'une croissance en épitaxie de Ta/Mo : **a)** Film libre ; **b)** Croissance cohérente de Ta(110)/Mo(110) ; **c)** Naissance de dislocations dans le film de Ta.

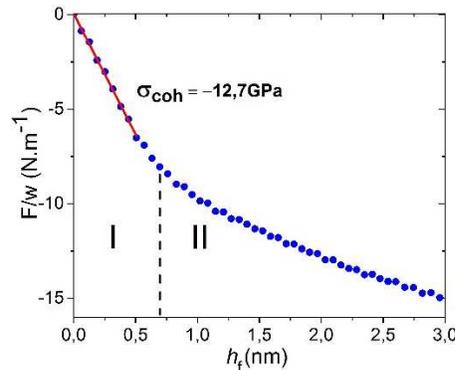


Figure 1.3.2 : Evolution de la contrainte en fonction de l'épaisseur déposée pour un film de Ta en épitaxie sur une sous-couche cristalline de Mo.

La figure 1.3.2 présente l'évolution de la contrainte en fonction de l'épaisseur pour un de nos films de Ta en épitaxie sur une sous-couche de Mo. Le stade I met en évidence une très forte contrainte de compression (cf. Fig. 1.3.1b), qui semble se relaxer dans le stade II (cf. Fig. 1.3.1c). Nous reviendrons plus en détail sur les amplitudes des contraintes associées à cette croissance par épitaxie dans le chapitre 3. La ligne en pointillée représente l'épaisseur à partir de laquelle la contrainte d'épitaxie commence à se relaxer grâce à la nucléation de dislocations.

Notons que si l'accord cristallographique nécessite la croissance du film selon une direction qui n'est pas celle des plans denses (*i.e.* d'énergie de surface plus élevée), dans la plupart des cas, l'énergie gagnée par l'épitaxie l'emporte sur l'énergie perdue par la surface et le film croît par épitaxie. C'est typiquement le cas lors de la croissance d'iridium sur saphir qui induit la croissance par épitaxie d'un film d'Ir monocristallin avec les plans (001) perpendiculaires à la direction de croissance, alors que sans épitaxie les plans denses (111) sont perpendiculaires à la direction de croissance. Précisons qu'un film mince d'iridium monocristallin orienté (001) peut servir de sous-couche à la croissance par épitaxie de films minces de carbone en maille diamant avec de très gros grains [Schreck, 2001 ; Lee, 2003 ; Verstraete, 2005 ; Nemanich, 2014].

Concernant la **présence d'impuretés** dans l'enceinte, et/ou à la surface du substrat, celle-ci va surtout entraîner une diminution de la diffusivité de surface et de volume par un piégeage aux joints de grains. La diminution de diffusivité augmente le taux de nucléation, et peut inhiber certains processus comme la croissance de grains, ce qui impactera la microstructure du film et donc le développement des contraintes. L'incorporation d'impuretés dans les joints de grains peut aussi directement entraîner une **contrainte de compression**, comme dans le cas d'atomes d'hydrogène dans un film de carbone diamant [Qi, 2009].

b) La dilatation thermique

Nous considérons ici uniquement le rôle direct de la température sur la contrainte, par l'intermédiaire de la dilatation thermique, et non son influence sur l'activation ou non de certains processus de croissance.

La **dissymétrie du puits de potentiel** caractérisant l'énergie d'un atome en fonction de la distance avec son voisin implique que lorsque la température varie, la distance d'équilibre varie, on parle de **dilatation thermique**. Le facteur de dilatation est différent pour chaque matériau, et lors du dépôt d'un film mince sur un substrat, si la température change après dépôt, le film mince et le substrat ne se dilateront (contracteront) pas de la même façon. Une **contrainte thermique** se développe dans le film, $\Delta\sigma_{th}$, dont l'expression est donnée par² :

$$-\Delta\sigma_{th} = \frac{E_f}{1-\nu_f} (\alpha_f - \alpha_s) \Delta T \quad (1.3.2)$$

Avec, E_f : le module d'Young du film [Pa] ;

ν_f : le coefficient de poisson du film ;

α_f, α_s : les coefficients de dilatation thermique du film et du substrat [K^{-1}] ;

ΔT : la variation de température [K].

L'effet de la température peut se manifester à l'arrêt du dépôt. En effet, le flux incident peut induire un échauffement et donc engendrer une contrainte thermique [Schull, 1996]. A titre d'exemple, l'amplitude de la contrainte de tension induite à l'arrêt du flux, dans le cas de la croissance d'un film d'Ag sur un substrat de Si, en considérant une baisse de température de 5°, vaut environ 11 MPa avec $E_{Ag} = 83$ GPa, $\nu_f = 0,37$, $\alpha_{Ag} = 18,9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, $\alpha_{Si} = 2,3 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

c) L'énergie déposée

Nous avons vu dans la partie croissance que **l'énergie déposée avait deux impacts principaux**. Elle apporte de l'énergie lors de la croissance du film qui, pour des particules d'énergie < 10 eV, est équivalente à une augmentation de la température homologue, et donc augmente la **mobilité atomique**. En revanche, l'énergie déposée, d'après les mécanismes décrits par d'Heurle, peut provoquer des défauts en surface, réduisant la diffusivité de surface, mais également **l'incorporation de défauts, principalement des atomes en excès** (interstitiels), sous la surface du film (cf. Fig. 1.1.6). Nous voyons que le **rôle de l'énergie déposée sur la mobilité atomique** n'est pas direct car les deux processus enclenchés sont opposés. De plus, comprendre les effets d'énergie déposée sur la mobilité atomique et la génération de contraintes requière de connaître et contrôler quantitativement l'énergie moyenne déposée par atome en cours de pulvérisation, tout en maintenant constant les autres paramètres influençant les contraintes, ce qui nécessite une étude spécifique. Une telle étude sera menée dans le cas de films de tantale (cf. Chap. 5).

En outre, **l'influence de l'énergie déposée sur l'incorporation d'atomes en excès dans le film et la contrainte compressive en résultant** peut être présentée succinctement en considérant les expériences de Pletea et al. [Pletea, 2005 ; Pletea, 2006 ; Pletea, 2009] et Fillon et al. [Fillon, 2010b], où par un contrôle de la pression et de la tension de polarisation appliquée au substrat, ces auteurs ont contrôlé l'énergie déposée à la surface du film lors de dépôts par pulvérisation magnétron sur substrats neutres (cf. Fig. 1.3.3). Lors de la croissance de cobalt, augmenter la pression permet de réduire l'énergie déposée et d'augmenter la

² Le signe "–" provient du fait qu'une dilatation plus grande du film entraîne une contrainte de compression car ses dimensions latérales sont fixées par le substrat.

contrainte stationnaire en tension. A noter qu'à 2 Pa une diminution est observée, liée à la croissance d'un film poreux. Cette même évolution qualitative se produit lors de la croissance de cuivre permettant cette fois de basculer d'un régime en compression à un régime en tension. On peut en conclure que la diminution de la pression permet l'augmentation de l'énergie déposée et semble ainsi augmenter la contrainte de compression.

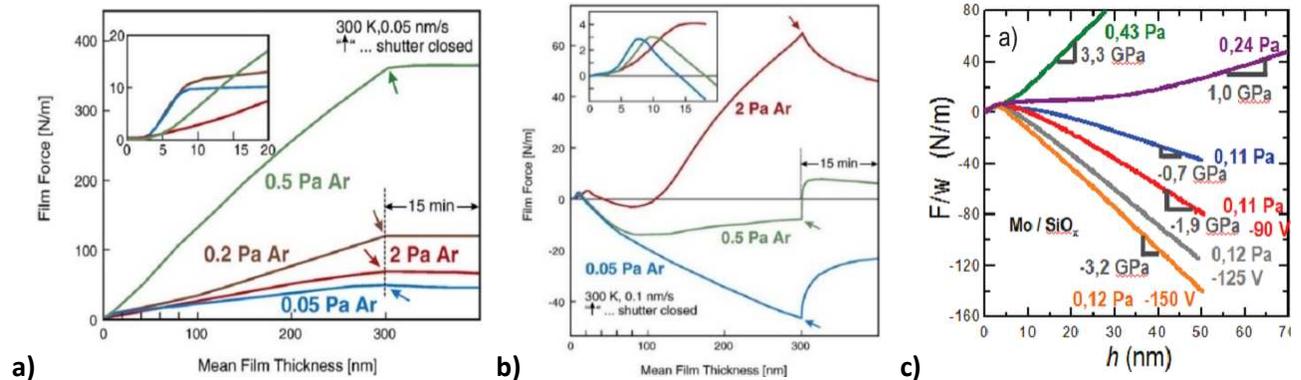


Figure 1.3.3: Evolution de la contrainte en fonction de l'épaisseur déposée à différentes pressions pour un film de ; a) Co ; b) Cu [Koch, 2010] ; c) Mo [Fillon, 2010b].

Les récents travaux de Koutsokeras *et al.* [Koutsokeras, 2012], grâce à l'étude couplée des contraintes moyennes dans le film par mesure de courbure du substrat et l'étude des contraintes dans les cristallites par DRX a permis de montrer, pour des films de ZrN pulvérisés, que lorsque la pression augmente, la contrainte due aux joints de grains passe d'environ -2 GPa à $+1$ GPa. Les travaux de Magnfält *et al.* [Magnfält, 2013a], lors du dépôt par pulvérisation de films minces de Mo, vont dans le même sens. Ils observent une évolution de la contrainte (mesurée par DRX) de tension à compression, liée à une densification des joints de grains. Ces études mettent en évidence le **rôle primordial des joints de grains** dans le développement des contraintes lorsque l'énergie déposée est suffisamment grande. Néanmoins, cet effet ayant été peu étudié, et jamais traité de manière quantitative, une étude approfondie sera faite dans le chapitre 6 expliquant le lien entre énergie déposée, microstructure, vitesse de dépôt et contrainte dans des films de Ta. Cette étude a permis d'étendre les modèles analytiques permettant de comprendre l'établissement d'un régime de contrainte stationnaire en cours de croissance grâce à un travail en collaboration avec E. Chason et K. Sarakinos.

1.3.2 Développement de contraintes lors des premiers stades de croissance

a) Contraintes liées à l'étape de nucléation

Nous avons vu précédemment qu'un film mince peut suivre deux modes de nucléation : en îlots, ou couche par couche, voyons donc les contraintes associées à chacun de ces modes.

Lors d'une **croissance 2D**, nous passons en quelques angströms d'une couche de surface faite d'atomes du substrat à une couche faite d'atomes du film. Ce changement d'espèce chimique en surface, implique une **variation de la contrainte de surface** telle que décrite par Müller et Thomas [Müller, 2000b] :

$$\frac{F}{w}(h_f) = \Delta f \left(1 - e^{-\frac{h_f}{\xi}} \right) \quad (1.3.3)$$

Avec, F/w : la variation de la force par unité de longueur, homogène à une contrainte [$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$] ;

Δf : la différence de contrainte de surface entre un plan semi-infini du film et du substrat [N.m^{-1}] ;
 h_f : l'épaisseur du film [m] ;
 ξ : une épaisseur caractéristique correspondant à la continuité du film [m].

Dans le cas d'une croissance par épitaxie, la différence d'énergie d'interface entre le substrat et le film est plutôt faible car les distances interatomiques dans les deux plans sont quasi-identiques, et la contrainte de surface est masquée par l'amplitude beaucoup plus importante de la contrainte d'épitaxie, sauf, pour une épaisseur de dépôt de l'ordre de la monocouche [Sander, 1998].

Lors d'une **croissance 3D**, l'étape de nucléation implique la formation d'îlots discontinus. Dans le cas d'îlots de forme sphérique (rayon r) la **surpression de Laplace** s'exerçant à l'intérieur de l'îlot s'exprime selon $\Delta P = 2 \frac{f}{r}$ (équation de Laplace-Young) où f est la contrainte de surface. Abermann et Koch et Mays *et al.* [Mays, 1968 ; Abermann, 1986] ont montré qu'au cours de ce stade, quel que soit le système à croissance 3D considéré, la **pression de Laplace-Young** entraîne une contraction du paramètre de maille de l'îlot par rapport à la valeur du matériau massif. En grossissant, le paramètre de maille cherche à tendre vers sa valeur d'équilibre, or, celui-ci est dorénavant imposé par l'interface avec le substrat et donc, lorsque les îlots grossissent, une contrainte de **compression** imposée par le substrat se manifeste. Cette contrainte a été modélisée pour des îlots cylindriques [Cammarata, 2000]. Il a été montré que l'amplitude de la contrainte de surface est de l'ordre de 1 N.m^{-1} (*i.e.* environ $0,6 \text{ eV.at}^{-1}$) quel que soit l'élément à croissance 3D [Sander, 2003]. Cette valeur décroît si la taille des grains augmente [Abermann, 1979 ; Cammarata, 2000].

Cette contrainte de surface joue un rôle primordial lors de l'étude de phénomènes de surface tels que les reconstructions [Ibach, 1997 ; Lazzeri, 2001 ; Sander, 2009], l'adsorption d'impuretés [Sander, 1992 ; Feibelman, 1997 ; Stepanyuk, 2000 ; Flötotto, 2014], la magnétoélasticité [Sander, 1999 ; Gutjahr-Loser, 2000 ; Sander, 2004b], ou la formation d'alliages [Thayer, 2001 ; Ozoliņš, 2002 ; Thayer, 2002].

b) Contraintes liées à l'étape de coalescence

Lors de la **coalescence d'îlots** nous avons décrit que les grains commencent par se toucher puis ceux-ci finissent par « s'agglomérer » en formant des joints de grains à leurs interfaces. Toutes les études [Hoffman, 1966 ; Nix, 1999 ; Seel, 2000 ; Freund, 2001 ; Floro, 2002 ; Rajamani, 2002 ; Seel, 2003 ; Koch, 2005] s'accordent à dire que le processus de coalescence correspond à une **fermeture du joint de grain** qui entraîne une **contrainte de tension**. En outre, la zone de contact lors de la fermeture est traitée différemment par ces auteurs :

- Hoffman modélise l'attraction entre grains par un potentiel d'interaction asymétrique dans le but de minimiser l'énergie de surface, ce qui provoque une tension ;
- Nix *et al.* traitent le joint de grain comme une fissure avec le modèle de Griffith ;
- Freund, Floro, Chason *et al.* considèrent un contact de type Hertzien ;
- Rajamani, Seel-Thompson *et al.* utilisent eux des calculs par éléments finis.

Les expériences ne permettent pas de trancher de façon unanime sur le meilleur modèle, mais le modèle de Freund et Chason permet d'obtenir une expression sans dimension (*cf.* Eq. 1.3.4) de l'amplitude de la contrainte moyenne à la coalescence, σ_{ave} , aisément utilisable pour comparer nos expériences sur différents métaux.

$$\frac{\sigma_{ave}}{M} = A_n \left(\frac{-\Delta\gamma}{ML} \right)^{c_n} \quad (1.3.4)$$

Avec, C_n : un exposant numérique dépendant de la dimensionnalité ($n = 1, 2$ ou 3) du système considéré ;
 A_n : un facteur numérique lié à C_n ;
 M : le module biaxial du film [Pa] ;
 L : la taille latérale des grains à la coalescence [m] ;
 $\Delta\gamma = \gamma_{GB} - 2\gamma_s \sim -\gamma_s$: l'énergie gagnée en troquant l'énergie des deux surfaces de grains contre l'énergie du joint de grain [eV].

A noter que l'expression d'Hoffmann peut être retrouvée avec $n = 1$ et $c_1 = 0,5$. Dans ce cas $\sigma_{ave} \sim L^{-1/2}$. Notons aussi que le modèle Freund-Chason ne tient pas compte d'une possible évolution de la forme de l'îlot lorsque le film s'épaissit, ainsi que de la structure exacte des marches au sommet du joint de grains.

Des études récentes par mesure de courbure ou de résistivité électrique *in-situ* ont montré que l'épaisseur de coalescence était impactée par la sous-couche ou la présence d'un surfactant [Fukuda, 2008 ; Flötto, 2012]. En revanche, la dépendance avec la vitesse de dépôt n'est pas claire : dans les expériences de Del Vecchio et Spaepen [Del Vecchio, 2007], augmenter la vitesse de dépôt n'a pas d'effet notable sur l'épaisseur de coalescence dans le cas de films de Cu alors qu'une légère augmentation est observée dans le cas de films d'Ag ; les simulations en Monte-Carlo cinétique de Yang *et al.* [Yang, 2010] réalisées sur des films de Cu montrent que l'épaisseur de coalescence diminue lorsque la vitesse de dépôt augmente. Lorsque la température augmente, l'épaisseur de coalescence augmente grâce à une augmentation de la mobilité atomique [Chason, 2012b]. Ces dépendances seront traitées de manière rigoureuse dans le chapitre 3 pour différentes espèces déposées dans les mêmes conditions.

c) Cristallisation-changements de phases, croissance de grains et contraintes

En 2010, Fillon *et al.* [Fillon, 2010b] ont étudié la croissance d'un film métallique réfractaire (Mo) sur α -SiO_x ou α -Si et ont montré qu'après un premier stade où le film croît en phase amorphe, une cristallisation se produit au-delà d'une épaisseur critique d'environ 2,3 nm. Cette cristallisation se manifeste par une contrainte transitoire en tension due à la différence de volume atomique entre le Mo amorphe et le Mo cubique centré. Nous montrerons au cours de ce manuscrit que la cristallisation et les changements de phases lors de la croissance de différents métaux impliquent des variations de contraintes dont le signe et l'amplitude sont à déterminer au cas par cas.

Lorsque la diffusion en volume est activée, nous avons vu qu'un processus de **croissance de grains** existait. Lors de la croissance de grains, par capillarité [Thompson, 1990], la fraction de joints de grains diminue or les joints de grains ont une densité atomique plus faible que les grains et il va donc y avoir une **densification** globale du film. Le film étant lié fixement au substrat, la densification va entraîner une contrainte en tension. L'amplitude de cette **contrainte en tension** a été estimée par Chaudhari [Chaudhari, 1972] :

$$\sigma_{gg} = \frac{E}{1-\nu} \Delta a \left(\frac{1}{D} - \frac{1}{D_0} \right) \quad (1.3.5)$$

Avec, Δa : l'excès de volume libre par unité d'aire de joints de grains, équivalent à l'espacement entre grains adjacents, de l'ordre de 0,1 – 0,2 nm ;
 D, D_0 : le diamètre instantané et initial des grains respectivement [nm].

1.3.3 Contraintes en régime stationnaire

a) Observations expérimentales

- **Contrainte stationnaire et évolution rapide post-dépôt**

La figure 1.3.4 rassemble les données obtenues par le groupe de Koch [Abermann, 1990 ; Koch, 1991 ; Pletea, 2005 ; Pletea, 2006 ; Pletea, 2009 ; Koch, 2010], montrant l'évolution de la force par unité de longueur au cours du dépôt de différents éléments métalliques, aussi bien élaborés par évaporation thermique que par pulvérisation. On constate généralement l'établissement d'un régime de **contrainte stationnaire**, indépendamment de la technique de dépôt utilisée ou de l'espèce chimique considérée. La contrainte stationnaire peut être **en tension** pour des éléments de faible mobilité (Fe, Co) **ou en compression** pour des éléments de plus forte mobilités (Al, Ag, Cu, Au). Le cas du Ni est intermédiaire avec une contrainte stationnaire quasi-nulle à 300 K. Ces similitudes sur les courbes de force, pour un élément donné, témoignent que des **mécanismes intrinsèques à la croissance** pilotent l'évolution de la contrainte, du moins dans le cadre d'une croissance 3D, caractérisée par un comportement compression-tension-compression (ou **C-T-C**) et relative aux étapes de nucléation, coalescence et croissance d'un film continu.

Une autre observation importante concerne l'évolution de la contrainte à l'arrêt du flux (cf. Fig. 1.3.4a, voir flèches) :

- si la contrainte stationnaire est en compression, une relaxation rapide se produit à l'arrêt du flux d'atomes ;
- si la contrainte stationnaire est nulle, aucune évolution rapide post-dépôt n'est observée ;
- si la contrainte stationnaire est en tension, aucune évolution rapide à l'arrêt du dépôt n'est visible.

Un lien existe donc entre l'établissement d'un régime stationnaire et une évolution de la contrainte à l'arrêt du flux incident, indépendamment de l'espèce chimique considérée. Néanmoins, les mécanismes atomistiques à l'origine de cette relaxation sont mal identifiés et font toujours débat.

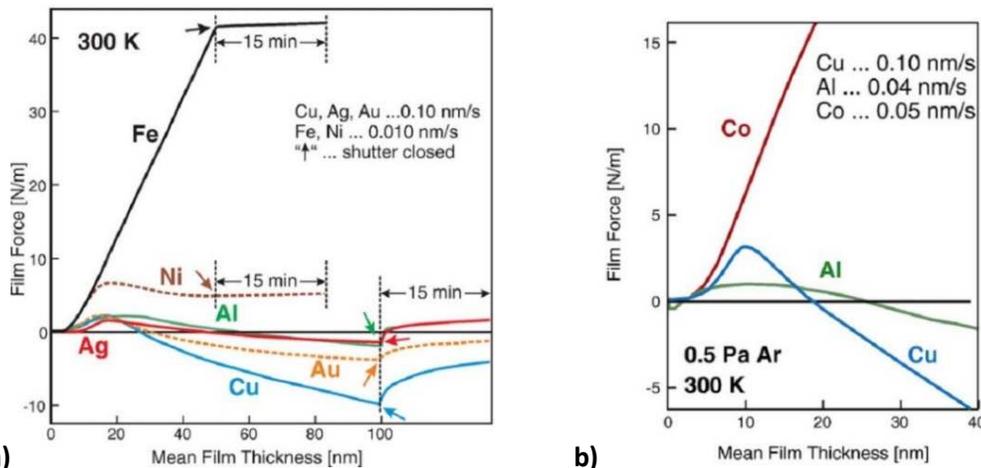


Figure 1.3.4 : Evolution de la contrainte en fonction de l'épaisseur du film pour des métaux déposés : a) Par évaporation thermique ; b) Par pulvérisation magnétron [Koch, 2010].

- **Evolution réversible des contraintes aux temps courts à l'arrêt du flux**

L'étude des contraintes à l'arrêt du flux par Shin et Chason [Shin, 2009], sur un film d'étain **électrodéposé**, est présentée figure 1.3.5a. D'après cette figure, trois constats peuvent être faits :

- un régime de contrainte stationnaire en compression entraîne une relaxation de la contrainte à l'arrêt du flux ;
- le phénomène de relaxation rapide à l'arrêt du flux est réversible à la reprise du flux avec un régime de contrainte stationnaire identique à celui avant interruption ;
- l'amplitude de la relaxation rapide est proportionnelle à l'amplitude de la contrainte moyenne dans le film avant l'arrêt du flux.

Sur la figure 1.3.5b, un film d'étain électrodéposé a subi une gravure directement après l'arrêt du flux. La violente contrainte en tension associée au début de la gravure met en évidence le rôle de la surface sur la contrainte de compression en régime stationnaire. Puis, le retour après une évolution linéaire de la contrainte moyenne dans le film à une contrainte nulle permet de démontrer que la source de la contrainte de compression en régime stationnaire est distribuée de façon équivalente dans chaque couche du film.

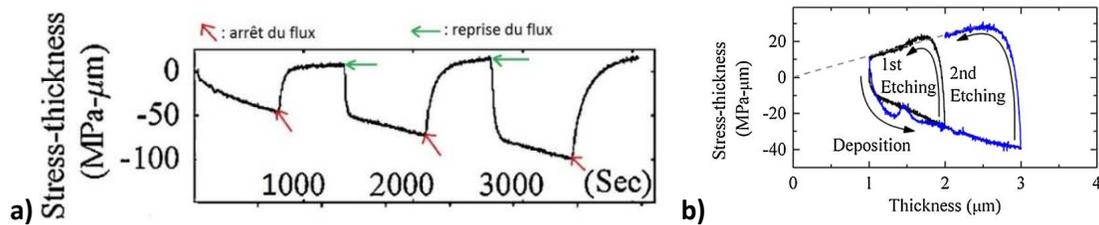


Figure 1.3.5 : Evolution de la contrainte pour un film de Sn : **a)** En fonction du temps avec 2 arrêts-reprises du flux ; **b)** En fonction de l'épaisseur en cours de dépôt et en cours de gravure [Shin, 2009].

- **Mise en évidence d'un phénomène irréversible aux temps longs à l'arrêt du flux**

Très récemment, Yu et Thompson [Yu, 2014d] ont montré qu'au phénomène de relaxation rapide à l'arrêt du flux (temps caractéristique : $\tau \sim 10^2$ s) (cf. Fig. 1.3.6a) pouvait venir s'ajouter un second phénomène, plus lent ($\tau \sim 10^4$ s) (cf. Fig. 1.3.6b), entraînant un shift en tension de la contrainte moyenne dans le film (la température étant fixe). Ces auteurs ont montré que ce phénomène était lié à un mécanisme de **croissance des grains** post-dépôt par diffusion de volume (modèle de Chaudhari), activé lorsque la température homologue est suffisamment grande. La contrainte stationnaire du film d'or ayant subi une interruption de 48 h est moins en compression que le film initial, suggérant un rôle de la densité de joints de grains dans l'établissement du régime de contrainte stationnaire.

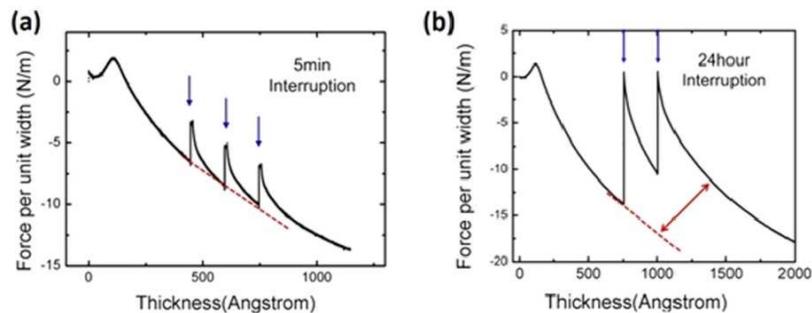


Figure 1.3.6 : Evolution de la contrainte en fonction de l'épaisseur déposée pour un film d'Au : **a)** Pour 3 arrêts-reprises successifs du flux avec un temps d'interruption de 5 minutes ; **b)** Pour 2 arrêts-reprises successifs du flux avec un temps d'interruption de 24h [Yu, 2014d].

b) Contrainte stationnaire et relaxation réversible : Discussion des modèles

Bien que le lien entre l'établissement d'un régime de contrainte stationnaire en compression et une relaxation rapide de la contrainte post-dépôt ait été fait, les mécanismes atomistiques mis en œuvre restent

sujets à controverse. Beaucoup d'auteurs se sont intéressés à cette question sans qu'aujourd'hui encore un consensus n'ait été trouvé. Pour autant, les résultats expérimentaux récents permettent de porter un regard critique sur les différents modèles proposés et de mettre en exergue deux modèles qui permettent de les expliquer.

- **La persistance de la contrainte due aux forces de Laplace**

Le **modèle d'Abermann et Koch** [Abermann, 1986] propose que la **contrainte stationnaire en compression soit seulement due à la propagation de la contrainte de compression exercée par la pression de Laplace** lors de la nucléation en îlot dans le film (cf. Fig. 1.3.7a). Lorsque le film croît en régime continu la contrainte de tension (liée à la formation des joints de grains (cf. Eq. 1.3.4) n'évolue plus, alors que la contribution de Laplace varie en $1/h_f$ [Floro, 2002]. Suivant l'amplitude de la contrainte de tension, le film peut alors basculer en compression. Ceci peut rendre compte des observations obtenues sur des films déposés par évaporation thermique montrant que seuls les éléments avec une croissance 3D développent une contrainte stationnaire en compression. La **contrainte en tension à l'arrêt du flux serait alors en partie due à un mécanisme de recristallisation par croissance de grains**. Cette interprétation est néanmoins peu probable, un tel mécanisme ne pouvant pas reproduire la réversibilité et la rapidité de l'évolution de la contrainte à l'arrêt-reprise du flux.

- **Les réarrangements de surface**

Spaepen [Spaepen, 2000] propose que des processus liés exclusivement à des réarrangements de surface permettent d'expliquer à la fois la contrainte stationnaire en compression et la relaxation à l'arrêt du flux. Il fait l'hypothèse que la **sursaturation d'adatoms** en surface, sous flux incident, favorise l'incorporation d'**atomes en excès en lisière de marches atomiques** (cf. Fig. 1.3.7b) qui entraînerait une compression. A l'arrêt du flux, la surface peut se relaxer (réarrangements par diffusion de surface), entraînant une densité de lisière plus faible et rendant la surface moins compressive. A la reprise du flux, la sursaturation serait de nouveau présente et donc l'effet réversible.

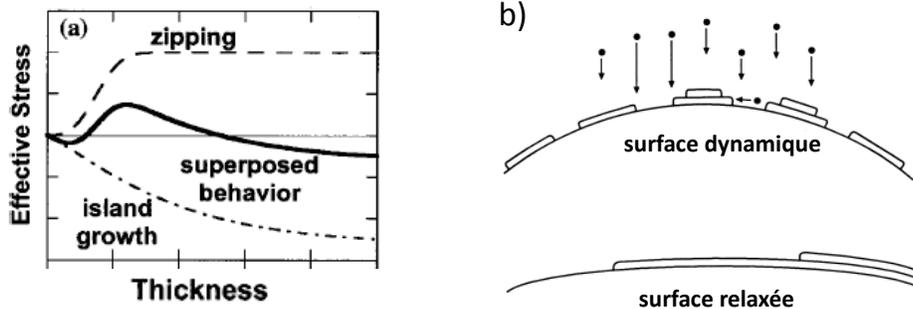


Figure 1.3.7 : a) Evolution schématique de la contrainte effective avec l'épaisseur déposée, comme étant la superposition d'une contribution en tension (« zipping ») et en compression (croissance des îlots) ; b) Représentation schématique de l'évolution de la densité de terrasses en présence ou non d'un flux d'atomes incident [Spaepen, 2000].

Ce scénario rejoint les idées avancées initialement par Thompson *et al.* [Friesen, 2002 ; Friesen, 2004] attribuant la contrainte compressive et sa relaxation à l'arrêt du flux à une **rugosité cinétique** liée à la présence de défauts de surface en excès (adatoms). A l'arrêt du flux, ces défauts de surface peuvent s'éliminer par diffusion. A noter que ces auteurs observaient des effets similaires de relaxation en présence d'îlots discontinus (stade de nucléation-coalescence). Par des simulations en dynamique moléculaire, Pao *et al.* [Pao, 2006] ont montré que ces effets de surface, s'ils existent, ne peuvent à eux seuls expliquer les amplitudes d'évolution obtenues expérimentalement. De plus, un processus se produisant exclusivement en surface ne permet pas de rendre compte de l'augmentation de l'amplitude de relaxation avec l'épaisseur déposée, comme observé dans les expériences de Shin *et al.* (cf. Fig. 1.3.5a).

- **La rotation de grains à la coalescence**

Récemment, Gonzalez-Gonzalez *et al.* [González-González, 2011 ; González-González, 2013] ont proposé à partir d'une modélisation par éléments finis que la contrainte stationnaire soit due à une compétition entre accommodation élastique par **rotation de grains** adjacents lors de la coalescence, **diffusion de surface** et **diffusion dans les joints de grains** qui engendreraient une contrainte dont l'évolution dépendrait de la dynamique entre la cinétique du flux incident et la mobilité atomique. Ce modèle retrouve correctement la contrainte en tension observée expérimentalement pour les éléments de faible mobilité atomique, à savoir que si la **mobilité atomique n'est pas suffisante** pour activer les diffusions de surface, alors la **croissance se fait par épitaxie locale** (homo-épitaxie). Ainsi, la **contrainte de tension** générée à la coalescence perdurera lors de la croissance du film mince [Hoffman, 1976 ; Nix, 1999 ; Freund, 2001 ; Seel, 2003 ; Sheldon, 2007]. Cependant, le modèle proposé par ces auteurs est relativement complexe, ce qui ne permet pas de mettre clairement en évidence des mécanismes atomistiques prépondérants. A noter que ce modèle reprend l'idée de la diffusion dans les joints de grains expliquant la réversibilité de la contrainte à l'arrêt du flux et émanant du modèle de Chason décrit dans le prochain point.

- **Le rôle des joints de grains**

Chason *et al.* [Chason, 2002 ; Floro, 2002 ; Guduru, 2003 ; Chason, 2012a] proposent un mécanisme de **diffusion d'atomes dans les joints de grains** (cf. Fig. 1.3.8), **réversible**, dû à un **gradient de potentiel chimique entre la surface et le joint de grains**. A l'arrêt du flux, le potentiel chimique en surface devient inférieur à celui des joints de grains qui se « vidangent ». Pour cela, Chason fait l'hypothèse qu'il n'y a aucun changement de morphologie de la surface. Ce mécanisme a été validé par des simulations numériques [Pao, 2007, 2009 ; Yang, 2010], et est en accord avec une augmentation de l'amplitude de relaxation à l'arrêt du flux lorsque l'épaisseur du film déposé augmente (*i.e.* la hauteur de joint de grain augmente), en supposant que la mobilité des atomes soit suffisante, ce qui est le cas de l'étain (cf. Fig.1.3.5a). En outre, son modèle requiert une valeur du coefficient de diffusion des atomes dans les joints de grains qui, pour ajuster les courbes expérimentales, semble peu réaliste [Tello, 2007]. Aucune variation significative de ce coefficient avec la température n'a pu être mise en évidence par les expériences de Thompson *et al.* [Friesen, 2004] alors que la diffusion dans les joints de grain est un processus thermiquement activé.

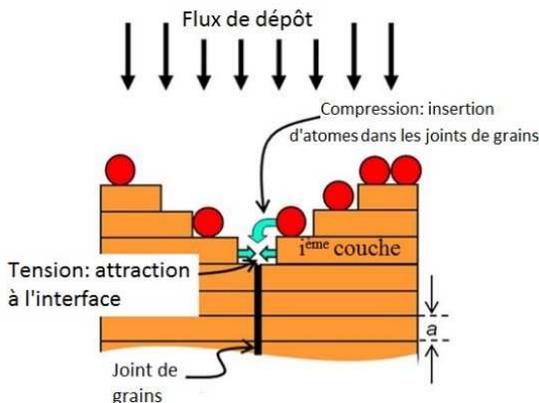


Figure 1.3.8 : Représentation schématique du processus réversible d'insertion d'atomes aux joints de grains [Chason, 2014].

Néanmoins, le modèle de Chason a été largement vérifié expérimentalement [Sheldon, 2003 ; Sheldon, 2005 ; Hearne, 2006 ; Bhandari, 2007 ; Shin, 2009 ; Flötotto, 2012 ; Chason, 2014]. Enfin, Bhandakkar *et al.* [Bhandakkar, 2010] ont développé un modèle analytique basé sur une formulation rigoureuse de l'équation intégral-différentielle de la diffusion due à une différence de potentiel chimique entre la surface et

les joints de grains, dont les valeurs numériques sont en accord avec le rôle du potentiel chimique à la surface. Nous reviendrons plus en détail sur le modèle de Chason dans le chapitre 6, en particulier sur les paramètres taille des grains (L), vitesse de dépôt (R) et mobilité de surface (D) qui entrent dans son modèle.

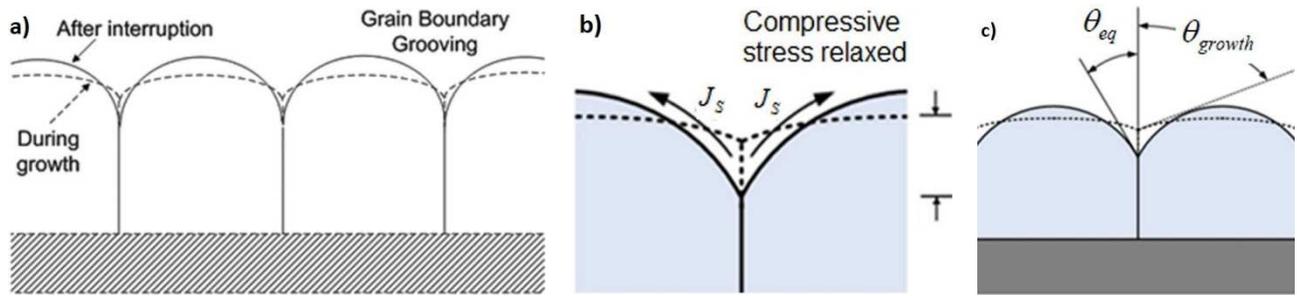


Figure 1.3.9 : Représentation schématique du changement réversible de morphologie de surface au joint de grain [Yu, 2014d].

Récemment Thompson *et al.* ont proposé de nouvelles interprétations [Yu, 2014c ; Yu, 2014d] suite à de nouvelles données obtenues sur des films de Ni et Au couplées à des analyses morphologiques de surface par AFM et MET. Ils confirment que le mécanisme de la relaxation réversible se déroule bien à la surface des joints de grains, comme le propose Chason, mais attribuent la relaxation rapide de la contrainte à l'arrêt du flux à un changement de **morphologie de surface des joints de grains** (cf. Fig. 1.3.9a-b). Les rainures entre gains adjacents, **peu profondes pendant le dépôt**, s'accroissent lorsque le flux cesse pour atteindre leur **forme d'équilibre**. Ce réarrangement se fait par transport de matière (diffusion de surface par « montée ») [Mullins, 1958]. La différence essentielle entre le modèle de Thompson et celui de Chason est que l'origine de l'état hors-équilibre du joint de grains pendant le dépôt n'est pas due à une différence de potentiel chimique mais à une limitation cinétique due à la sursaturation d'adatoms. Le paramètre pertinent dans ce modèle est l'angle du dièdre de rebroussement formé par deux grains voisins : celui-ci est plus élevé en cours de croissance (θ_{growth}) qu'à l'équilibre (θ_{eq}) (cf. Fig. 1.3.9c). Comme dans le modèle de Chason, à l'arrêt du flux les joints de grains se « vident » d'une partie de leurs atomes et la contrainte de compression se relaxe, l'effet étant réversible à la reprise du flux.

c) Influence de la cinétique de croissance et de la microstructure

- **Bilan des sources de contraintes**

Si nous résumons les différentes sources pouvant agir sur la contrainte en régime stationnaire et sa relaxation, on distingue suivant leur signe :

- **Sources de tension :**

- l'héritage de joints de grains sous-denses formés pendant la coalescence (Hoffman, Nix, Freund, Seel, Sheldon) ;
- la croissance de grains en cours de dépôt ou à l'arrêt du dépôt (Chaudhary, Thompson) ;
- une différence de coefficient de dilatation thermique entre le film et le substrat ($\alpha_f > \alpha_s$, dans le cas d'un **refroidissement** à l'arrêt du flux ou suite à un recuit) ;
- un changement (**réversible**) du profil de la topographie de surface (Thompson) ;
- une recristallisation ou un changement de phase vers une phase plus dense (Fillon).

- **Sources de compression :**

- l'incorporation (**réversible**) d'atomes en excès dans les joints de grains (Chason, Thompson) ;

- l'incorporation d'interstitiels en excès dans le film par martèlement (*i.e.* dépôt d'énergie > 10 eV) (d'Heurle, Pletea) ;
- l'incorporation d'impuretés dans les joints de grains ;
- une différence de coefficient de dilatation thermique entre le film et le substrat ($\alpha_f < \alpha_s$, dans le cas d'un **refroidissement** à l'arrêt du flux ou suite à un recuit) ;
- la rotation des joints de grains à la coalescence (Gonzalez-Gonzalez).

- **Influence de la température**

Chason [Chason, 2012b] a étudié le lien entre la contrainte stationnaire et la température, dans le cas de dépôts d'Ag par **électrodéposition** (*cf.* Fig. 1.3.10a). Il a montré que la contrainte stationnaire pouvait passer d'un régime en compression à un régime en tension lors d'une diminution de la température du substrat. Koch [Koch, 2010] a montré (*cf.* Fig. 1.3.10b) que dans le cas de la croissance de Fer lors d'un **dépôt par évaporation thermique**, la contrainte stationnaire pouvait basculer de tension à compression lors de l'augmentation de la température.

Sur la figure 1.3.10b, nous voyons que lorsque la contrainte stationnaire est en tension (300 K) il n'y a pas de relaxation rapide post-dépôt, alors que lorsque cette dernière est en compression (520 K) une relaxation est visible. Ces résultats permettent de mettre en exergue que la contrainte de **compression en régime stationnaire** est bien liée à un mécanisme de **diffusion d'atomes dans les joints de grains depuis la surface, réversible, qui n'est activé que lorsque la mobilité atomique est suffisamment élevée** (*i.e.* lorsque la température homologue est suffisamment élevée).

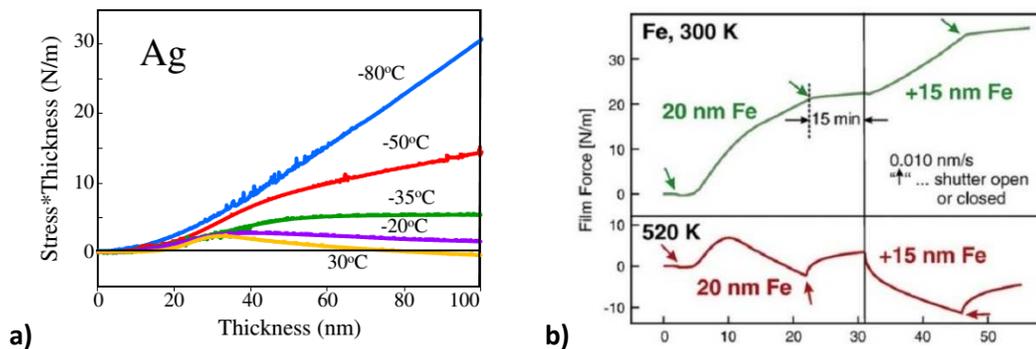


Figure 1.3.10 : Evolution de la force en fonction : **a)** De l'épaisseur pour un film d'Ag déposé à différentes températures par électrodéposition [Chason, 2012b] ; **b)** De l'épaisseur et du temps pour un film de Fe déposé à 300 K et 520 K par évaporation thermique [Koch, 2010].

- **Influence de la vitesse de dépôt**

Chason *et al.* [Chason, 2014] ont montré, dans le cas d'une croissance de films de nickel par électrodéposition dont la taille latérale des grains est fixée à 22 μm par un substrat lithographié, une transition d'un régime de contrainte stationnaire en tension à un régime de contrainte stationnaire en compression était possible en fonction de la vitesse de dépôt (*cf.* Fig. 1.3.11).

Cette transition s'opère pour une vitesse de dépôt de l'ordre de 3 – 4 $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$, supérieure aux vitesses usuelles lors de dépôts par évaporation thermique ou par pulvérisation. Il est montré qu'**augmenter la vitesse de dépôt** favorise une **contrainte stationnaire en tension**. Ceci peut se comprendre par le fait, qu'à forte vitesse de dépôt, les adatoms n'ont pas le temps de diffuser dans les joints de grains. Ces observations confirment les prédictions du modèle cinétique de Chason (*cf.* Chap. 6 pour plus de détails) et le rôle de la mobilité atomique lors du processus de diffusion vers les joints de grains.

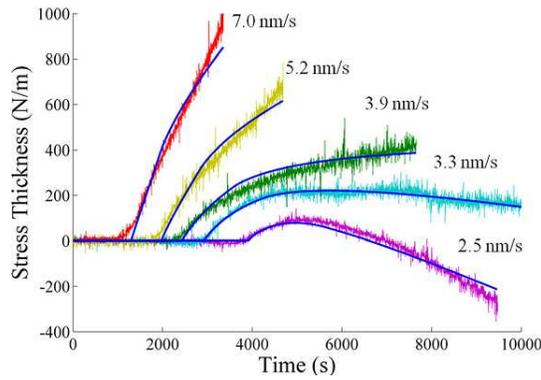


Figure 1.3.11 : Evolution de la force en fonction du temps pour des films de Ni électrodéposés à différentes vitesses [Chason, 2014].

- **Influence de la taille de grains**

La mise en évidence du **rôle de la densité de joints de grains sur la contrainte stationnaire** peut être faite par une mesure de la contrainte en fonction de la taille des grains, les autres paramètres étant maintenus constants dans la mesure du possible. Bandhari *et al.* [Bandhari, 2007] ont montré que lors de la croissance de Nickel par électrodéposition pour laquelle la taille des grains est imposée par lithographie, **l'amplitude de la contrainte stationnaire en compression** était **inversement proportionnelle à la taille des grains** (*cf.* Fig. 1.3.12a). Pour Leib *et al.* [Leib, 2009], c'est **l'amplitude de la relaxation** à l'arrêt du flux lors de la croissance de films d'Au par évaporation thermique qui varie **linéairement** avec **l'inverse de la taille de grains**, et donc de la densité de joints de grains (*cf.* Fig. 1.3.12b).

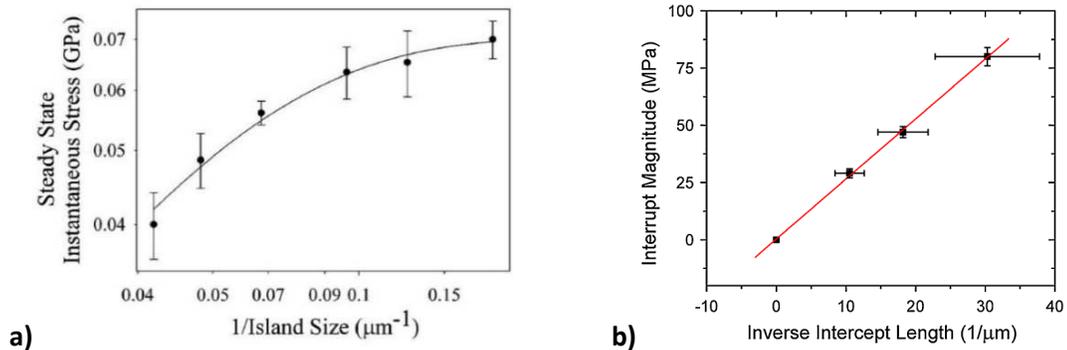


Figure 1.3.12 : Evolution de l'amplitude : **a)** (En échelle log-log) de la contrainte stationnaire de croissance [Bandhari, 2007] ; **b)** De la relaxation à l'arrêt du flux en fonction de l'inverse de la taille moyenne des grains [Leib, 2009].

Très récemment, les expériences de Yu et Thompson [Yu, 2014b] ont montré qu'un **basculement d'un régime de contrainte de croissance en compression vers un régime en tension** était possible en cours de dépôt, sans modifier aucun paramètre de dépôt et ce pour différents métaux déposés par évaporation thermique (*cf.* Fig. 1.3.13a).

Sur la figure 1.3.13a nous pouvons voir qu'un métal évaporé à 25 °C, de faible mobilité atomique (Pt), reste en tension, alors qu'un métal de forte mobilité atomique (Au) déposé dans les mêmes conditions évolue rapidement en compression. Ces résultats s'accordent bien avec le modèle de coalescence et de diffusion dans les joints de grains. En outre, pour le Pd et le Ni, métaux de mobilité atomique intermédiaire, un basculement de compression à tension est observé. Ce basculement apparaît à une épaisseur d'autant plus faible que la mobilité atomique est faible ($D_{\text{Pd}} < D_{\text{Ni}}$) ou que la température homologue est élevée (*i.e.* $D_{\text{Ni}300\text{K}} < D_{\text{Ni}473\text{K}}$), ce qui, comme nous l'avons largement discuté, revient à la même chose. Ce phénomène ne peut s'expliquer par le phénomène de diffusion dans les joints de grains, car celui-ci n'a aucune raison d'évoluer en cours de dépôt si la température est maintenue constante.

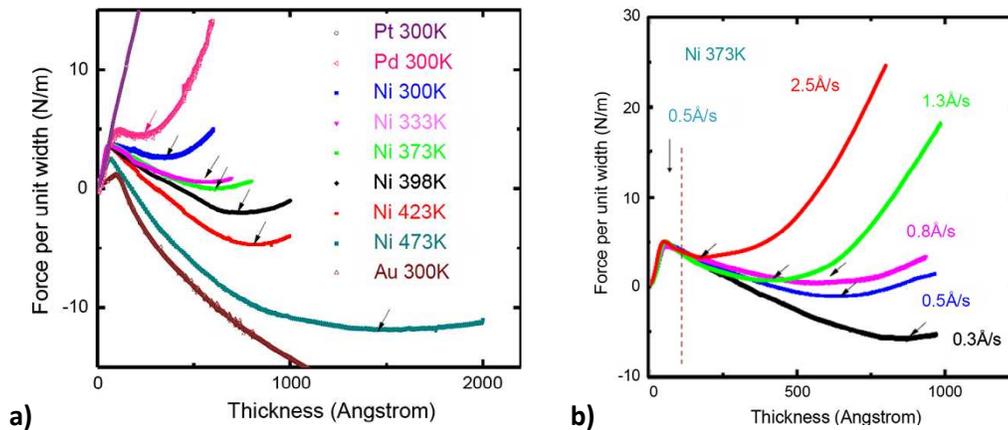


Figure 1.3.13 : Evolution de la force en fonction de l'épaisseur lors de la croissance par évaporation thermique de films de : **a)** différents métaux, et à différentes températures dans le cas du Ni ; **b)** Ni à différentes vitesses de dépôt. [Yu, 2014b].

En outre, Yu *et al.* procèdent à d'autres expériences où ils déposent quelques nanomètres d'un film de Ni à 25 °C de manière à ce que la coalescence soit identique pour une série d'échantillons. Puis, pour la suite de la croissance, ils modifient la vitesse de dépôts pour chaque échantillon et montrent ainsi que le basculement compression-tension survient à une épaisseur plus faible lorsque la vitesse de dépôt augmente (*cf.* Fig. 1.3.13b). Ces auteurs concluent alors que le basculement est lié à une **compétition** entre un phénomène **d'insertion d'atomes dans les joints de grains** (compression) et un phénomène de **croissance de grains** (tension).

1.3.4 Conclusion et perspectives générales

Après avoir été décrits, les différents stades de condensation-nucléation-coalescence-croissance ont été associés au développement de contraintes. Il a été montré que des mécanismes atomistiques sont à l'origine de développement des contraintes, indépendamment de la technique de dépôt. Ces mécanismes et leur impact sur le développement des contraintes peuvent être classifiés en considérant la **température homologue T_h** comme paramètre pertinent :

Durant la nucléation-coalescence :

- s'il y a une forte réactivité d'interface, l'évolution est à prendre au cas par cas ;
- s'il y a **épitaxie**, une contrainte **de cohérence** se développe dont l'amplitude dépend du désaccord paramétrique film/substrat et du module élastique du film, puis se relaxe au-delà d'une épaisseur critique par la génération et la propagation de dislocations d'interface ;
- si la **mobilité atomique est faible**, croissance 2D et variation brutale de la contrainte de surface sur des amplitudes de l'ordre de 1 N.m^{-1} puis, dans certains cas (Mo), une cristallisation peut se produire après quelques nanomètres de dépôt avant de tendre vers un régime de contrainte stationnaire ;
- si la **mobilité atomique est suffisante**, croissance 3D et légère contrainte de compression due à la suppression de Laplace sur les îlots puis développement d'une contrainte de tension durant la coalescence.

Durant la croissance d'un film continu, et à l'arrêt du dépôt :

- si la **mobilité atomique est faible**, la contrainte est généralement en **tension**, à cause d'une croissance colonnaire et la présence de porosité éventuelle, soit en **compression**, si **l'énergie déposée en cours de dépôt est suffisante**. Dans tous les cas, aucune relaxation à l'arrêt du dépôt n'a lieu ;

- si la **mobilité atomique est suffisante** (croissance Volmer-Weber) :
 - soit la **mobilité atomique est intermédiaire** et la diffusion d'atomes dans les joints de grains n'est pas activée et alors la contrainte sera en **tension si l'énergie déposée est faible** (évaporation) ou pourra basculer en **compression à plus forte énergie déposée** (pulvérisation). Aucune relaxation n'aura lieu à l'arrêt du dépôt ;
 - soit la **mobilité atomique est forte**, et la contrainte sera en **compression** quelle que soit l'énergie déposée grâce au phénomène de diffusion des adatoms dans les joints de grains, sauf si une **croissance de grains** par diffusion de volume a lieu et provoque le basculement de la **contrainte en tension**. Une relaxation rapide (constante de temps : $\sim 10^2$ s) se produit au niveau de la surface des joints de grains, selon le modèle proposé par Thompson ou celui de Chason, suivie éventuellement d'une évolution plus lente (constante de temps : $\sim 10^4$ s) due à la croissance des grains post-dépôt.

Nous avons montré que :

- le rôle de la **microstructure** est primordial, car les amplitudes de la contrainte de compression en régime stationnaire et de la relaxation rapide sont proportionnelles à la densité de joints de grains dans le plan ;
- lorsque que la **vitesse de croissance** est très élevée, les diffusions dans les joints de grains n'ont pas le temps de survenir et la contrainte peut basculer en tension ;
- l'augmentation de la **température** homologue dans le cas d'une croissance en îlots est équivalente à une augmentation de la mobilité atomique.

En outre, la vitesse de dépôt, la température homologue, l'énergie déposée, le substrat vont influencer l'épaisseur de coalescence et donc la microstructure des films, qui joue un rôle primordial dans le développement des contraintes.

La mesure de contraintes *in-situ* et en temps réel se révèle être un excellent outil de diagnostic de la dynamique de nucléation-croissance de films minces ; elle a été mise à profit dans le cadre de la thèse précédente (A. Fillon, 2010) [Fillon, 2010a] se rapportant à l'étude du système Mo/Si, tout comme la SDRS au cours du travail de thèse de V. Antad (2011) [Antad, 2011] sur la croissance de nanoparticules métalliques. Dans l'optique d'une meilleure compréhension des premiers stades de croissance, le couplage de plusieurs diagnostics *in-situ* et temps réel est vivement souhaitable, afin de recouvrir certaines informations mais surtout parce qu'il offre la possibilité d'études complémentaires. Ainsi, il a été proposé de développer et d'intégrer sur le bâti « PUMA » un nouvel outil de diagnostic *in-situ* en temps réel, en complément des techniques optiques existantes. Cet outil permettra de suivre l'évolution de la **résistivité électrique** d'un film mince en cours de croissance et comme nous le verrons dans les chapitres 2 et 3 de **déduire précisément les épaisseurs de percolation et/ou de changement de phase ainsi que de corroborer l'épaisseur de continuité avec celle déduite des mesures MOSS ou SDRS**. L'étude bibliographique, le développement technique, les commentaires sur la capacité d'un tel instrument à sonder les processus de nucléation-croissance aux vues de nos premiers résultats feront l'objet du **chapitre 2**. Le couplage avec des études MOSS et SDRS sera fait dans le **chapitre 3**.

Les nombreuses interdépendances entre les différentes conditions de dépôts et donc les techniques de dépôt sur l'amplitude des différentes sources de contraintes nécessitent des études comparatives menées au sein d'un seul et même bâti avec divers outils de caractérisations *in-situ*, et des études complémentaires

ex-situ permettant d'obtenir des informations essentielles telles la nature de la phase formée, la taille des grains, le champ de déformation... pour être décorrélées. Une telle étude sera présentée dans le **chapitre 3**.

Nous avons précisé que le cas d'une nucléation-croissance avec une forte réactivité à l'interface conduisait nécessairement à des études au cas par cas, souvent très complexes car plusieurs mécanismes peuvent se dérouler simultanément sur quelques nanomètres d'épaisseurs (ségrégation, mélange chimique, cristallisation). Nous allons montrer comment le couplage de diverses techniques *in-situ* permet de comprendre la dynamique d'interface et la croissance du film mince, dans le cas d'un film mince de **Palladium** déposé sur différents substrats de silicium ou de germanium, dans le **chapitre 4**.

Le cas de la croissance d'éléments de faible mobilité atomique a été un peu oublié, or les récents travaux de Fillon et Magnfält ont montré qu'une cristallisation pouvait avoir lieu dans les premiers stades de croissance du Mo, influençant fortement l'établissement d'un régime de contrainte stationnaire. En suivant cette idée, une étude a été menée sur la croissance d'un autre élément de faible mobilité atomique, le **tantale**, dont le cas se révèle être très différent de celui observé pour le molybdène ; ce sera l'objet du **chapitre 5**.

Il ressort aussi de ce bilan que certains effets comme l'amplitude de la contrainte de compression avec l'énergie déposée en fonction de la microstructure, de la vitesse de dépôt, de la température ne sont pas encore bien établis. Une étude, en collaboration avec les groupes de E. Chason et K. Sarakinos, a permis à partir d'une stratégie expérimentale astucieuse d'étendre le modèle cinétique actuel de Chason d'évolution des contraintes aux dépôts énergétiques. Cette démarche sera présentée dans le **chapitre 6**.

Chapitre 2 : Développement d'un dispositif de mesure *in-situ* et en temps réel de la résistivité électrique intégré au bâti de dépôt

L'objectif de ce chapitre est de présenter un nouvel outil de diagnostic des premiers stades de croissance développé durant ma thèse : la mesure de la résistivité électrique *in-situ*, en cours de croissance, intégrée dans le bâti « PUMA ». Le développement de cet outil a nécessité préalablement une longue étude bibliographique qui fait l'objet des deux premières parties de ce chapitre.

La première partie s'articule autour des modèles décrivant la résistivité électrique dans les films minces depuis Thomson [Thomson, 1901] jusqu'à Besnard [Besnard, 2011] et finira sur une discussion portant sur les ajustements de ces modèles à quelques résultats expérimentaux. **La seconde partie** porte sur la théorie de la mesure de la résistivité électrique et le développement d'appareillages de mesure en cours de croissance. **La troisième partie** décrit le développement technique de notre propre dispositif de mesure « 4 pointes » intégré au bâti « PUMA » qui a pu voir le jour grâce au support de l'équipe technique du laboratoire. Seront mis en avant :

- les enjeux d'intégrer dans un bâti de dépôt une nouvelle technique de mesure tout en conservant l'introduction des échantillons par un sas ;
- la difficulté de concevoir un dispositif compatible avec la rotation des échantillons, garante d'une épaisseur homogène ;
- la possibilité d'acquérir une mesure précise et en temps réel ;
- les améliorations techniques envisageables.

La **quatrième partie** illustrera succinctement les possibilités de caractérisation offertes par notre dispositif. La vision scientifique des résultats obtenus, couplée aux diagnostics *in-situ* offerts par le MOSS et la SDRS, faisant l'objet du chapitre 3.

2.1 Modélisation de la résistivité électrique dans un film mince métallique

2.1.1 De la description classique à la description quantique

a) Effet de taille - Le modèle classique de Thomson

Le premier modèle permettant de calculer la résistivité électrique d'un film mince métallique considéré comme un cristal rigide parfaitement ordonné est proposé par Thompson [Thomson, 1901].

$$\frac{\rho_f}{\rho_0} = \frac{2\lambda_0}{h_f} \left[\frac{1}{\ln\left(\frac{\lambda_0}{h_f}\right) + \frac{3}{2}} \right] \text{ si } h_f < \lambda_0 \quad (2.1.1)$$

Avec, h_f : l'épaisseur du film mince [nm] ;

λ_0 : le libre parcours moyen des électrons du matériau massif [nm] ;

ρ_f : la résistivité électrique du film mince [$\mu\Omega.cm$] ;

ρ_0 : la résistivité du matériau massif [$\mu\Omega.cm$].

Dans ce modèle, développé avec une vision classique des phénomènes électriques, le terme ρ_0 n'est pas défini précisément et permet seulement de mettre en évidence un **effet de taille** (facteur $\frac{\lambda_0}{h_f}$) lorsque l'épaisseur du film est inférieure au libre parcours moyen des électrons dans le matériau massif. Pour parvenir à cette équation, deux hypothèses majeures ont été faites :

- le libre parcours moyen des électrons, dans un métal, est une constante $\lambda_0 > h_f$ (ex : λ_0 (Ag) ~ 57 nm [Kopitzki, 1989], λ_0 (W) $\sim 2 - 10$ nm [Rane, 2014]) ;
- la diffusion des électrons par les surfaces est considérée indépendante de l'angle d'incidence de l'électron.

b) Effet de taille - Le modèle semi-classique de Fuchs-Sondheimer (F-S)

Le modèle de Fuchs et Mott [Fuchs, 1938] a été développé à la suite d'expériences réalisées sur des films de métaux alcalins qui montraient que leur résistivité était d'une part toujours supérieure à celle du matériau massif et que d'autre part elle était d'autant plus grande que l'épaisseur du film était faible. Fuchs et Mott ont donc, à la suite de Thomson, postulé qu'aux mécanismes ordinaires de diffusion des électrons par les phonons ou par les défauts ponctuels (décrits par un temps de relaxation τ , et masqués dans le terme ρ_0), venait s'ajouter une contribution due aux conditions limites imposées à la distribution électronique par les surfaces externes. Ils corrigèrent deux hypothèses utilisées par Thomson qui ne s'appliquent plus dans le cas de films très minces :

- le libre parcours moyen des électrons du matériau massif est calculé comme la moyenne de tous les libres parcours d'un électron dans le temps. Pourtant, il y a plus de sens à calculer le libre parcours moyen des électrons comme la moyenne du libre parcours, à un temps donné, de tous les électrons ;
- les libres parcours commençant en surface sont négligés ainsi que leur distribution statistique, or, dans un film très mince, une grande partie des libres parcours commence en surface.

Sans entrer dans le détail du modèle de Fuchs et Mott, il est important de préciser qu'outre la présence de défauts ponctuels, le film mince est considéré comme un monocristal parfaitement ordonné et la diffusion des électrons par les surfaces est considérée dans ce modèle comme **isotrope**. Un paramètre « p », qui correspond à la fraction d'électrons diffusés élastiquement par la surface est intégré au modèle, p étant égal à 1 si la surface est parfaitement plane. Ceci conduisit à une formule légèrement différente de celle de Thomson. Sondheimer [Sondheimer, 1952] démontra que la formule donnée par Fuchs et Mott était inexacte et propose les deux équations suivantes pour calculer numériquement la variation de la résistivité électrique d'un film mince avec son épaisseur :

$$\frac{\rho_f}{\rho_0} \sim \frac{4}{3} \frac{(1-p)}{(1+p)} \frac{\lambda_0}{h_f} \ln \left(\frac{\lambda_0}{h_f} \right)^{-1} \quad \text{si } h_f \ll \lambda_0 \quad (2.1.2)$$

$$\frac{\rho_f}{\rho_0} \sim 1 + \frac{3}{8} \frac{\lambda_0}{h_f} (1-p) \quad \text{si } h_f \gg \lambda_0 \quad (2.1.3)$$

Sondheimer justifie avec les outils de la mécanique quantique le travail de Fuchs et Mott. En effet, la résistivité électrique dans les métaux repose sur le mouvement des électrons. Leur comportement, décrit par Drude avec le modèle du gaz d'électrons libres, puis par la méthode statistique de théorie dynamique des gaz de Lorentz, aboutit au modèle de Drude-Lorentz et à la loi de Wiedemann-Franz reliant la conductivité électrique et thermique. Pour autant, cette description classique d'un gaz d'électrons présentait un désaccord

flagrant avec l'expérience : la chaleur spécifique des métaux en particulier n'est pas constante mais décroît rapidement lorsque la température décroît en contradiction avec le modèle classique. Ce paradoxe fut levé par l'aboutissement de la mécanique quantique, lorsque Pauli et Sommerfeld ont appliqué la distribution de Fermi-Dirac aux électrons libres du métal, ce qui permît d'aboutir aux théories de Drude-Lorentz-Sommerfeld. Ces théories nous permettent d'explicitier la résistivité électrique du matériau massif, ρ_0 , apparaissant dans les équations 2.1.2 et 2.1.3, telle que :

$$\rho_0 = \frac{mv}{n e^2 \lambda_0} \text{ avec, } n = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{mv}{h}\right)^3 \quad (2.1.4)$$

Avec, n : le nombre d'électrons libres par unité de volume (*i.e.* la densité de porteurs) [m^{-3}] ;

e : la charge de l'électron [C] ;

m : la masse de l'électron [kg] ;

λ_0 : le libre parcours moyen des électrons dans le matériau [m] ;

v : la vitesse d'un électron à la surface de Fermi [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$] ;

h : la constante de Planck [J.s].

Aux cas limites, il est direct de remarquer que lorsque l'épaisseur du film tend vers 0, la résistivité du film devient infinie, alors que lorsque l'épaisseur devient très grande devant le libre parcours moyen, la résistivité du film mince tend vers celle du matériau massif.

c) Effet de taille - Le modèle ondulatoire de Soffer

Dans le modèle F-S, une fraction p des électrons arrivant aux surfaces libres est réfléchié élastiquement, le reste étant diffusé de façon isotrope. Néanmoins, ces électrons sont considérés comme des particules. Dans le modèle de Soffer [Soffer, 1967], les électrons sont représentés par un **paquet d'ondes interagissant, en surface, avec une paroi rugueuse**. Outre la surface et quelques défauts ponctuels, le film mince est considéré là-encore comme un monocristal parfaitement ordonné. La question se pose alors de savoir qu'elle serait l'interaction d'ondes planes avec des surfaces rugueuses ? Quel serait le rôle de la cohérence spatiale entre la dimension du paquet d'ondes et la rugosité ?

Pour répondre à ces questions, une autre approche que celle du modèle F-S est possible. Elle requiert l'utilisation d'un modèle ondulatoire satisfaisant aux équations de conservation du flux pour résoudre la fonction de distribution électronique de l'effet de taille sur la résistivité électrique [Ziman, 1960]. Résolution qui nécessite de connaître la déviation au modèle des électrons libres, la déviation à la relaxation isotrope [Englman, 1956] et la dépendance angulaire du paramètre p du modèle du Fuchs et Mott avec des surfaces rugueuses [Parrott, 1965 ; Greene, 1966]. Pour la résolution, les hypothèses suivantes ont été faites :

- le paquet d'ondes (représentant les électrons) est supposé suffisamment étendu pour faire l'approximation monochromatique, mais tout de même assez petit pour rester dans l'approximation du champ lointain (*i.e.* les ondes sont considérées planes et leur amplitude décroît de façon inversement proportionnelle à la distance à la source diffusante). Cette approximation va permettre de calculer la distribution de la densité de flux ;
- chaque élément de surface diffuse de façon isotrope ;
- un pré-facteur est adossé au terme diffus pour ne pas perdre la dépendance angulaire de p par normalisation.

Avec ces hypothèses, il est possible de remonter à la résistivité électrique en considérant plusieurs cas :

- il n'y a pas de cohérence entre les ondes : le paramètre p du modèle F-S est retrouvé ;
- il y a une cohérence spatiale parfaite : il n'y a plus d'effet de taille, l'onde est réfléchie élastiquement ;
- il y a une cohérence spatiale finie : dans ce cas, l'onde diffusée est anisotrope, ce d'autant plus que la cohérence est grande.

Cette approche entraîne un effet notable sur la résistivité électrique. Dans le modèle F-S, la résistivité électrique ne faisait qu'augmenter au fur et à mesure que l'épaisseur du film mince diminuait, alors que dans le modèle de Soffer, le passage d'un paramètre p isotrope à un paramètre $p(\vartheta)$ entraîne une limite finie de la résistivité électrique lorsque l'épaisseur du film mince tend vers 0.

d) Notion de film équivalent - Formalisme de Cottey

Notons la possibilité de remplacer le film mince d'épaisseur h_f à l'intérieur duquel les électrons sont diffusés par les surfaces par un film équivalent de couches superposées, chacune d'épaisseur h_f , avec un coefficient de passage p entre chaque couche [Cottey, 1967]. Cette géométrie équivalente est représentée en figure 2.1.1.

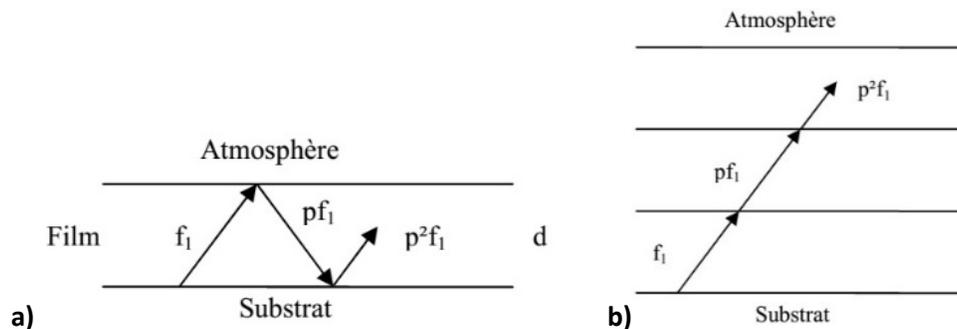


Figure 2.1.1 : Géométrie du modèle de Cottey : a) Géométrie du film réel ; b) Géométrie équivalente de Cottey [Besnard, 2010].

2.1.2 Autres contributions à la résistivité électrique d'un film mince - Extensions du modèle F-S

La deuxième moitié du XX^e siècle voit, grâce au développement de la microscopie électronique, la possibilité de caractériser les films minces à l'échelle atomique. Il est alors mis en évidence que les films minces déposés n'ont, dans la majorité des cas, rien d'un monocristal parfaitement ordonné comme le supposaient les précédents modèles. Quelques questions se posent alors. Faut-il remettre entièrement en question ces modèles? Ces nouvelles données sont-elles déjà masquées dans les paramètres des modèles précédents? Peuvent-elles être traitées comme des perturbations?

a) Dissymétrie des interfaces - Le modèle de Lucas

Lors du dépôt d'un film mince, il est systématiquement observé expérimentalement que les interfaces film/substrat et film/vide sont dissymétriques. Pour le prendre en compte, il est nécessaire de remplacer le paramètre p du modèle F-S par deux paramètres p et q correspondant respectivement à la diffusion des électrons par la surface et par l'interface [Lucas, 1965], tel que :

$$\frac{\rho_f}{\rho_0} \sim 1 + \frac{3}{8} \frac{\lambda_0}{h_f} \left(1 - \frac{p+q}{2} \right) \text{ si } h_f \gg \lambda_0 \quad (2.1.5)$$

Il a été montré expérimentalement [Lucas, 1964] que les paramètres p et q pouvaient évoluer indépendamment l'un de l'autre en cours de dépôt. Notons que ce modèle, impliquant un paramètre de plus que le modèle F-S, n'est qu'assez peu utilisé dans la littérature.

b) Rugosité de surface - Le modèle de Namba

Dans les années 1960, des observations expérimentales sur des films très minces ($h_f \sim 10 - 50$ nm) [Chopra, 1963 ; Chopra, 1966] sont réalisées. En s'appuyant sur une micrographie obtenue en microscopie électronique à balayage pour un film mince d'or, Namba propose de reprendre le modèle F-S et d'y ajouter un paramètre : le rapport de la rugosité de la surface sur le libre parcours moyen des électrons [Namba, 1970]. Notons que le modèle de Namba considère une variation de la hauteur de surface sinusoïdale et permet de tenir compte de la rugosité de surface³. Ce modèle vient également ajouter un paramètre d'ajustement au modèle F-S.

c) Films minces polycristallins - Le modèle de Mayadas-Shatzkes (M-S)

Un grand pas est franchi lorsqu'après des expériences de mesure de résistivité électrique menées sur des films minces monocristallins et polycristallins d'Al, il est montré que la taille des grains a un effet sur la valeur de la résistivité électrique [Mayadas, 1969 ; Mayadas, 1970]. A noter que le rôle de la taille des grains était déjà connu pour influencer les phénomènes magnétiques [Iwata, 1966]. Un modèle décrivant l'effet des joints de grains sur la résistivité électrique est donc développé. Pour cela, le calcul de l'équation de Boltzmann, déjà présente dans le modèle F-S, est repris en ajoutant aux conditions limites que sont les surfaces, des potentiels planaires diffractant (seuls les joints de grains perpendiculaires aux champs électriques sont considérés), espacés aléatoirement d'une distance moyenne, D_g , égale au diamètre moyen des grains dans le plan et avec un coefficient de réflexion des électrons aux joints de grains T_{gb} . A l'intérieur des grains, les diffractions dues aux défauts ponctuels et aux phonons, contenues dans le terme ρ_0 sont conservées (cf. Fig. 2.1.2a). La résistivité due aux joints de grains, ρ_g , s'écrit alors :

$$\frac{\rho_g}{\rho_0} = \frac{1}{3} \left[\frac{1}{3} - \frac{1}{2} \alpha + \alpha^2 - \alpha^3 \ln \left(1 + \frac{1}{\alpha} \right) \right]^{-1} \text{ avec } \alpha = \frac{\lambda_0}{D_g} \frac{T_{gb}}{1 - T_{gb}} \quad (2.1.6)$$

D'où la résistivité totale du film mince, en utilisant le modèle de Fuchs pour décrire les effets de taille et en considérant l'effet des joints de grains comme une perturbation sur l'Hamiltonien de Fuchs s'écrit :

$$\rho_f = \left[\frac{1}{\rho_g} - \frac{6}{\pi \kappa_0 \rho_0} (1 - p) \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\varphi \int_1^{\infty} \frac{\cos^2(\varphi)}{H^2(t, \varphi)} \left(\frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5} \right) \frac{1 - e^{(-\kappa_0 t H(t, \varphi))}}{1 - p e^{(-\kappa_0 t H(t, \varphi))}} dt \right]^{-1} \text{ où } H(t, \varphi) = 1 + \frac{\alpha}{\cos(\varphi)} \left(1 - \frac{1}{t^2} \right)^{0.5} \quad (2.1.7)$$

Avec, $\kappa_0 = \frac{h_f}{\lambda_0}$: lié à l'effet de taille ;

λ_0 : le libre parcours moyen à l'intérieur d'un grain [m] ;

t : le paramètre de temps [s] ;

φ : l'angle d'arrivée des électrons à la surface.

Cette équation diffère de celle obtenue dans le modèle F-S à cause de l'interaction entre la résistivité due à l'effet de taille et la résistivité due aux joints de grains. La non-prise en compte de cette interaction engendre une erreur de l'ordre de 5 %. Notons que cette équation, n'ayant pas de solution analytique, doit

³ Le modèle de Soffer tenait déjà intrinsèquement compte de la rugosité (σ_{RMS}) en définissant la cohérence spatiale entre le paquet d'ondes et la surface.

être résolue numériquement. Un exemple de courbes obtenues en combinant les modèles F-S et M-S, dans le cas où $D_g \sim h_f$, pour différentes valeurs de p et T_{gb} est présenté en figure 2.1.2b.

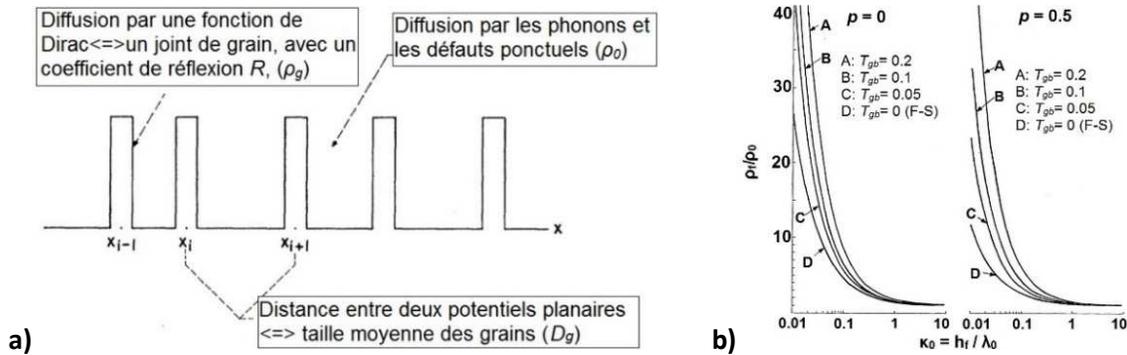


Figure 2.1.2 : a) Schéma du modèle M-S ; b) Variation relative de la résistivité d'un film mince en fonction de κ_0 [Mayadas, 1970].

Sur cette figure, nous pouvons remarquer que le modèle M-S implique une forte augmentation de la résistivité lorsque le paramètre κ_0 décroît et devient inférieur à 1. Cette augmentation est d'autant plus forte que le paramètre T_{gb} (i.e. la réflexion aux joints de grains) est grand. Enfin, notons que la valeur limite, à $\kappa_0 \gg 1$, est plus élevée que dans le cas du modèle F-S qui ne tenait pas compte de la présence de joints de grains.

Sambles [Sambles, 1983] a proposé un modèle couplant le modèle de Soffer avec la dissymétrie des interfaces de Lucas et le rôle des joints de grains de M-S. Ce modèle est sans doute le plus complet à l'heure actuelle. Fortuitement, l'évolution de la résistivité est très similaire à celle du modèle F-S. Sambles a montré que celle-ci était principalement due à la diffusion des électrons par les joints de grains et non par les surfaces. Ce modèle est peu utilisé même si Sambles précise que seuls les ajustements reposant sur le couplage des modèles F-S + M-S peuvent interpréter l'origine physique de la résistivité électrique d'une couche mince.

d) Microstructure et défauts

Plus récemment, des raffinements aux modèles précédents ont été proposés : le modèle M-S a été étendu à trois dimensions [Pichard, 1979], les corrélations entre les paramètres d'ajustement ont été mises en avant [Pichard, 1980], l'obtention de valeurs réalistes et univoques, avec une mise en exergue dans le cas du coefficient T_{gb} a été réalisée [Tellier, 1979 ; Tosser, 1981], des différences de traitements entre films monocristallins, colonnaires et polycristallins ont été proposées [Tellier, 1978], le rôle des défauts, ponctuels (impuretés, interstitiels, lacunes), linéaires (dislocations) et planaires (fautes d'empilement, surfaces externes, joints de grains) a été explicité [Tellier, 1985]. Toutes ces études théoriques font cependant face à un manque de données et de capacités expérimentales pour isoler et mettre en avant chacun des effets décrits.

e) Impuretés magnétiques - L'effet Kondo

Nous avons pour le moment passé sous silence des observations expérimentales remontant aux années 1930. En effet, lorsque la résistivité électrique d'alliages magnétiques dilués est mesurée en fonction de la température, un minimum apparaît sur la courbe. Par des mesures de susceptibilité magnétique, il a été montré que ce minimum n'existe que lorsque les moments magnétiques sont localisés. Ce minimum est dû à une interaction antiferromagnétique locale entre une impureté magnétique, représentée par un spin, et une bande d'électrons de conduction [Kondo, 1964]. Pour calculer l'interaction des électrons de conduction avec les impuretés magnétiques, il faut se placer dans la seconde approximation de Born et calculer l'intégrale d'échange liée aux interactions des bandes « s-d » [Mott, 1957 ; De Gennes, 1958]. En tenant compte du

caractère dynamique du système de spin localisé et du principe d'exclusion de Pauli, un effet sur la sphère de Fermi apparaît, d'autant plus marqué que celle-ci est « piquée ». La probabilité de dispersion des électrons de conduction par les impuretés magnétiques peut ainsi être déduite, permettant d'explicitier une nouvelle source de résistivité.

$$\rho_M \propto c_M \times \log(T) \quad (2.1.8)$$

Avec, ρ_M : la résistivité électrique due aux impuretés magnétiques [$\Omega.m$] ;
 c_M : la concentration en impuretés magnétiques [m^{-3}] ;
 T : la température [$^{\circ}$].

Lors du dépôt d'un film mince, cette source de résistivité est non nulle seulement dans le cas d'un alliage ou dans le cas du dépôt d'un élément pur avec une forte réactivité d'interface. Pour un dépôt à température fixée cet effet entraînera une augmentation de la résistivité électrique.

f) Cas d'un film mince déposé en incidence oblique

Un regain d'intérêt est apparu récemment pour les dépôts en incidence variable (GLAD) car ils permettent entre autres d'optimiser les propriétés optiques ou magnétiques des films minces. L'espacement entre colonnes des films à croissance colonnaire est, sous ce type d'incidence, accentué par des effets d'ombrage. Le traitement théorique de la diffraction des électrons par ces colonnes est une donnée indispensable à l'anticipation des valeurs de résistivité de ces films minces, valeurs qui jouent un rôle primordial pour l'obtention des propriétés recherchées [Besnard, 2011].

Dans le modèle de Besnard, la dispersion des électrons en bord de colonne vient remplacer la dispersion au niveau des joints de grains. Deux hypothèses sont émises : la rugosité de surface et la dissymétrie des interfaces sont négligeables. Pour calculer la résistivité, Besnard *et al.* utilisent un formalisme équivalent à celui utilisé dans le modèle M-S avec cependant un paramètre d'ajustement supplémentaire : celui de l'angle entre la normale à la surface du substrat et la direction de croissance de la colonne. La figure 2.1.3 met en avant les bonnes prédictions du modèle quant à la variation de la résistivité avec l'angle des colonnes pour différentes pressions de travail, P_{Ar} .

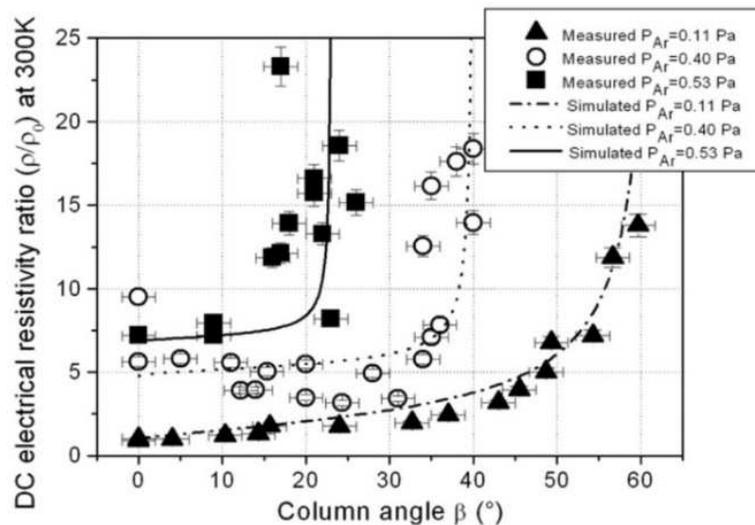


Figure 2.1.3 : Variation relative de la résistivité électrique en fonction de l'angle des colonnes et de la pression de travail lors de dépôts GLAD [Besnard, 2011].

2.1.3 Discussion

a) Bilan des modèles précédents

La loi de Matthiessen est basée sur l'indépendance des différents processus de collision des électrons, elle conduit à l'additivité de leurs probabilités respectives et par conséquent à l'additivité de l'inverse des libres parcours moyens caractéristiques de chaque processus. L'expression de la résistivité peut alors être écrite comme une somme des résistivités partielles. Ainsi, la résistivité due aux effets de taille et la résistivité due aux vibrations des atomes dans un solide s'écrit :

$$\rho_f = \rho_0(T) + \rho_s \quad (2.1.9)$$

Avec, $\rho_0(T)$: la résistivité due aux phonons, dépendante de la température et intrinsèque au matériau ;
 ρ_s : la résistivité due aux effets de taille, peu dépendante de la température.

En appliquant cette approche à toutes les sources de résistivité explicitées dans la section précédente, on a :

$$\rho_f = \rho_0 + \rho_i + \rho_d + \rho_M + \rho_G + \rho_S + \rho_\sigma \quad (2.1.10)$$

Avec, ρ_i : due aux impuretés (non magnétiques) ;
 ρ_d : due à la concentration en défauts, c_d , (interstitiels, lacunes, dislocations, fautes d'empilement) ;
 ρ_M : due aux impuretés magnétiques ;
 ρ_G : due aux joints de grains (ou aux espaces inter-colonnaires dans le cas de dépôts GLAD) ;
 ρ_σ : due à la rugosité du film.

Des écarts à cette loi d'additivité ont cependant été pointés par Mayadas *et al.*, en démontrant que la résistivité due aux joints de grains et la résistivité due à l'effet de taille ne sont pas parfaitement additives. L'écart maximum à la loi d'additivité de Matthiessen n'atteint cependant que 7 %.

Pour comparer le poids des différentes contributions, il est par conséquent nécessaire de connaître ou de déterminer par ajustement aux modèles présentés les différents paramètres définis ci-dessus : h_f , λ_0 , σ_{RMS} , D_g , $p(\vartheta)$ et $q(\vartheta)$, T_{gb} , c_M , T , c_d .

b) Confrontation entre données expérimentales et modèles théoriques : résultats et discussion

En raison des difficultés à obtenir des films minces de métaux purs et denses dans les années 1940-50, les premières expériences permettant de tester l'influence de l'effet de taille sur la résistivité électrique ont été menées sur des fils de mercure et d'étain dont le diamètre minimal était de 3 μm à une température de 3,8 K pour laquelle $\lambda_0 \gg h_f$ [Andrew, 1949]. Les résultats de ces mesures sont illustrés sur la figure 2.1.4. Les résultats expérimentaux sont en bon accord avec la théorie de Fuchs et Mott, et ce en supposant $p = 0$ (*i.e.* aucune réflexion spéculaire des électrons en surface). De cette manière la valeur du produit $\rho_f \lambda_0$ a pu être déterminée à 25% près. Le diamètre du fil étant inférieur à λ_0 ($\sim 10 \mu\text{m}$), une augmentation de la résistivité due à l'effet de taille apparaît distinctement. Notons que ce bon accord du modèle F-S avec les données expérimentales est retrouvé dans d'autres cas [Chambers, 1950 ; Dingle, 1950 ; MacDonald, 1950]. Dans le cas de films minces, Fuchs et Mott remarquent qu'un ajustement convenable aux données expérimentales obtenues sur les films minces de césium évaporés [Appleyard, 1937] exige de faire varier le paramètre p durant les premiers stades de croissance du film, d'une valeur caractéristique d'une surface très rugueuse à

$p = 0$. Par cette remarque pertinente, Fuchs et Mott mettaient en évidence la croissance Volmer-Weber du Césium... Ces très bons résultats obtenus avec le modèle F-S ne doivent cependant pas faire oublier qu'ici les fils étudiés sont de forte épaisseur et que la plupart des sources de résistivité existantes dans des films minces sont ici négligeables.

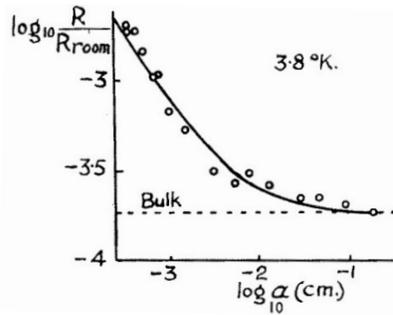


Figure 2.1.4 : Variation relative de la résistance de fils d'étain mesurée à 3,8 K par rapport à celle du matériau massif en fonction de leur diamètre [Andrew, 1949]. Les symboles correspondent aux données expérimentales, le trait plein correspond à un ajustement par le modèle de Fuchs et Mott avec $p = 0$.

Plus récemment, Li *et al.* [Li, 2000] ont étudié les premiers stades de croissance ($h_f < 5$ nm) de films minces de cobalt obtenus par évaporation thermique ($0,2 \text{ ML.min}^{-1}$), les mesures de résistivité « 4 pointes » étaient faites *in-situ*, avec un arrêt du dépôt pour chaque épaisseur mesurée. Les résultats sont présentés figure 2.1.5.

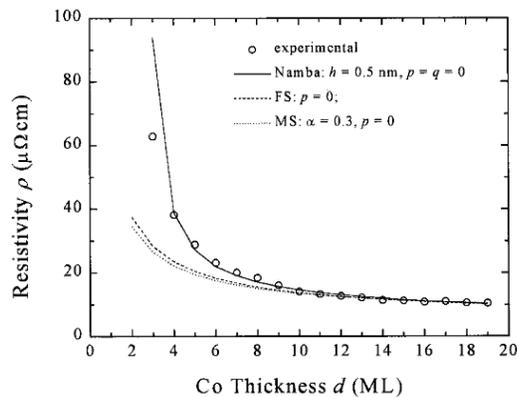


Figure 2.1.5 : Evolution de ρ_f en fonction de l'épaisseur déposée pour un film mince de Co.

En dessous de 2 monocouches, il est montré que l'augmentation de la résistivité est due à un changement de morphologie en surface, similaire à une augmentation de rugosité. A environ 2 monocouches, les îlots de Co commencent à percoler, le courant passe par effet tunnel entre îlots, la rugosité diminue et la résistivité aussi. Pour une épaisseur supérieure à 2 monocouches, les îlots percolent, et la résistivité décroît fortement. Ces différents stades ont pu parallèlement être identifiés par des mesures de spectroscopie des électrons Auger (AES) et par des mesures haute résolution de diffraction des électrons de faible énergie (LEED). Pour des épaisseurs supérieures au seuil de percolation, Li *et al.* proposent un ajustement paramétrique des données expérimentales en couplant les modèles F-S et M-S à ceux de Namba et Lucas pour tenir compte de la rugosité de surface et de la dissymétrie des interfaces. Pour cela les courbes sont ajustées en plusieurs étapes :

- utilisation des modèles F-S et M-S pour obtenir p et α ;
- utilisation des modèles de Namba et Lucas en imposant les valeurs de p et α obtenues précédemment pour obtenir q , σ_{RMS} ;
- un ajustement final est réalisé en prenant en compte les différentes contributions.

Un très bon accord est ainsi obtenu en utilisant $p = q = 0$ et $T_{gb} = 0,3$, d'où ils obtiennent $\sigma_{RMS} = 0,5$ nm. Bien que cette valeur semble réaliste et du même ordre de grandeur que celle obtenue par STM, le protocole d'ajustement est critiquable.

Finissons par les mesures *in-situ* et en temps réel de Gylfason *et al.* [Gylfason, 2006] réalisées sur des films minces d'alliages Cr_xMo_{1-x} obtenus par croissance épitaxiale sur un substrat de MgO (*cf.* Fig. 2.1.6). Dans l'interprétation de ces courbes, les ajustements paramétriques ont été réalisés en combinant les modèles F-S, M-S et Namba, la rugosité étant déduite de mesures XRR. Dans ce travail, l'auteur met en avant l'augmentation de la taille de grains avec la température. Aucun commentaire sur le décrochement de la résistivité vers 3,5 nm n'est mentionné ; celui-ci serait possiblement attribuable à une recristallisation du film après un premier stade de croissance amorphe. A noter qu'à 400°C ce décrochement n'est pas discernable, nous pourrions penser qu'à cette température le film est cristallin dès les premiers instants de la croissance. Ces interprétations seront à corrélérer à nos résultats sur le Mo et le Fe du chapitre 3.

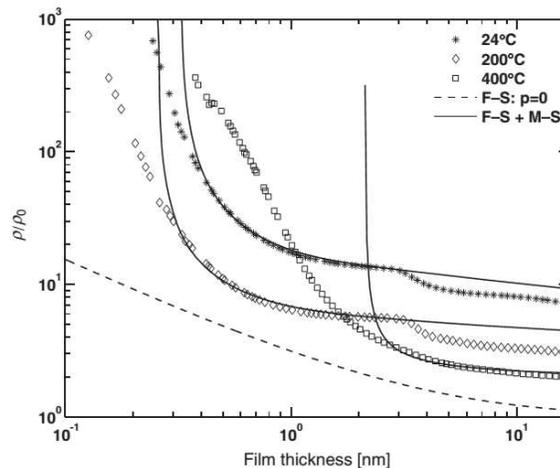


Figure 2.1.6 : Evolution de ρ_f/ρ_0 en fonction de l'épaisseur déposée pour des films minces de $Cr_{0,7}Mo_{0,3}$ à différentes températures et ajustements paramétriques associés.

Comme le montre le bilan précédent, l'ajustement paramétrique des courbes $\rho_f = f(h_f)$ requiert d'obtenir numériquement un grand nombre de paramètres.

2.2 Théorie et appareillages autour de la mesure de la résistivité électrique d'un film mince dans la littérature

Le principe de la mesure « 4 pointes » a été initialement proposé par Lord Kelvin (*cf.* §C).

2.2.1 Mesure de la résistivité électrique dans le cas de films minces

a) La mesure de résistivité par la méthode des « 4 pointes » linéaire

La figure 2.2.1 présente le schéma électrique de la mesure « 4 pointes » linéaire :

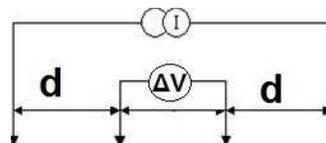


Figure 2.2.1 : Schéma électrique de principe de la mesure de résistivité par la méthode « 4 pointes ».

Dans le cas de films métalliques, un courant, I , de l'ordre du mA⁴, est imposé et injecté par les deux pointes externes tandis que la différence de potentiel, ΔV , est mesurée entre les deux pointes internes. La valeur de la résistance électrique de surface $R_f = \Delta V/I$ est ainsi obtenue par mesure de I et ΔV .

Dans le cas d'un bloc parallélépipédique, de longueur l , de largeur w et d'épaisseur e , le passage de la résistance R_f à la résistivité ρ_f est donné par l'équation 2.2.1, où $S = ew$ est l'aire latérale de l'échantillon étudié (la section dans le cas d'un fil).

$$\rho = R_f \frac{S}{l} \quad (2.2.1)$$

Cette relation est valable lorsque la répartition du courant est de symétrie hémisphérique, ce qui n'est plus le cas des films minces. Dans ce cas, l'épaisseur du film, $h_f \ll d$, la distance entre les pointes (cf. Fig. 2.2.1). On obtient donc une **symétrie cylindrique** des lignes de champs et également des équipotentielles. En utilisant alors le formalisme de la loi d'Ohm locale, on obtient :

$$\vec{J} = \sigma_f \times \vec{E} = \frac{\vec{E}}{\rho_f} = \frac{\vec{I}}{2\pi r h_f} \quad (2.2.2)$$

Avec, I : le courant injecté par une pointe [A] ;
 E : le champ électrique à une distance r [V.m⁻¹] ;
 σ_f : la conductivité du film [S.m⁻¹] ;
 ρ_f : la résistivité électrique du film [Ω .m].

Par conséquent, le champ \vec{E} à une distance r de la pointe devient : $\vec{E} = \rho_f \frac{\vec{I}}{2\pi r h_f}$ et la différence de potentiel à des distances $r = d$ et $r' = 2d$ va s'exprimer selon :

$$\Delta V = \int_D^{2D} \left(\frac{\rho_f \vec{I}}{2\pi r h_f} \right) dr \quad (2.2.3)$$

On en déduit l'équation 2.2.4 :

$$\Delta V_+ = \rho_f I \frac{\ln(2)}{2\pi h_f} \quad (2.2.4)$$

Considérant l'effet du courant de signe opposé injecté à la seconde pointe et appliquant le principe de superposition, une différence de potentiel totale entre les deux pointes intérieures $\Delta V = \rho_f I \frac{\ln(2)}{\pi h_f}$ est obtenue. Ceci permet d'exprimer la résistivité en fonction du rapport $\Delta V/I$ mesuré :

$$\rho_f = \frac{\Delta V \pi h_f}{I \ln(2)} \quad (2.2.5)$$

Les dispositifs commerciaux « 4 pointes » en géométrie linéaire sont cependant difficilement intégrables dans un bâti de pulvérisation pour une mesure en cours de croissance.

b) La mesure de la résistivité « 4 pointes » en géométrie non-colinéaire

La mesure de résistance par « 4 pointes » non colinéaires nécessite de faire quelques hypothèses [Van der Pauw, 1958b, a] (VdP):

- le film mince étudié doit être continu ;

⁴ Cette valeur élevée peut laisser supposer un échauffement du film par effet joule. Cet effet n'a pas été étudié et n'est jamais incriminé dans la littérature ; la technique étant par ailleurs très répandue.

- le film mince étudié doit être plat et d'épaisseur homogène, d'un point de vue macroscopique ;
- les contacts doivent être petits et appliqués à la périphérie du film.

Les deux premières hypothèses sont obtenues sans difficultés lors de la croissance de films minces par pulvérisation magnétron. La difficulté technique liée à la troisième hypothèse sera discutée lors du descriptif du développement de notre instrument (*cf.* §2.3).

Pour calculer la résistance en géométrie quelconque, 4 points (*i.e.* quatre petits contacts) sont placés sur la circonférence d'une surface arbitraire telle que celle présentée sur la figure 2.2.1.

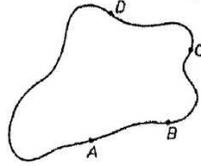


Figure 2.2.1 : Echantillon de forme arbitraire avec 4 petits contacts placés sur sa circonférence.

Les résistances entre les points C et D et entre les points D et A sont définies telles que :

$$R_{AB,CD} = \frac{V_D - V_C}{I_{AB}} \quad \text{et} \quad R_{BC,DA} = \frac{V_A - V_D}{I_{BC}}$$

On peut montrer que :

$$e^{-\frac{\pi h_f}{\rho} R_{AB,CD}} + e^{-\frac{\pi h_f}{\rho} R_{BC,DA}} = 1 \quad (2.2.6)$$

Ou encore :

$$\rho_f = \frac{\pi h_f}{\ln(2)} \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right) \quad (2.2.7)$$

Avec, $f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right)$: un facteur géométrique lié au ratio des résistances.

Cette formule peut tout d'abord être démontrée dans le cas de 4 points colinéaires, puis étendue à trois dimensions pour une forme quelconque par la technique de projection conforme d'un champ de potentiel à 2 dimensions qui satisfait aux équations de Cauchy-Riemann [Bewley, 1948].

En pratique, il convient donc de mesurer alternativement deux résistances. Souvent, ces mesures sont faites en tournant l'échantillon de 90° entre deux mesures. Néanmoins, c'est une condition difficile à satisfaire lorsque la mesure est faite en temps réel (*i.e.* en cours de croissance). Il existe un cas pour lequel la mesure d'une seule résistance suffit pour obtenir la valeur de résistivité du film mince. Pour cela, il est nécessaire que la forme géométrique soit symétrique, que deux contacts se trouvent sur l'un des axes de symétrie tandis que les deux autres se trouvent disposés symétriquement par rapport à cet axe, tel que présenté sur la figure 2.2.2.

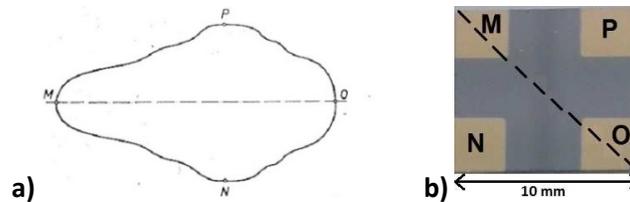


Figure 2.2.2 : a) Echantillon de forme symétrique avec 4 contacts dont deux placés sur l'axe de symétrie et les deux autres symétriques par rapport à cet axe [Van der Pauw, 1958a] ; b) Exemple d'une des deux géométries de montage utilisées pour notre étude.

Dans ce cas, on a :

$$\rho_f = \frac{\pi h_f}{\ln(2)} R_{MN,OP} \quad (2.2.8)$$

Avec, $R_{MN,OP} = R_{NO,PM}$ et $f\left(\frac{R_{MN,OP}}{R_{NO,PM}}\right) = 1$.

Il est donc possible en ne faisant l'acquisition que d'une seule résistance ($R_{MN,OP}$) de déterminer en temps réel la résistivité électrique si l'épaisseur du film mince (*i.e.* la vitesse de dépôt) est connue. Cette méthode a été très largement utilisée depuis les années 1950 et est souvent nommée géométrie VdP.

Notons que l'intérêt actuel pour des films minces avec des propriétés très anisotropes (phases MAX, MXènes, dépôts GLAD...) nécessite d'étendre cette mesure aux cas anisotropes. Pour cela, il est nécessaire que l'échantillon soit rectangulaire, d'épaisseur homogène et que les contacts soient pris sur les milieux de chaque côté. Ces conditions étant réunies, en mesurant différentes intensités et différences de potentiels entre les points, il est possible aisément de remonter au tenseur d'anisotropie du film mince. La précision de la mesure est, comme pour la mesure VdP, liée au rapport de la taille des contacts, ou plus précisément du diamètre du fil de prise mesure sur le contact, sur la taille de l'échantillon [Kleiza, 2007].

Avant de décrire notre propre dispositif de mesure de résistivité « 4 pointes » *in-situ* et en temps réel, nous présentons un tour d'horizon des différents appareillages déjà existants qui ont servis de source d'inspiration pour la construction de notre dispositif.

2.2.2 Développements instrumentaux de la mesure de résistivité *in-situ* en cours de croissance

Nous restreignons ici la description d'appareillages destinés à des mesures en cours de croissance. Une revue plus complète des développements expérimentaux de la mesure de résistivité *in-situ*, avec une emphase sur la technique prometteuse de mesure locale à l'aide d'un microscope à effet tunnel multi-pointes est donnée dans l'annexe C.

a) Les travaux pionniers en mesure de résistivité « 2 pointes »

Par définition, la mesure de résistivité « 2 pointes » suit les mêmes principes que la mesure « 4 pointes » mais ne permet pas de s'affranchir des résistances de contact lors de la mesure.

Un des travaux pionniers de mesure de la résistivité électrique *in-situ* en cours de dépôt a utilisé un tube sous vide dans lequel des métaux alcalins ont été déposés par évaporation thermique sur un substrat de Pyrex [Hamburger, 1931 ; Lovell, 1936].

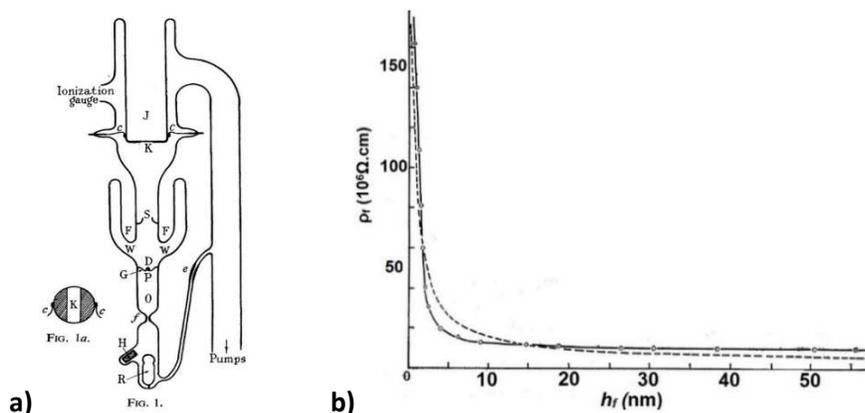


Figure 2.2.3 : a) Représentation schématique du montage de Lovell. La figure « 1a » représente la zone de dépôt, notée K, les zones hachurées correspondant aux contacts en platine ; b) Courbe théorique (trait pointillé) et courbe expérimentale (trait plein) d'évolution de la résistivité en fonction de l'épaisseur pour des films ultraminces de césium déposés à 64 K.

Des bandes de platine sont préalablement déposées sur les bords du Pyrex et recouvertes de graphite. Deux fils de platine sont soudés sur ces bandes et reliés à un système comportant un galvanomètre et un potentiomètre. Des masques protègent les bandes pendant le dépôt. Le schéma du montage est présenté sur la figure 2.2.3a. Ce montage a permis de montrer qu'un film mince de rubidium évaporé est conducteur pour des épaisseurs aussi petites que 0,1 nm et d'étudier l'évolution de sa résistivité en fonction de son épaisseur. Nous verrons qu'une si faible épaisseur, indiquant le seuil de percolation, est très étonnante pour un métal de si forte mobilité atomique (cf. §3.2&3.3). Ce montage a aussi été utilisé pour étudier la croissance de films de césium et de potassium [Appleyard, 1937], cette étude, parmi les premières faites en cours de croissance est présentée figure 2.2.3b. Notons que la courbe théorique est obtenue en utilisant le modèle de Thomson uniquement, elle reproduit d'ailleurs assez mal les variations expérimentales. Il est important de noter que ce système à « 2 pointes » ne permet plus de suivre la variation de la résistivité lorsque celle-ci devient trop faible à cause des résistances de contact.

Une seconde expérience pionnière concernant l'étude *in-situ* des premiers stades de croissance de films minces par la mesure de la résistivité électrique était proposée par Maarooof et Evans [Maarooof, 1994]. Le système de mesure de résistivité de type « 2 pointes » est installé dans un bâti de dépôt par faisceau d'ion. Pour la mesure, deux électrodes rectangulaires de Pt ou de Ni (respectivement utilisées pour des films de Pt et de Ni), de 50 nm d'épaisseur, séparées de 1 mm, sont déposées préalablement au film sur des substrats de verre ou de carbone amorphe. Le contact sur les électrodes se fait par des fils de platine collés à la laque d'argent. Des masques permettent de limiter le dépôt à une zone de $8 \times 2 \text{ mm}^2$ sans altérer le système de mesure. L'acquisition de la résistance est faite toutes les secondes par un multimètre programmable Keithley® 617. La puissance dissipée dans le film est comprise entre 0,2 et 20 μW et aucun échauffement n'est observé. Le champ électrique induit entre les deux électrodes (200 V.m^{-1}) n'affecte pas la croissance du film [Damodara Das, 1981].

Plus récemment, Fukuda *et al.* [Fukuda, 2008] ont développé un système de mesure de résistivité « 2 pointes » *in-situ* en cours de croissance dans un bâti de pulvérisation magnétron pour étudier de quelle manière la coalescence d'îlots d'Ag est affectée par des sous-couches de différents métaux de transition. Malheureusement, aucun détail expérimental n'a été donné. Enfin, une technique identique a été développée par Trindade *et al.* [Trindade, 2009]. Ici, les contacts sont étonnamment constitués d'une tri-couche Ta(10 nm)/Al(40 nm)/Ru(3 nm). Les auteurs insistent sur l'importance de l'homogénéité du dépôt et de la synchronisation du 0 de l'acquisition avec le début du dépôt.

b) Les travaux pionniers en mesure de résistivité « 4 pointes »

Un développement expérimental pionnier en mesure de résistivité « 4 pointes » *in-situ* en cours de croissance dans un bâti d'évaporation thermique a été proposé par Vancea *et al.* [Vancea, 1984] dans l'optique d'étudier les densités de porteurs dans des films minces métalliques.

Les schémas de l'enceinte de dépôt et des substrats de verre utilisés sont présentés respectivement sur les figures 2.2.4a et b. Pour chaque cycle de dépôt, 8 échantillons peuvent être déposés à des températures allant de 80 K à 600 K sous une pression résiduelle allant de 2.10^{-8} à 1.10^{-4} Pa. Les contacts sont des films minces d'argent évaporés de 400 nm d'épaisseur. Les mesures sont faites par un système d'acquisition informatique avec le 0 de l'acquisition synchronisé sur l'ouverture du cache-substrat. L'erreur sur la mesure de ρ_f est estimée à 0,2 %, une valeur difficilement vérifiable et qui peut paraître très optimiste.

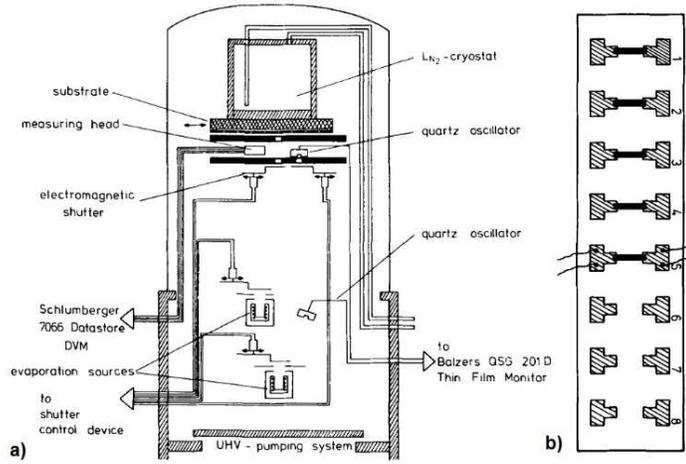


Figure 2.2.4 : a) Schéma de l'enceinte par évaporation thermique ; b) Schéma du substrat avec en noir la zone de dépôt.

Une méthode de mesure *in-situ* de résistivité type « 4 pointes » en géométrie non colinéaire mais symétrique a également été implantée dans un bâti de dépôt par Schuisky *et al.* pour l'étude des premiers stades de croissance de films minces de ZnO et de W [Schuisky, 2002]. Pour ce montage, les contacts en or de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ sont disposés symétriquement sur un substrat d'alumine de $5 \times 5 \text{mm}^2$. Ces contacts sont reliés par des fils d'or fins ($25 \mu\text{m}$) à des contacts en or de $1 \times 1 \text{mm}^2$ sur lesquels viennent se connecter les 4 fils de 0,05 mm de diamètre du dispositif de mesure. Ce montage étant installé dans un réacteur de dépôt par couche atomique en milieu liquide, tous les fils et contacts sont recouverts d'une couche isolante d'alumine. Pour la mesure, le courant est injecté entre les plots A et B et la différence de potentiel mesurée entre les plots C et D, comme indiqué sur la figure 2.2.5.

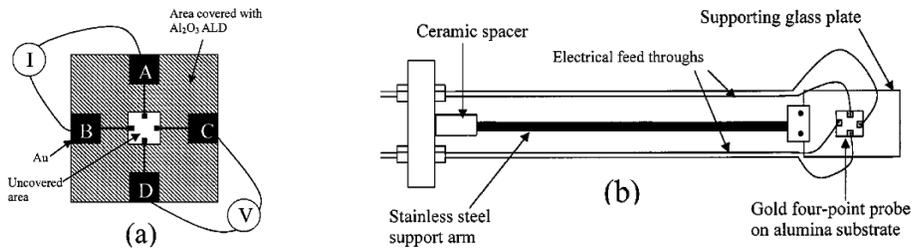


Figure 2.2.5 : Schémas : a) Des 4 contacts en or déposés sur un substrat d'alumine ; b) Du porte-objet ; d'après [Schuisky, 2002].

Ajoutons enfin qu'une mesure de résistivité « 4 pointes » *in-situ* et en temps réel, installée dans un bâti de dépôt par pulvérisation par faisceau d'ions a été développée par Steiner *et al.* [Steiner, 2003]. Malheureusement, aucun détail instrumental n'est donné.

c) Les travaux pionniers en mesure de résistivité « 4 pointes » dans un bâti de dépôt par pulvérisation magnétron

La première mesure de résistivité « 4 pointes » intégrée dans un bâti de dépôt par pulvérisation magnétron l'a été par Barnat *et al.* [Barnat, 2003]. Les vues planes et en coupe transverse du montage sont données en figure 2.2.6. Dans ce montage, le dépôt est limité à une zone circulaire de 17,4 mm de diamètre par une série de masques, dont le dernier est à une distance de 0,6 mm du substrat de manière à limiter les effets d'ombrage et donc l'inhomogénéité du film. Des contacts en cuivre préalablement évaporés sur un substrat de Si oxydé thermiquement permettent la mesure. Aucune information sur les dimensions de ces contacts n'est donnée. Compte-tenu de l'environnement plasma et de dépôts en mode radiofréquence, les électrodes sont mises à un potentiel fixe de -100V . Le courant de 0,5 mA est injecté par l'intermédiaire d'un amplificateur de type « lock-in » de manière à ne pas être perturbé par le courant dû au plasma ($0,4 \mu\text{A}$). Le

système d'acquisition dispose d'un circuit électronique très complexe de manière à déconvoluer le signal radiofréquence de la mesure. En outre, ce dispositif électronique limite la détection à une différence de potentiel de 0,2 mV (soit une résistance de 0,4 Ω), et la fréquence d'acquisition est limitée à 1 point par seconde, malgré l'interfaçage des amplificateurs programmables avec un ordinateur et le développement d'un programme d'optimisation de l'acquisition sur LABVIEW (National Instruments). Le calcul du facteur géométrique⁵ étant complexe, il a été obtenu en comparant la résistivité finale à une mesure de résistivité « 4 pointes » en géométrie colinéaire *ex-situ*. Une grande prudence est de mise pour cette méthode, les films minces ayant presque systématiquement une évolution de leur résistivité lors de la mise à l'air.

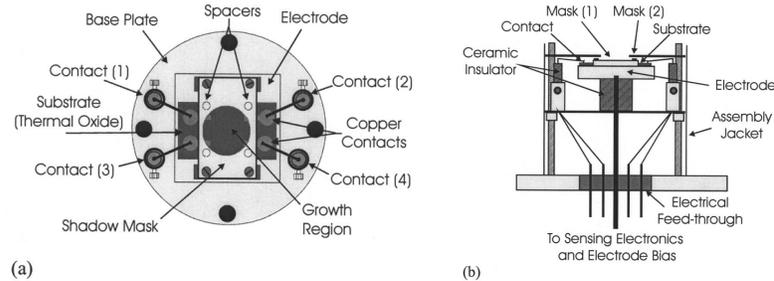


Figure 2.2.6 : a) Vue plane ; b) Vue en coupe transverse du dispositif de mesure de résistivité « 4 points » du bâti de dépôt par pulvérisation magnétron de Barnat *et al.* [Barnat, 2003].

Barnat *et al.* [Barnat, 2002] comparent leurs résultats obtenus sur des films de Cu déposés par pulvérisation à ceux obtenus par Liu *et al.* [Liu, 2001], ainsi qu'à ceux obtenus par l'équipe d'Hoffmann [Vancea, 1984 ; Jacob, 1990] pour des films de Cu déposés par évaporation thermique (cf. Fig. 2.2.7). A noter que les mesures de Liu *et al.* sont faites *ex-situ*.

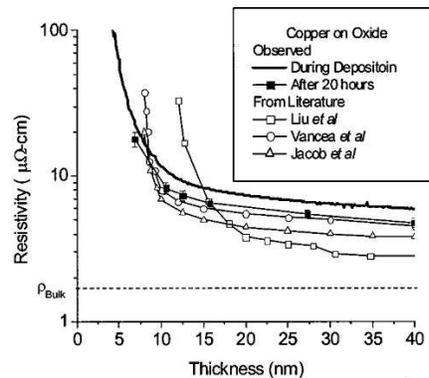


Figure 2.2.7 : Evolution de ρ_f (en échelle logarithmique) en fonction de l'épaisseur pour un film mince de Cu déposé par pulvérisation magnétron ou évaporation thermique (Liu, Vancea, Jacob).

Plusieurs conclusions se dégagent de cette étude comparative :

- la percolation (début de la chute de la résistivité) du Cu est plus précoce lors de dépôts en pulvérisation magnétron que lors de dépôts en évaporation thermique. Ceci est en accord avec une plus forte densité d'îlots en surface à cause de la création de défauts en surface dus à la plus forte énergie incidente en pulvérisation ;
- la résistivité finale est plus grande pour des dépôts effectués par pulvérisation magnétron. Ce qui est aussi en accord, pour un élément de forte mobilité atomique, avec une plus forte densité d'îlots à la coalescence impliquant une plus forte densité de joints de grains ;

⁵ Lié à une mesure qui n'est pas en géométrie de VdP et/ou au non-respect des hypothèses de VdP (dimensions des contacts petites devant celles du film).

- il y a croissance anormale des grains de Cu après dépôt et ce d'autant plus que l'épaisseur déposée est grande.

L'importance des mesures *in-situ* est ici mise en évidence en regardant les mesures de Liu *et al.*, obtenues *ex-situ*, qui diffèrent grandement de celles des autres auteurs à cause d'une croissance des grains post-dépôt.

Le système d'acquisition de Barnat *et al.* a servi d'inspiration pour le développement du montage d'Arnalds *et al.* [Arnalds, 2007] permettant l'étude de la croissance de films minces d'alliages $\text{Cr}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}$ par pulvérisation magnétron [Gylfason, 2006]. Le détail du montage est donné figure 2.2.8. Les dépôts n'étant pas faits en mode RF, le circuit électronique a été simplifié car aucun système de filtrage des artefacts de mesure dus à la source RF n'était nécessaire. Un simple filtrage du signal visant à éliminer la conduction par le plasma reste présent. Pour la mesure, un générateur de tension délivrant un signal sinusoïdal de 600 mV à 417 Hz est utilisé. La différence de potentiel est mesurée directement, alors que le courant est mesuré indirectement au travers d'une résistance de 50 Ω montée en série avec le film. Cette fois, la mesure est faite en géométrie symétrique de Van der Pauw sur un substrat carré et aucun facteur géométrique n'est à calculer. Le porte échantillon isolant est fait de Macor® et le dépôt est confiné à une zone rectangulaire par l'intermédiaire de masques. Les contacts métalliques sont constitués de deux bandes sur les coins desquelles quatre fils d'or sont en contact. Le O du système d'acquisition n'étant pas synchronisé avec l'ouverture du cache-cible, une incertitude de 1 seconde est prise en compte sur la mesure du temps⁶. La pression de dépôt dans la chambre peut être ajustée ainsi que la température (jusqu'à 800°C). Le vide initial n'est pas dégradé par l'introduction du système de mesure et il y a toujours la possibilité de faire des dépôts réactifs. Quelques limitations sur ce dispositif sont cependant à souligner : aucune information n'est donnée sur l'homogénéité des films déposés, pourtant, l'utilisation de masques et l'absence de rotation du substrat pendant le dépôt sont sources d'inhomogénéités. De plus, entre chaque échantillon, l'enceinte doit être ouverte et le vide rompu ce qui ne permet pas de faire des séries d'échantillons.

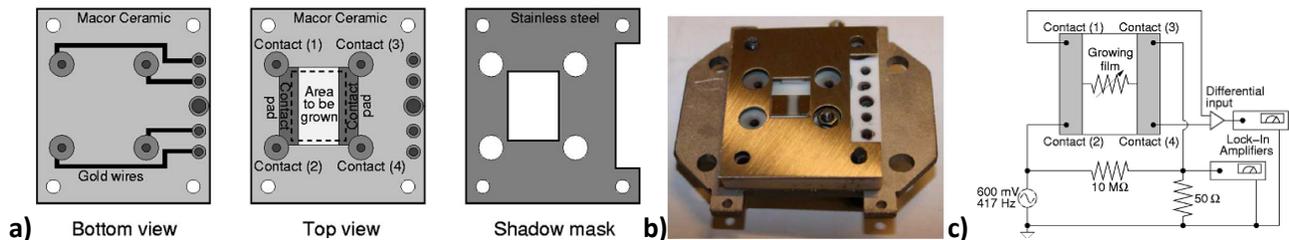


Figure 2.2.8 : a) Schéma montrant une vue du dessous et du dessus du porte échantillon et une vue du masque utilisé pour le dépôt ; b) Photographie du porte échantillon avec le masque (ni l'échelle de la photographie, ni les dimensions du porte-échantillon ne sont données dans la publication originale) ; c) Schéma du montage électronique.

Notons que le dernier développement en date d'une mesure de résistivité « 4 pointes » *in-situ* en cours de croissance semble être celui de Kwon *et al.* [Kwon, 2012], utilisé pour mettre en évidence l'épaisseur de continuité minimale de films d'étain. Ici, les contacts sont en Al.

d) Conclusion de cette étude bibliographique

Cette étude bibliographique sur le développement de dispositifs *in-situ* de mesure de la résistivité électrique a permis de dégager différents détails expérimentaux transposables pour le développement de

⁶ Ensuite convertie en incertitude sur l'épaisseur du film.

notre dispositif mais également de relever quelques déficiences. Quelles sont nos exigences et nos contraintes afin de faire progresser la mesure de résistivité comme outil de diagnostic de la croissance ?

- la mesure doit être faite par la **méthode « 4 pointes »** pour s'affranchir des résistances de contact ;
- Le dispositif doit également permettre d'**observer la chute de résistivité sur plusieurs ordres de grandeur** et enfin être **capable de mesurer de faibles résistivités** ;
- la mesure doit être faite ***in-situ***, de manière à s'affranchir de tous les effets post-dépôt ;
- la mesure doit être faite en **temps réel** pour pouvoir suivre la dynamique de la croissance ;
- la géométrie du substrat et des contacts doit être **symétrique** pour utiliser le formalisme de VdP ;
- les films doivent être **homogènes en épaisseur et en composition** ;
- l'introduction des échantillons doit pouvoir se faire **sans rompre le vide dans l'enceinte** afin de pouvoir effectuer des études comparatives requérant un grand nombre d'échantillons.

A ce cahier des charges sont venues s'ajouter diverses contraintes extérieures :

- le dispositif doit pouvoir s'intégrer dans le bâti de dépôt « PUMA » sans modification de ce dernier ;
- la géométrie du dépôt doit rester identique à celle utilisée pour les analyses MOSS et SDRS de manière à pouvoir comparer les résultats obtenus par les trois outils de diagnostics *in-situ* ;
- le dispositif doit être démontable ;
- le dispositif doit être peu coûteux !

2.3 Développement instrumental et représentation d'une mesure de résistivité électrique *in-situ* en temps réel dans le bâti « PUMA »

L'instrument que nous avons développé a vocation à être reproduit par d'autres équipes de recherche. Dans ce but, tous les détails techniques nécessaires à sa construction seront présentés dans cette partie. La description technique se fera en quatre points :

- les enjeux d'intégrer une mesure de résistivité « 4 pointes » dans un bâti de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron tout en maintenant l'introduction des échantillons par un sas sous vide ;
- l'enjeu d'obtenir des films minces homogènes ;
- la description du système d'acquisition, nos choix de représentation graphique de la mesure de résistivité et les incertitudes de mesure ;
- une discussion sur les améliorations envisageables pour notre dispositif.

2.3.1 De l'enjeu d'intégrer à un bâti de dépôt une mesure « 4 pointes » compatible avec l'introduction d'échantillons sans rompre le vide

La description détaillée du bâti de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron « PUMA » est reportée dans l'annexe A.

a) Le porte-substrat

Le porte-substrat développé est réalisé en acier inox, il est quasi-circulaire, de diamètre 9,5 cm et d'épaisseur 4 mm, ses dimensions et sa géométrie sont imposées par le bâti et le dispositif d'introduction des échantillons. Un disque isolant en Téflon de 6 mm d'épaisseur est fixé sur ce porte-substrat afin d'assurer une

bonne isolation électrique du porte-substrat avec le substrat et le circuit de mesure (cf. Fig. 2.3.1). Le masque échantillon a une épaisseur de 0,7 mm et un angle d'ouverture de 40°.

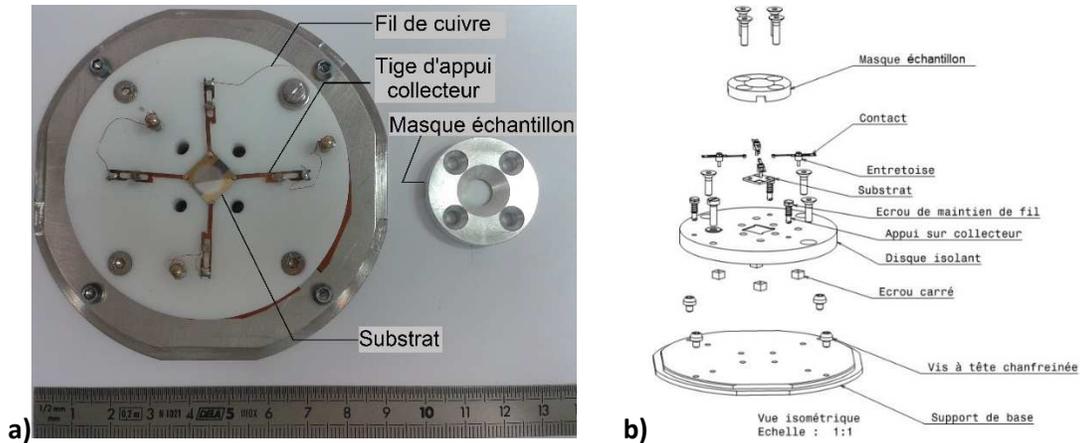


Figure 2.3.1 : a) Photographie du porte-substrat et du masque échantillon ; b) Vue éclatée du porte-substrat.

b) Le substrat

La géométrie de notre bâti de dépôt permet d'obtenir des dépôts homogènes sur une zone d'environ $2 \times 2 \text{ cm}^2$ au point focal des trois magnétrons. L'homogénéité en épaisseur des échantillons de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ utilisés pour les mesures de courbure s'avère ainsi meilleure que 1 %. Il a donc été décidé d'utiliser des substrats de $1 \times 1 \text{ cm}^2$. Ce choix dicté par l'homogénéité en épaisseur n'est certes pas idéal, il crée quelques contraintes pour d'une part établir les contacts et d'autre part minimiser les effets d'ombrage lors du dépôt du film. Les substrats utilisés sont des monocristaux de silicium (001) dopés de $300 \mu\text{m}$ d'épaisseur, de résistance initiale d'environ $4 \text{ k}\Omega$ recouverts de leur oxyde natif sur environ 2 nm . Le choix de la résistance du substrat permet d'éviter en partie les problèmes de mesure liés au changement de calibre en cours de mesure et de s'assurer de la bonne prise de contact lors de l'introduction de l'échantillon dans l'enceinte⁷ ; tout en étant bien supérieure aux résistances électriques des métaux étudiés. Les contacts électriques sur le substrat sont réalisés préalablement grâce à un masque adapté. Une petite couche de Ti (30 nm) est déposée sur le silicium oxydé afin d'assurer une bonne adhésion au substrat, puis un film d'or (100 nm) est déposé pour assurer un bon contact électrique. Deux géométries, discutées par la suite, ont été adoptées pour ces contacts, celle à 4 plots carrés ($2,5 \times 2,5 \text{ mm}^2$) ou celle à deux bandes ($2,5 \times 10 \text{ mm}^2$) (cf. Fig. 2.3.2).

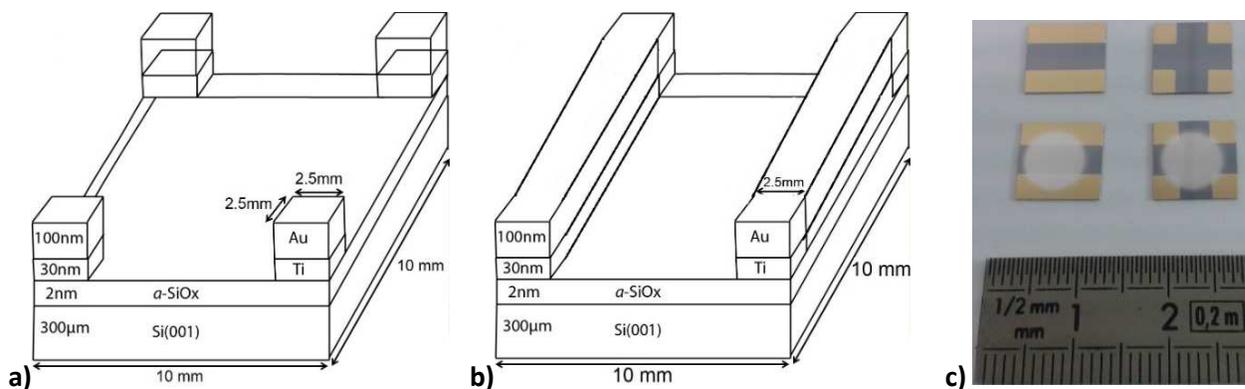


Figure 2.3.2 : Schéma du substrat pour la mesure de résistivité en géométrie : a) 4 plots ; b) 2 bandes ; c) Photographie du substrat prises après dépôt des contacts en or (partie haute de la figure) puis après dépôt du film (partie basse).

⁷ Cette prise de contact initiale nous permettant de bien positionner le montage dans l'enceinte par rapport aux pistes n'aurait pas été possible en utilisant un substrat isolant (verre, saphir, quartz...).

Notons que notre système de contact est similaire à ceux proposés par Barnat *et al.* et Arnalds *et al.* [Barnat, 2003 ; Arnalds, 2007]. Nous avons cependant opté pour des plots d'or plutôt que de cuivre de façon à réduire la résistance des contacts relativement à celle du film-échantillon. Certains auteurs [Maarroof, 1994] ont déposé des contacts de la même espèce chimique que le film étudié. Cette solution peut paraître plus avantageuse pour s'affranchir des effets d'interface, mais ces contacts sont déposés puis mis à l'air, leur résistivité peut donc être augmentée, auquel cas ils seront plus résistifs que le film étudié et risquent donc de masquer une partie des effets observables. Notons que dans le cas de Maarroof *et al.*, les résistances minimales mesurables sont de quelques dizaines d'ohms. En revanche, notre mesure pourrait être altérée par une forte réactivité à l'interface du film avec les contacts, ce qui n'a pas été observé expérimentalement.

c) La prise de mesure

Quatre pattes en cuivre munies à leur extrémité d'un contacteur en argent sont mises en contact sur les quatre plots en or disposés aux coins du substrat et fixées sur la plaque de Téflon du porte-substrat. Des fils de cuivre de 150 μm de diamètre relient les extrémités de trois de ces contacteurs à trois autres contacteurs rigides insérés dans la plaque de Téflon et constitués de tiges faites d'un alliage cuivre-argent montées sur ressort et surmontées d'une sphère, ils sont répartis à des distances différentes du centre du porte-substrat (cf. Fig. 2.3.1). Ils sont en effet destinés à s'appuyer sur les pistes concentriques d'un collecteur qui sera décrit ci-après. Le quatrième est relié au porte-substrat mis à la masse. Le système de contact est protégé du flux de dépôt par deux masques de forme conique, l'un est intégré à l'écran collecteur (cf. Fig. 2.3.3a), le second noté « masque échantillon » est placé à proximité du substrat ($\sim 0,5$ mm) et définit pour le dépôt du film une zone circulaire de diamètre ~ 7 mm (cf. Fig. 2.3.1) recouvrant les bords des contacts en or pré-déposés sur le substrat (cf. Fig. 2.3.2).

Notre but étant de faire des mesures en temps réel, la prise de mesure ne doit pas intercepter le flux et doit aussi permettre de faire des dépôts en rotation (afin d'assurer une bonne homogénéité du film). Elle doit donc être indépendante du porte-substrat. Le dispositif dit « collecteur » développé pour répondre à ces enjeux est présenté sur la figure 2.3.3.

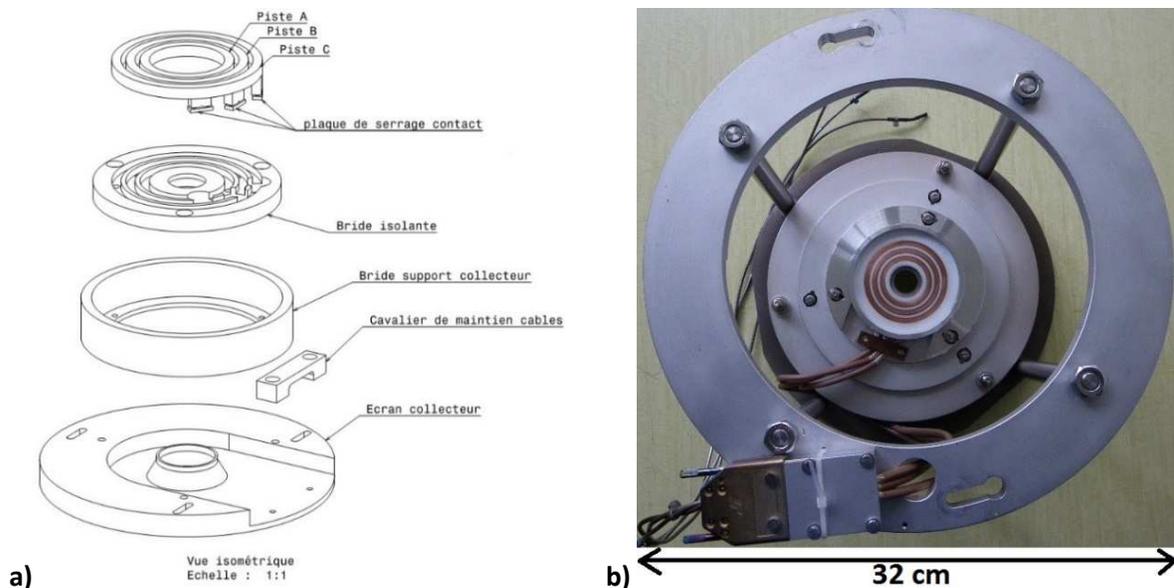


Figure 2.3.3 : Collecteur : a) Vue éclatée ; b) Photographie prise du dessus.

Le collecteur est composé d'un masque-écran le protégeant du flux, d'une bride isolante en Téflon dans laquelle sont insérées trois pistes circulaires en cuivre isolées les unes des autres par une base en Téflon

(cf. Fig. 2.3.3). Dans ce montage, le porte-substrat s'appuie sur ce collecteur (cf. Fig. 2.3.4) et ainsi lors de la rotation du porte-substrat, les trois contacteurs sphériques en Ag exposés ci-dessus vont décrire un mouvement circulaire sur les trois pistes concentriques, assurant ainsi la mesure en continu de la résistance du film. Trois fils blindés reliés aux pistes et à un connecteur de sortie permettent le raccordement au système d'acquisition externe, le quatrième point étant à la masse. Une vue en coupe de l'ensemble du montage installé dans le bâti est donnée figure 2.3.4c. Les pièces isolantes présentées sur les figures 2.3.1 et 2.3.3 sont complexes, de nombreux usinages sur de très petites dimensions ont été nécessaires à leur obtention. En raison des contraintes techniques, ces pièces ont été réalisées en Téflon et non dans une céramique isolante comme le Macor®. Ce choix entraîne une limitation sur la température accessible dans l'enceinte de dépôt à environ 250°C.

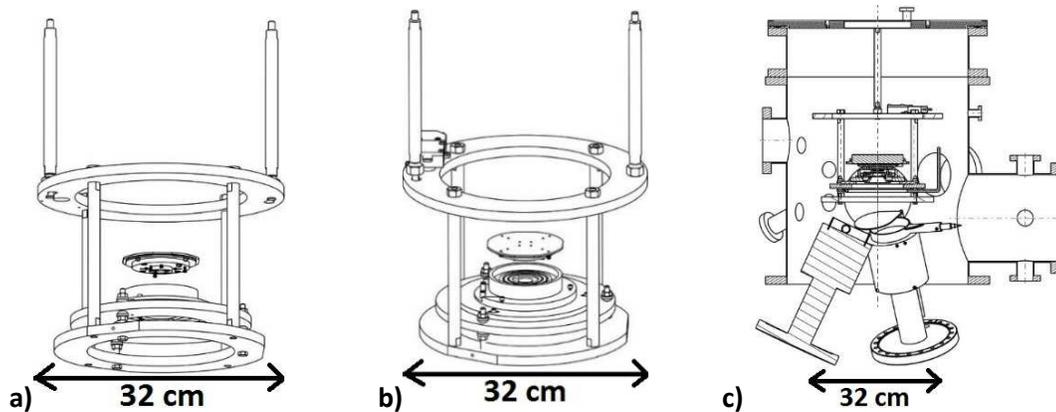


Figure 2.3.4 : Collecteur et porte substrat : a) Vue du dessous ; b) Vue du dessus ; c) Vue en coupe de l'ensemble du collecteur et du porte-substrat insérés dans l'enceinte sous vide.

2.3.2 De l'enjeu d'obtenir des films minces homogènes

a) La rotation du porte-substrat

L'axe de rotation du bâti de dépôt ne coïncidant pas parfaitement avec l'axe du porte-substrat, les contacteurs en Ag montés sur tiges ne décrivent pas un mouvement parfaitement circulaire dans le plan du collecteur, leur trajectoire présente un contour en « chips ». Ce problème est dû à la conception même de la machine dont une partie du poids repose sur l'axe de rotation et un système de joints coniques. La modification de ce dispositif n'a pu être réalisée dans le cadre de cette thèse, elle aurait nécessité une refonte de la machine, la mobilisant pendant plusieurs mois.

Nous avons pu partiellement nous affranchir de ce problème à l'aide du système de ressort qui corrige le problème de la rotation hors-plan, mais ne corrige pas le mouvement des pointes dans le plan. Des corrections d'assiette ont été apportées grâce à des essais successifs permettant de caractériser l'écart à une trajectoire circulaire. La détection des trajectoires était réalisée sur les pistes en appliquant une graisse à vide. Pour chaque correction d'assiette, il était malheureusement nécessaire de casser le vide et d'ouvrir le bâti. Nous avons réussi à obtenir finalement un bon contact sur 80 % du mouvement de rotation, le signal étant perdu sur les 20% restant.

De manière à améliorer cela, nous avons augmenté la hauteur des isolants entre les pistes de cuivre. Cette astuce permettait d'éviter que les contacts ne sortent de la piste mais malheureusement elle provoquait parfois la mise en biais du porte substrat, qui n'était plus alors extractible avec la canne de transfert et nécessitait encore une fois de casser le vide et d'ouvrir le bâti ! Le côté aléatoire de cet incident était lié à un problème de reproductibilité de positionnement du porte-substrat entre deux transferts. Un écart de

seulement 1 mm suffisait à nous mettre hors-jeu... La dernière solution envisagée pour une acquisition en rotation était donc d'accepter la perte de signal sur 20 % de la rotation. Cette mesure envisagée pour une future campagne d'expériences n'a pu être réalisée car nous nous sommes rendus-compte qu'entre deux séries d'expériences (le système devant être démonté pour d'autres utilisateurs), le positionnement du dispositif n'était reproductible qu'à quelques millimètres près. De manière à pouvoir utiliser le dispositif aisément, **il a finalement été décidé de réaliser les dépôts sans rotation.** Cette pratique est régulièrement utilisée lors de mesures de courbure et, compte-tenu des très faibles dimensions latérales de l'échantillon, nous montrerons que cela ne pose pas de problèmes d'homogénéité et donc n'affecte pas la mesure de $\rho_{exp} = f(h_f)$ tant que nous ne déposons pas des films minces d'alliages. Précisons que le système de rotation de l'enceinte ne peut tourner que dans une direction et qu'il n'était donc pas possible d'envisager de câbler le porte-substrat et de faire des allers-retours sur un tour.

b) La géométrie des masques

Le système de masque intégré dans le montage permet de protéger le système de mesure du flux atomique lors du dépôt. En pulvérisation cathodique magnétron, le flux émis à partir de la cible est conique et par conséquent les deux masques provoquent une limitation du flux parvenant au substrat. De manière à déterminer les vitesses de dépôt dans cette géométrie, des mesures XRR ont été faites. Lors des premières séries de mesure, nous avons pu constater que les spectres acquis étaient majoritairement inexploitable. Ce résultat a été attribué à un gradient d'épaisseur dans le film et l'obtention de films poreux. Pour nous affranchir de ce problème, les angles des masques ont été augmentés par un second usinage. La conception assistée par ordinateur (CAO) appliquée en prenant en compte la géométrie du montage et du bâti nous a permis de déterminer les angles optimum des bords de masque pour parvenir à un flux homogène sur toute la surface du substrat. Une vue du substrat depuis un des magnétrons est proposée figure 2.3.5.

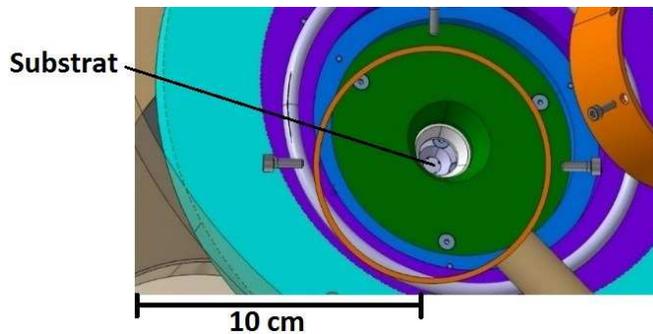


Figure 2.3.5 : Vue (CAO) du substrat depuis un magnétron.

De nouvelles mesures XRR ont été réalisées sur des échantillons-tests après correction des angles de bords de masques. Avec cette nouvelle géométrie, nous avons constaté que la vitesse de dépôt, R_p , n'est que faiblement abaissée et que la densité des films obtenus est très proche de celle du matériau massif. Le tableau 2.3.1 résume les résultats.

Élément	$\rho_{exp} \pm 0,2$ (ρ_{massif}) (g.cm ⁻³)	R_p (nm.s ⁻¹)	R_p / R_{MOSS}
Ag	10,4 (10,5)	0,10	0,92
Fe	8,1 (7,86)	0,048	0,92
Mo	10,2 (10,221)	0,060	0,92
Pd	12,1 (12,02)	0,070	0,92
Ta-β	16,34 (16,326)	0,072	0,93
W	19,3 (19,262)	0,045	0,90

Tableau 2.3.1 : Densité, ρ_{exp} , vitesse de dépôt avec le montage de résistivité, R_p , et facteur de réduction de la vitesse de dépôt en utilisant le montage de résistivité. R_{MOSS} correspond à la vitesse de dépôt obtenue sans le montage de résistivité.

Un exemple d'ajustement paramétrique d'une mesure XRR sur un film de Pd déposé avec le porte-substrat de résistivité est exposé en figure 2.3.6. La présence de franges de Kiessig sur une large plage angulaire est visible, attestant d'une rugosité de surface du film relativement faible. La très bonne qualité du spectre et de son ajustement paramétrique permet de conclure à aucun gradient d'épaisseur dans le film.

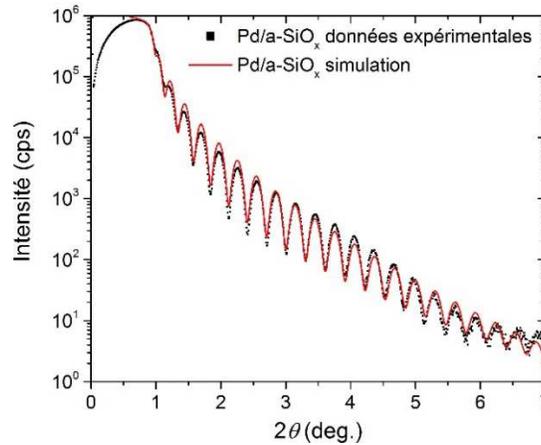


Figure 2.3.6 : Réflectométrie X d'un film de Pd de 27,9 nm d'épaisseur déposé avec le porte-substrat de résistivité.

c) La morphologie du film et des contacts

Notre souci de tester l'homogénéité des films déposés et d'examiner les effets d'ombrage en bord de masque nous a conduit à étudier par microscopie confocale interférométrique (MCI) le film et les contacts d'or. Un schéma de principe de la technique est présenté sur la figure 2.3.7.

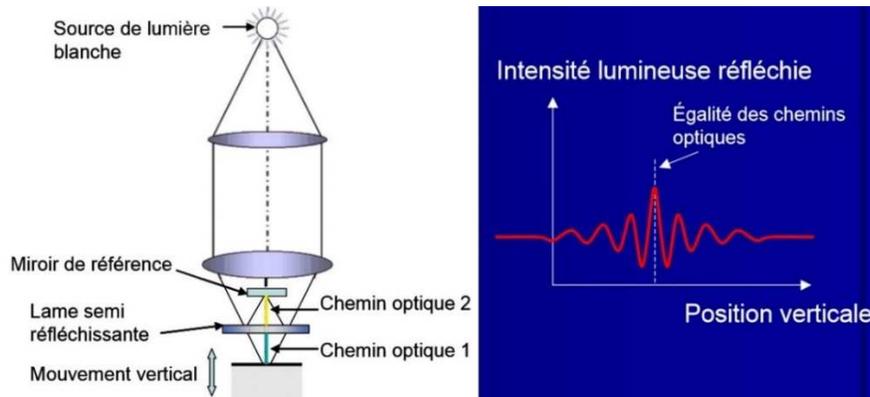


Figure 2.3.7 : Schéma de principe de la MCI.

Le principe repose sur l'interférence de la source de lumière blanche avec elle-même. Pour cela, le faisceau source est découpé en deux faisceaux par une lame semi-réfléchissante. La lumière réfléchi par ces deux faisceaux qui interfèrent est captée par une caméra CCD. Pour déterminer la variation de hauteur de la surface, l'un des chemins optique est connu grâce à un miroir de référence et l'échantillon est mis en mouvement verticalement. De la période des interférences, il est possible de déduire le profil de surface avec une résolution de 0,1 nm verticalement. La résolution latérale sur le microscope Taylor Hobson Talysurf CCI (avec l'objectif $\times 50$ utilisé) est de 0,36 μm . Cette technique a été préférée à l'AFM car elle permet de balayer des dimensions latérales plus larges et de pouvoir obtenir l'ensemble du profil de hauteur. La morphologie des contacts d'or a été étudiée car deux problèmes peuvent en effet se présenter :

- si les bords des contacts d'or sont très abrupts, ils pourraient masquer le dépôt en bordure ;
- si les bords sont très étendus, le film se déposera partiellement sur une surface d'or.

Pour minimiser ces problèmes, nous avons opté pour des contacts d'or relativement fins (100 nm) et des masques en croix ou en bande de seulement 500 μm d'épaisseur pour les déposer. Le profil des plots d'or est visible sur la figure 2.3.8a.

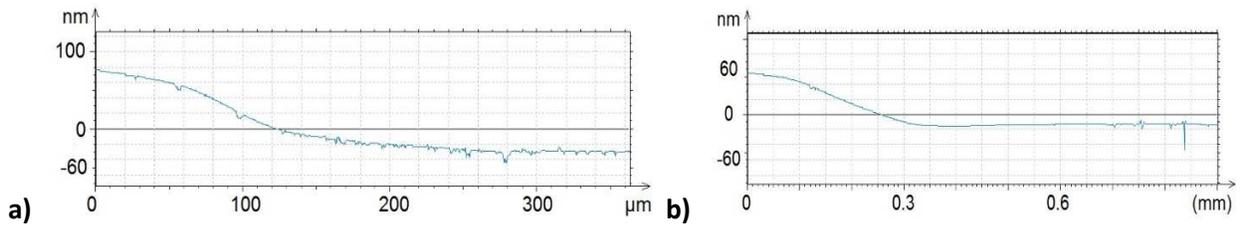


Figure 2.3.8 : Profils de hauteur : **a)** D'un plot d'or ; **b)** D'un film mince de Pd obtenus par MCI.

Le profil de hauteur de la figure 2.3.8a a été obtenu en le moyennant sur une largeur d'échantillon d'environ 100 μm . Il permet de mettre en évidence que l'extension de la marche du plot d'or est de l'ordre de 160 μm , soit un angle de marche de seulement $3,6 \cdot 10^{-2}$ degrés. Le profil très doux de cette marche n'introduira donc pas d'effets d'ombrage lors du dépôt du film et son extension reste relativement faible comparée au diamètre de la zone échantillon. Pour un film mince de Pd de mobilité atomique intermédiaire déposé avec le montage de résistivité (cf. Fig. 2.3.8b) l'inhomogénéité de hauteur du film s'étend latéralement sur environ 300 μm en bordure de masque. Cette valeur est à comparer aux 500 μm donnés par Barnat *et al.* [Barnat, 2002] qui est la valeur la plus faible donnée dans la littérature.

Dans le cas d'un film mince de W (cf. Fig. 2.3.9a), de faible mobilité atomique, l'extension latérale atteint plutôt 500 μm . La faible mobilité atomique du W peut expliquer que les effets d'ombrage soient plus marqués. Un profil de hauteur pris au milieu du film pulvérisé est présenté figure 2.3.9b. Le profil obtenu est plat sur une extension latérale de près d'1 mm, hormis deux pics attribués à des poussières en surface. Le film déposé apparaît donc parfaitement homogène en épaisseur si l'on exclut les effets en bord de masque d'une extension latérale de 500 μm .

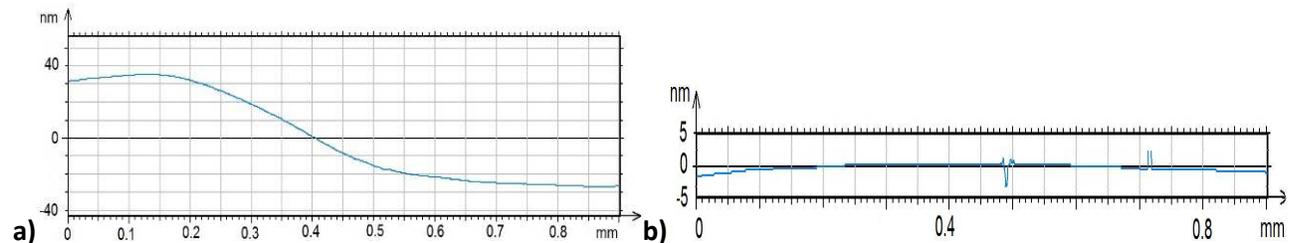


Figure 2.3.9 : Profils de hauteur : **a)** En bordure ; **b)** Au centre d'un film de W obtenus par MCI.

2.3.3 De l'enjeu d'une mesure précise et en temps réel de la résistivité et représentations associées

Dans cette section nous détaillerons tout d'abord le système d'acquisition de la mesure de résistivité « 4 pointes » utilisée, puis nous discuterons les différents stades d'évolution d'une mesure typique de résistivité représentée selon $\rho_f = f(h_f)$ ainsi que les différentes représentations proposées dans la littérature pour discuter ces évolutions.

a) Acquisition informatique de la résistivité électrique

Il faut se rappeler que lors d'un dépôt la résistance passe de celle du substrat (de l'ordre de quelques $\text{k}\Omega$ pour le Si(001) dopé) à celle du film, pouvant être inférieure à 1Ω , alors que certains des effets décrits

précédemment (cf. §2.1) entraînent des variations de la résistance électrique de l'ordre de 10^{-2} (adsorption d'impuretés). Il est donc nécessaire de mesurer dans le même temps la résistance sur une grande plage et très précisément. Les trois fils issus du collecteur sortent à l'intérieur d'une gaine blindée dont l'extrémité est branchée sur un appareil de mesure de résistivité utilisable en mode « 2 pointes » ou « 4 pointes » Keithley® 2700 selon le schéma présenté sur la figure 2.3.10.

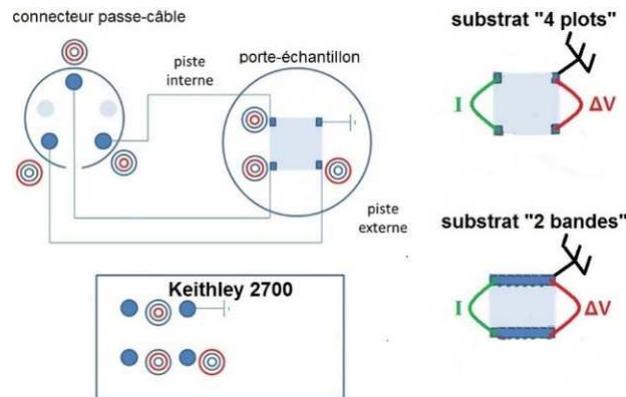


Figure 2.3.10 : Schéma du branchement des contacts en or sur le multimètre Keithley®.

Le courant délivré par le multimètre est fixé à 1 mA. La puissance dissipée dans le film par la mesure passe donc de 4 mW avant dépôt ($R_f = 4 \text{ k}\Omega$) à une puissance de l'ordre de quelques μW ($R_f \sim 10 \Omega$) lorsque le film devient continu. Le schéma de l'injection du courant et de la mesure de la tension en mode « 4 plots » (cf. Fig. 2.3.10) est très similaire à celui de Barnat *et al.* [Barnat, 2003]. Grâce à la géométrie VdP symétrique utilisée une seule mesure de résistance est nécessaire et le facteur géométrique f de l'équation 2.2.7 est en principe égal à 1. Nous avons aussi travaillé avec des contacts sous forme de bandes selon la méthode d'Arnalds *et al.* [Arnalds, 2007] tout en maintenant cependant 4 pointes pour les mesures (cf. Fig. 2.3.10). Ce type de mesure permet également de s'affranchir de la résistance de contact. L'hypothèse de VdP de petits contacts devant les dimensions du film n'est certes pas respectée ici. Cependant, l'étude minutieuse du travail de VdP permet de mettre en évidence que si cette hypothèse est critique dans le cas de mesures d'effet Hall, elle l'est moins dans le cas de mesures de résistivité.

L'utilisation d'amplificateurs « lock-in » ou la mise à un potentiel négatif de l'échantillon qui permettrait de filtrer l'influence de l'alimentation RF ou bien le courant passant au travers du plasma n'est pas nécessaire pour notre montage car :

- la distance cible-substrat étant de 18 cm^8 , l'échantillon est suffisamment éloigné du plasma créé au niveau des cibles⁹ ;
- aucune tension de polarisation sur le substrat n'a été appliquée ;
- aucune bobine RF n'est utilisée, contrairement à Barnat *et al.*, pour obtenir une ionisation secondaire.

Notons cependant que pour certains échantillons, une sous-couche d' α -Si a été déposée en mode RF. La perturbation de la mesure de résistivité par la source RF a pu être observée. Ce phénomène est cependant réversible à l'arrêt du dépôt de la sous-couche lorsque l'alimentation RF se coupe, ce qui permet de suivre la résistivité durant la croissance subséquente du film. En outre, l'usage de la source RF en cours de mesure est pour le moment à proscrire, aucun système de filtrage n'étant installé.

⁸ Précisons que cette distance a été volontairement choisie à la conception du bâti de manière à éviter tout échauffement involontaire du substrat et à contrôler au mieux l'énergie moyenne déposée par atome.

⁹ L'absence d'évolution de la résistivité à l'arrêt du dépôt atteste qu'aucun courant ne provient du plasma.

La dernière partie de l'acquisition est constituée d'un ordinateur PC sous Windows 7® sur lequel est installé le logiciel LabView® 2012. Ce PC est interfacé avec le boîtier de mesure Keithley® par un port RS232. Le développement d'un programme¹⁰ dans LabView® a permis d'obtenir, en temps réel, le tracé d'une courbe $R_f = f(t)$, avec une fréquence d'acquisition de 10 points par seconde. Les données sont stockées automatiquement dans un tableur en format ASCII. Précisons que la large plage d'acquisition de la mesure ($4 \text{ k}\Omega - 0,1 \Omega$) oblige le boîtier de mesure Keithley® à changer de calibre. Ce changement de calibre empêche l'acquisition aux alentours de $1 \text{ k}\Omega$, sur une durée de l'ordre de la seconde, entraînant un saut sur la mesure assez peu visible graphiquement.

b) Représentation graphique d'une mesure « 4 pointes » acquise en temps réel

La représentation la plus directe consiste à tracer la résistance R_f mesurée en fonction du temps t . Un exemple extrait de nos mesures est proposé figure 2.3.11a pour la croissance d'un film d'Ag sur un substrat de silicium oxydé nativement ($\alpha\text{-SiO}_x$). Cette représentation ne permet cependant pas de discerner les différentes étapes de la croissance puisque une décroissance de R_f en $1/h_f$ est attendue pour un film homogène, décroissance susceptible de masquer les transformations prenant place lorsque h_f croît. Il est donc préférable de représenter l'évolution, soit de la résistivité ρ_f (cf. Eq. 2.2.7-8), soit du produit $R_f h_f$ qui lui est proportionnelle, en fonction de l'épaisseur du film h_f (cf. Fig. 2.3.11b). Le passage de t à h_f est direct moyennant l'utilisation de la vitesse de dépôt déduite de l'analyse XRR. Notons que ce changement suppose que la vitesse de dépôt soit constante dans le temps et donc que h_f croît linéairement avec t . Cette hypothèse n'est satisfaite que pour un film continu. Pour une croissance de type Volmer-Weber (3D), en particulier dans les tous premiers stades, h_f n'est alors qu'une épaisseur effective traduisant la quantité de matière déposée. L'évolution de la résistivité sera alors un outil précieux pour détecter les seuils de percolation et de coalescence. A noter que nous ne nous affranchissons pas de la résistance initiale du substrat à $t = 0$, mais celle-ci n'ayant un impact que sur la valeur absolue de la résistivité avant la continuité du film, et notre étude n'utilisant que les variations relatives de celle-ci avant la continuité, la résistance initiale du substrat n'impacte pas nos résultats.

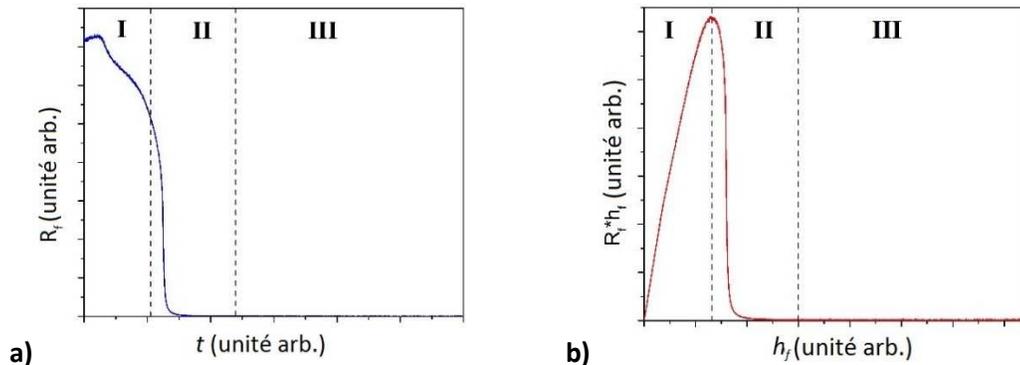


Figure 2.3.11 : Evolutions typiques : **a)** De la résistance en fonction du temps ; **b)** Du produit $R_f h_f$ en fonction de l'épaisseur déposée. Les traits pointillés délimitent les différents stades.

Sur la figure 2.3.11, typique d'une mesure effectuée lors de la croissance de métaux à forte mobilité atomique, trois stades sont clairement visibles :

- durant le **stade I**, la résistivité augmente, alors que la résistance ne varie que très peu. Ce stade est attribué à la **croissance du film en îlots avant percolation**. La diminution de R_f dans ce stade serait

¹⁰ Le programme a été conçu en interne avec l'aide de F. Berneau.

due soit à un courant tunnel entre îlots, soit à une interaction entre le substrat et le film [Maarroof, 1994 ; Rycroft, 1996]. A noter que lorsque $t = 0$, $\rho_f = 0$ car $h_f = 0$ et $R = R_{substrat} \sim 4k\Omega$;

- durant le **stade II**, la chute brutale de résistivité caractérise la **percolation des îlots**. Le maximum de la courbe est donc associé au seuil de percolation, c'est à dire le seuil où les premiers chemins de conduction s'établissent à travers le film. La fin du stade II étant atteinte lorsque le film devient continu, c'est-à-dire a fini de coalescer [Maarroof, 1994 ; Rycroft, 1996 ; Kwon, 2012] ;
- durant le **stade III**, la résistivité est quasi constante, ce qui indique que le film est homogène.

La transition entre le stade II et le stade III est plus ou moins bien définie. Maarroof et Evans ainsi que Rycroft et Evans observent un minimum qu'ils définissent comme l'épaisseur minimum de continuité du film mince, h_{mcf} . En utilisant les formules développées par Pichard *et al.* [Pichard, 1984], Rycroft et Evans [Rycroft, 1996] ont montré que le produit $R_f h_f^2$ pouvait s'écrire pour un film polycristallin et continu selon :

$$R_f h_f^2 = 2K\lambda_0\rho_0 \frac{1-p}{1+p} + K\rho_\infty h_f + R_c h_f^2 \quad \text{avec } h_f > h_{mcf} \quad (2.3.1)$$

Avec, K : le rapport de la distance entre les électrodes sur la largeur du film ;

ρ_∞ : la résistivité du film d'épaisseur infinie [$\Omega.m$] ;

λ_0 : le libre parcours moyen des électrons dans le matériau massif [m] ;

R_c : la résistance de contact [Ω].

Rycroft et Evans reprennent la représentation $R_f h_f^2 = f(h_f)$ proposée initialement par Maarroof et Evans [Maarroof, 1994] (cf. Fig. 2.3.12a). Cette représentation souvent utilisée permet en effet de détecter plus distinctement le seuil en épaisseur assurant la continuité du film, pourtant, elle ne représente aucune grandeur physique. Lorsqu'il existe une résistance de contact non nulle, la dérivée au premier ordre de $R_f h_f^2$ par rapport à h_f comporte en effet un terme positif et un second qui varie linéairement avec h_f :

$$\frac{d(R_f h_f^2)}{dh_f} = K\rho_\infty + 2R_c h_f \quad \text{avec } h_f > h_{mcf} \quad (2.3.2)$$

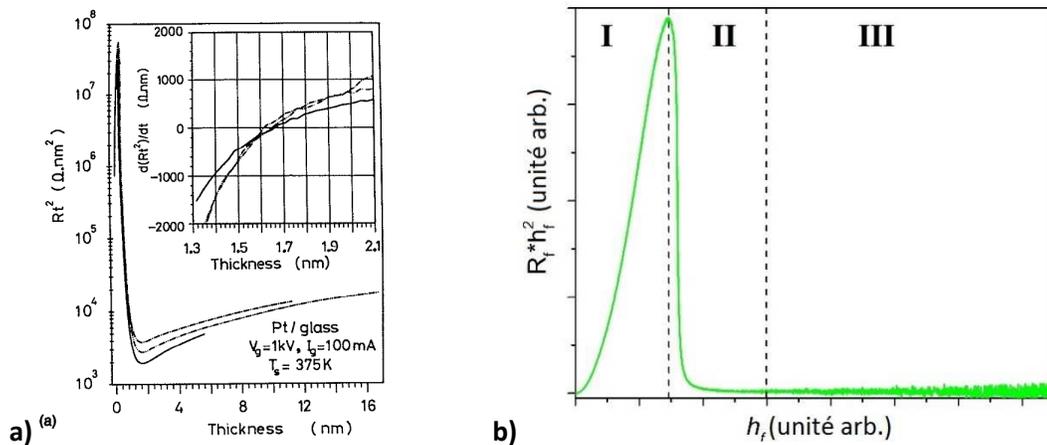


Figure 2.3.12 : Evolution de $R_f h_f^2$ en fonction de l'épaisseur déposée : **a)** Pour un film de Pt déposé sur verre, avec en insert la représentation de l'évolution de la dérivée [Rycroft, 1996] ; **b)** Pour un film d'Ag déposé sur α -SiO_x.

Cette dernière contribution va donc permettre de faire ressortir graphiquement un minimum au seuil de coalescence à $h_f = h_{mcf}$. Les mesures réalisées par le groupe d'Evans étaient, en effet, des mesures à 2 points donc avec $R_c \neq 0$. En revanche, si nous utilisons cette représentation pour le film d'Ag présenté précédemment, nous obtenons la figure 2.3.12b. Cette représentation ne permet pas de mieux définir l'épaisseur de continuité par rapport à la figure 2.3.11b car, dans notre cas, la mesure « 4 points » implique

$R_c = 0$ et le produit $K\rho_\infty$ est très faible dans le cas de l'Ag, ce dernier étant un excellent conducteur ($1,63 \mu\Omega.cm$). La pente de la courbe après la continuité est donc proche de 0 et aucun minimum n'apparaît.

La comparaison montre que cette représentation peut s'avérer plus claire à la lecture dans le cas d'une mesure avec une résistance de contact non nulle, mais n'a pas systématiquement d'intérêt. Il peut donc paraître étonnant qu'elle soit très régulièrement reprise dans la littérature. Récemment, les travaux de Kwon *et al.* effectués sur des films minces d'étain [Kwon, 2012] ont montré qu'il pouvait être avantageux d'utiliser la représentation $R_f h_f^3 = f(h_f)^{11}$ lorsqu'aucun minimum n'est observé sur la représentation $R_f h_f^2 = f(h_f)$ (cf. Fig. 2.3.13a-b). Précisons que les mesures de Kwon *et al.* sont réalisées en résistivité « 4 pointes ». Pour expliquer cela, il est nécessaire de reprendre l'équation 2.3.1 et de multiplier de nouveau par h_f , dans le cas où $R_c = 0$ on obtient :

$$R_f * h_f^3 = 2K\lambda_0\rho_0 \frac{1-p}{1+p} h_f + K * \rho_\infty * h_f^2 \quad \text{avec} \quad h_f > h_{mcf} \quad (2.3.3)$$

Cette représentation permet d'obtenir une pente notablement différente de 0 et donc de rendre plus visible graphiquement le minimum correspondant à la continuité du film. Notons que la valeur ainsi obtenue se trouve par ailleurs en très bon accord avec des caractérisations MEB-FEG *ex-situ* [Kwon, 2012]. Pour autant, si nous appliquons cette représentation à notre film d'Ag (cf. Fig. 2.3.13c) la lecture est à peine améliorée¹².

Dans la suite de ce manuscrit, seules les représentations $R_f = f(t)$ et $R_f h_f = f(h_f)$ seront utilisées.

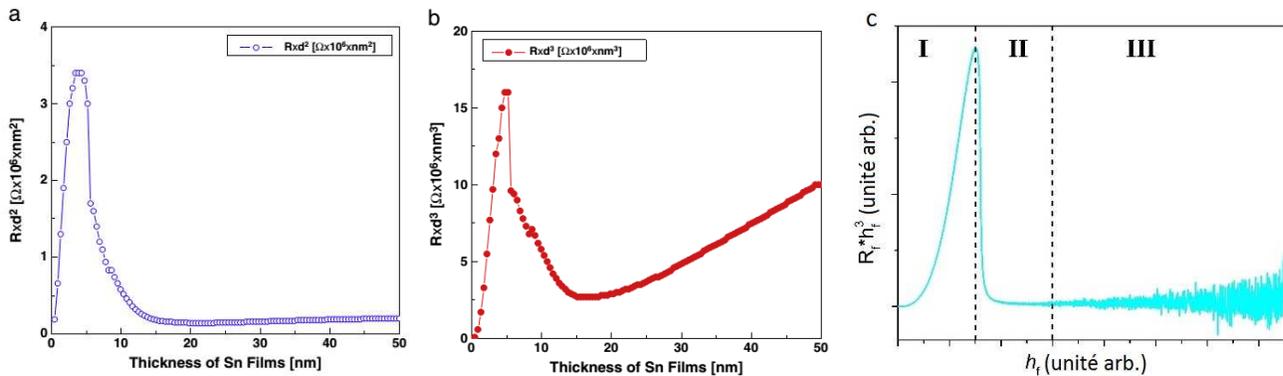


Figure 2.3.13 : Evolution en fonction de l'épaisseur pour un film de Sn déposé sur verre de : a) $R_f h_f^2$; b) $R_f h_f^3$; c) $R_f h_f^3$ pour un film d'Ag déposé sur un substrat d' a -SiO_x.

c) Influence de divers paramètres sur la qualité de la mesure

- Nature et géométrie des contacts et du mode de mesure

La qualité de la mesure a été étudiée comparativement, en géométrie « 4 plots » en mode « 4 pointes », pour des contacts en or et en Al, les seconds ayant été testés car leur coût de fabrication est faible. Les résultats obtenus sont présentés figure 2.3.14a. Lorsque les plots de contacts sont en Al, nous observons sur l'évolution de R_f quelques pics erratiques en début de dépôt et en cours de croissance (cf. insert). Ces pics démontrent une perte de contact transitoire entre la tige d'appui collecteur et le contact en Al. **C'est pourquoi seuls des contacts en or ont été utilisés dans la suite de nos travaux.** Au cours de nos premiers essais, nous avons comparé les évolutions de la résistivité sur des films de molybdène dans les deux géométries de contacts « 4 plots » et « 2 bandes », et, dans ce dernier cas, un essai comparatif entre le mode « 2 pointes »

¹¹ Ce choix a été fait après avoir testé toutes les représentations de type $R_f h_f^n = f(h_f)$.

¹² L'augmentation du bruit en fin de courbe est liée à un bruit sur R_f constant alors que h_f augmente. Cela est d'autant plus visible sur cette courbe car nous multiplions R_f par h_f^3 .

et le mode « 4 pointes ». Soulignons que ces tests ont été réalisés dans de mauvaises conditions de vide résiduel, c'est ainsi que la résistivité de ces films mesurée par la méthode des 4 pointes colinéaire en *ex-situ* atteignait près de 90 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. Les résultats obtenus sont présentés figure 2.3.14b.

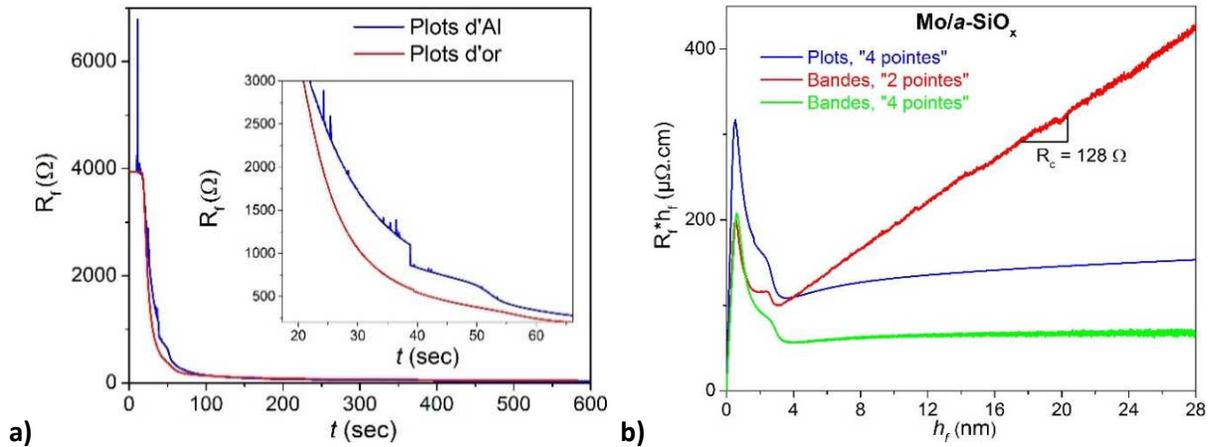


Figure 2.3.14 : a) Evolution de la résistance d'un film mince d'argent en fonction du temps pour des contacts en or (courbe rouge) ou en Al (courbe bleue) avec en insert un zoom sur la fin de la coalescence ; b) Evolution du produit $R_f h_f$ en fonction de l'épaisseur déposée d'un film de Mo avec des contacts en géométrie « 2 bandes » et mesure « 2 pointes » (courbe rouge), en mesure « 4 pointes » (courbe verte) et en géométrie « 4 plots » et mesure « 4 pointes » (courbe bleue).

Nous nous intéressons ici plus particulièrement au régime stationnaire des courbes lorsque le film est continu (*i.e.* le stade III). Nous pouvons remarquer que lors d'une mesure en géométrie « 2 bandes » et mode « 4 pointes », le produit $R_f h_f$ croît légèrement après la continuité, avant d'atteindre une valeur constante de l'ordre 68 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. Pour la géométrie « 4 plots » en mode « 4 pointes », la résistivité atteint également une valeur quasi-constante de l'ordre de 140 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. Enfin pour une mesure en géométrie « 2 bandes » en mode « 2 pointes », la résistivité augmente quasi-linéairement après la continuité avec une pente de l'ordre de 128 Ω . Pour interpréter ces résultats, reprenons l'équation 2.3.1 en la divisant par h_f :

$$R h_f = \frac{2K\lambda_0\rho_0\frac{1-p}{1+p}}{h_f} + K\rho_\infty + R_c h_f \quad \text{avec } h_f > h_{mcf} \quad (2.3.4)$$

Le premier terme de l'équation, variant en $1/h_f$, est maximal pour $h_f = h_{mcf} \sim 1$ nm et décroît très vite avec h_f . Le second terme représente la contribution à $R_f h_f$ de la résistivité en régime stationnaire tandis que le troisième terme est associé à la résistance de contact. Ce dernier terme croît linéairement avec h_f lorsque $R_c \neq 0$. Sur la base de ces remarques, nous pouvons affirmer en observant les trois évolutions que la résistance de contact est peu différente de zéro en mode « 4 pointes » et non nulle en revanche en mode « 2 pointes ». Sa valeur est alors directement donnée par la pente de la droite observée en stade III, soit $R_c = 128 \Omega$. Si nous comparons les deux évolutions en mode « 4 pointes », nous pouvons observer que les valeurs $R_f h_f$ mesurées avec des contacts en géométrie « 4 plots » relativement à la géométrie « 2 bandes » sont systématiquement plus grandes avec évidemment une valeur $K\rho_\infty$ majorée. Cette différence ne peut provenir que du facteur K ou facteur géométrique. Dans les conditions VdP idéales et en géométrie symétrique (*cf.* Eq. 2.2.7), le coefficient K_{VdP} est égal à $\frac{\ln(2)}{\pi} \approx 0,22$. L'emploi du facteur K_{VdP} avec la valeur stationnaire $R_f h_f = 68 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ observée en géométrie « 2 bandes » conduit à $\rho_{\infty in-situ} = 309 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, une valeur 4 à 5 fois plus élevée que la valeur mesurée *ex-situ*. En géométrie « 4 plots », le facteur correctif à appliquer sur K_{VdP} serait évidemment plus grand. Ces résultats sont certainement dus à la faible dimension de l'échantillon et à des points de contact larges et mal définis. La détermination de ce facteur peut être faite par calibration sur la mesure *ex-situ*, méthode utilisée par Barnat *et al.* [Barnat, 2002 ; 2003]. Nous avons cependant préféré garder nos données brutes car dans certains cas nous avons constaté des évolutions de la résistance à la sortie de

l'enceinte qui laissent supposer une réaction avec l'atmosphère pour certains films très sensibles (films sous forte contrainte en tension, films de faible épaisseur). Pour la suite de ce travail, les **évolutions de la résistivité seront donc représentées en se référant au produit $R_f h_f$** non corrigé par le facteur géométrique obtenu par comparaison aux mesures *ex-situ*. Nous avons également réalisé la plupart des expériences dans la **géométrie « 2 bandes » et en mode « 4 pointes »** celle-ci nous permettant de mesurer la valeur de résistivité finale la plus faible.

Afin de vérifier la qualité des films étudiés, nous reportons dans le tableau 2.3.2 les valeurs obtenues sur des films épais (~100 nm) par une mesure *ex-situ* ($\rho_{ex-situ}$) selon la méthode des « 4 pointes » colinéaires ainsi que les valeurs de résistivité des matériaux à l'état massif (ρ_{massif}) prises à 25 °C. Enfin nous comparons ces valeurs aux valeurs finales $R_f h_f$ mesurées *in-situ* pour ces mêmes films en géométrie « 2 bandes » et en mode « 4 pointes ».

Elément	ρ_{massif} ($\mu\Omega.cm$)	$R_f h_f$ ($\mu\Omega.cm$)	$\rho_{ex-situ}$ ($\mu\Omega.cm$)
Ag	1,63	2 – 4	2 – 4
Fe	10	13	16
Mo	5,78	15	14,5
Pd	10,8	12 – 18	12 – 22
Pd ₂ Si ^{b,c}	21 – 23	50	66
Ta- α	13,5	23	25

Réf. : Kittel C. (1983) *Physique de l'état solide*, Dunod Paris, p. 167 ; ^{b,c}[Wittmer, 1978 ; Marani, 1989].

Tableau 2.3.2 : Résultats des mesures de résistivité « 4 pointes » colinéaires *ex-situ* comparées aux valeurs de résistivité du matériau massif associé et valeurs finales du produit $R_f h_f$ en mesures *in-situ*.

La résistivité de nos films minces, toujours supérieure à celle du matériau massif, s'explique par les effets de taille, de microstructure et de morphologies décrits précédemment. Le fort écart observé pour le film de Pd₂Si entre la valeur expérimentale peut s'expliquer par la technique de préparation de ce film, très différente de celles de Wittmer *et al.* [Wittmer, 1978] ou Marani *et al.* [Marani, 1989]. Une discussion plus approfondie sera tenue dans le chapitre 4, dédié à la croissance du Pd.

- **Reproductibilité de la mesure**

La figure 2.3.15a représente les évolutions du produit $R_f h_f$ pour trois dépôts d'Ag réalisés dans des conditions identiques. Les mesures sont des mesures « 4 pointes » avec une géométrie de contact « 2 bandes » pour deux d'entre eux, tandis que le troisième est réalisé en géométrie de contact « 4 plots ». Sur cette figure, nous pouvons remarquer que **l'épaisseur de percolation des films minces est parfaitement reproductible, $5,6 \pm 0,1$ nm**. La valeur de la résistivité en régime stationnaire est aussi parfaitement reproductible pour les deux films déposés en géométrie « 2 bandes » ($\Delta\rho_\infty < 1 \mu\Omega.cm$). Comme dans le cas des films de Mo, le facteur géométrique, applicable à la géométrie « 4 plots », entraîne une valeur $R_f h_f$ en régime stationnaire plus élevée. L'écart observable avant percolation sur la courbe pour la géométrie « 4 plots » est lié au facteur géométrique, mais aussi à la différence de résistance initiale des substrats pouvant varier de 3 à 4 k Ω . A titre de comparaison, nous reportons sur la figure 2.3.15b les résultats des mesures de Fukuda *et al.* [Fukuda, 2008] obtenus sur des films d'Ag. La très mauvaise reproductibilité des mesures obligeait Fukuda à répéter les expériences deux fois afin de discuter les résultats à partir des valeurs moyennes obtenues.

En conclusion, **compte-tenu de la très bonne reproductibilité de nos mesures, un seul échantillon sera déposé pour chacune des conditions expérimentales retenues.**

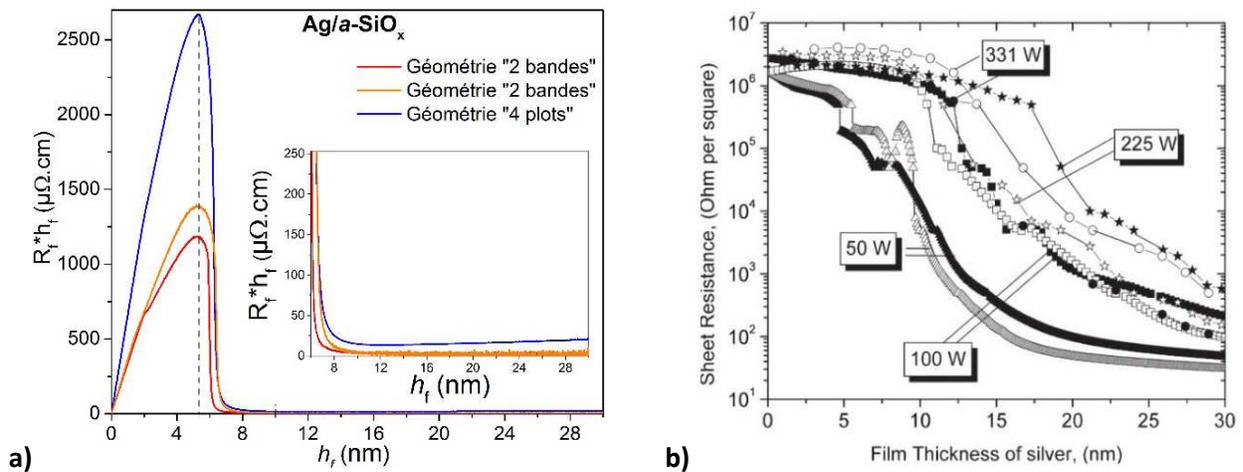


Figure 2.3.15 : **a)** Evolution de la résistivité en fonction de l'épaisseur déposée pour trois films d'Ag réalisés sous des conditions identiques mais mesurés sous des géométries de contact différentes, deux en mode « 2 bandes », un en mode « 4 plots ». La droite en pointillée indique le seuil de percolation et l'insert zoom sur le régime stationnaire ; **b)** Evolution de la résistance lors de la croissance de films minces d'argent déposés à différentes puissances [Fukuda, 2008].

- **Synchronisation et instabilité des contacts**

Une erreur à prendre en compte dans nos mesures est la non-synchronisation de l'acquisition avec l'ouverture du cache au démarrage du dépôt. Cette synchronisation étant faite manuellement et la mesure de la résistivité ayant lieu toutes les 0,1 seconde, le temps de réaction de l'utilisateur entraîne une erreur d'environ 0,5 seconde sur la synchronisation. Pour la gamme de vitesses de dépôt utilisée, cela entraîne une erreur sur la mesure d'épaisseur de l'ordre de 0,05 à 0,1 nm. Cette erreur est à ajouter à celle de 1 % sur la vitesse de dépôt déduite des mesures XRR. Typiquement, cela donne pour un film d'Ag une incertitude sur le seuil de percolation de l'ordre de 0,15 nm, soit 3 %. Cette source d'erreur se retrouve aussi sur la détermination de la résistivité car h_f intervient dans son calcul. L'incertitude sur la mesure de R_f donnée par le Keithley® (notice constructeur) est de 0.0001 %, et donc négligeable. L'instabilité de nos contacts et de l'électronique entraîne aussi une incertitude sur la mesure de R_f (cf. Fig. 2.3.16) qui est constante ($\Delta R \sim 1 \Omega$).

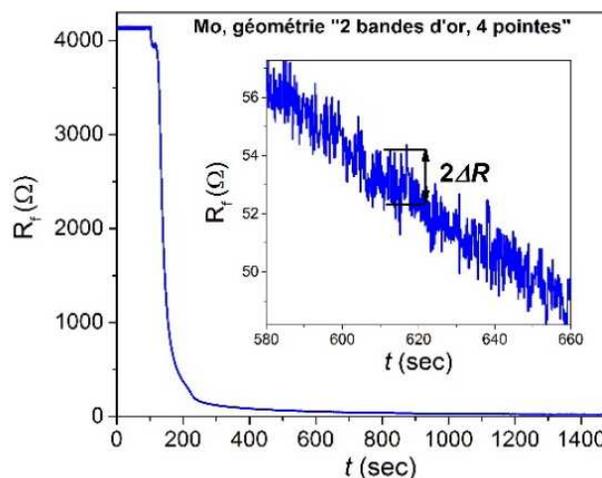


Figure 2.3.16 : Evolution de la résistance en fonction du temps pour un film de Mo et instabilité de la mesure associée (en insert).

L'incertitude relative $\Delta R/R$ est donc grande pour de faibles valeurs de R_f , elle peut par exemple atteindre dans le cas de films d'Ag en régime stationnaire une valeur de l'ordre de 50 %. Cette incertitude est cependant relative à une seule mesure de R_f , or, en régime stationnaire, la valeur déterminée est en fait une moyenne sur N points de mesure. L'incertitude relative sur la moyenne va alors s'écrire (R étant une variable aléatoire) :

$$\frac{\Delta \bar{R}}{\bar{R}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\Delta R}{R} \quad (2.3.5)$$

Avec, N : typiquement de quelques centaines. En considérant $N = 250$, on voit que $\Delta \bar{R}/\bar{R}$ n'excédera pas 1 %. Dans une représentation $R_f h_f$, lorsque h_f augmente les fluctuations sur le produit $R_f h_f$ s'en trouvent amplifiées. L'incertitude relative sur $R_f h_f$ en régime stationnaire (fortes épaisseurs) restera quant à elle inférieure à 2 % en prenant en compte 1 % sur $\Delta h/h$.

2.3.4 Améliorations techniques

La première amélioration « matérielle » à apporter serait d'optimiser le système de rotation du bâti de dépôt PUMA afin de pouvoir tirer profit du système de mesures conçu dans cette optique. La seconde serait de remplacer les pièces isolantes en Téflon par du Macor® de manière à pouvoir réaliser les dépôts et recuits sur une plage de température allant jusqu'à 600°. Afin d'optimiser l'acquisition, il serait utile d'installer un système de filtrage de la source RF en amont du Keithley® de manière à pouvoir réaliser des dépôts en mode radiofréquence sans perturber la mesure. Pour cela, il suffirait d'utiliser un système d'amplificateur « lock-in » et de filtres passe-bas comme décrit par Barnat *et al.* [Barnat, 2003]. Il serait aussi utile de synchroniser le début l'acquisition avec l'ouverture du cache-cible. Ceci peut être fait très simplement en installant un commutateur relié à celui de l'ouverture du cache d'un côté et au déclencheur externe du Keithley® de l'autre. Pour faciliter les études comparatives avec les autres techniques *in-situ* implémentées dans le bâti (MOSS, SDRS) il serait intéressant de connaître les distributions en énergie des différentes espèces pulvérisées atteignant le substrat après transport dans la chambre. Cela nécessite d'effectuer des simulations en prenant en compte la géométrie exacte du dispositif dans le code de calcul SIMTRA. On peut en effet s'interroger sur le rôle des différents masques qui restreignent successivement l'ouverture du flux d'atomes.

2.4 Quelques illustrations des possibilités offertes par ce nouvel outil de diagnostic *in-situ*

Nous avons souhaité à la suite de la description du dispositif présenter quelques résultats directement interprétables afin d'illustrer la sensibilité et les possibilités offertes par cet outil de diagnostic *in-situ*. Les résultats présentés ici sont des résultats préliminaires qui concernent l'influence de divers paramètres intervenant au cours de la croissance de films par pulvérisation cathodique magnétron (T , P_{Ar} , R et enfin le rôle d'une pression partielle d'oxygène). La majeure partie des résultats obtenus sera présentée dans les chapitres suivants dans le cadre d'études plus thématiques, les résultats seront mis en regard des deux autres outils de diagnostic dont nous disposons, le MOSS et la SDRS, puis interprétés.

Nos tentatives d'ajustements paramétriques des évolutions de $R_f h_f = f(h_f)$ sur la base des modèles présentés se sont avérées totalement infructueuses, nous ne les présenterons donc pas. Les différents phénomènes intervenant dans les premiers stades de croissance (croissance en îlots, changements de phase...) occultant tous les effets de taille. Lorsque le film devient continu, que toutes les sources de variation abruptes de la résistivité électrique sont éliminées, nous obtenons assez vite un régime stationnaire où la résistivité est quasi-constante et par conséquent un régime où les effets de taille sont assez peu perceptibles.

2.4.1 Premiers stades de croissance de films minces

a) Croissance d'un film mince d'argent : influence de la température

L'Ag est un métal de forte mobilité atomique dont la croissance s'effectue selon un mode 3D de type Volmer-Weber. L'influence de la température du substrat sur l'évolution de la résistivité électrique lors de la croissance de films minces d'Ag pulvérisés ($0,60 \text{ Pa}$, $0,1 \text{ nm.mn}^{-1}$) sur $\alpha\text{-SiO}_x$ est présentée figure 2.4.1a. Sur cette figure, la résistivité augmente puis chute brutalement avant de tendre vers un régime stationnaire. Un minimum est bien visible sur la courbe présentée en échelle logarithmique (cf. insert). A 25°C le seuil de percolation est observé à $5,3 \text{ nm}$, en bon accord avec les valeurs obtenues par Charton *et al.* et Fukuda *et al.* [Charton, 2004 ; Fukuda, 2008] avec cette même technique. L'épaisseur minimum de continuité du film est estimée ici à $12 \pm 0,5 \text{ nm}$.

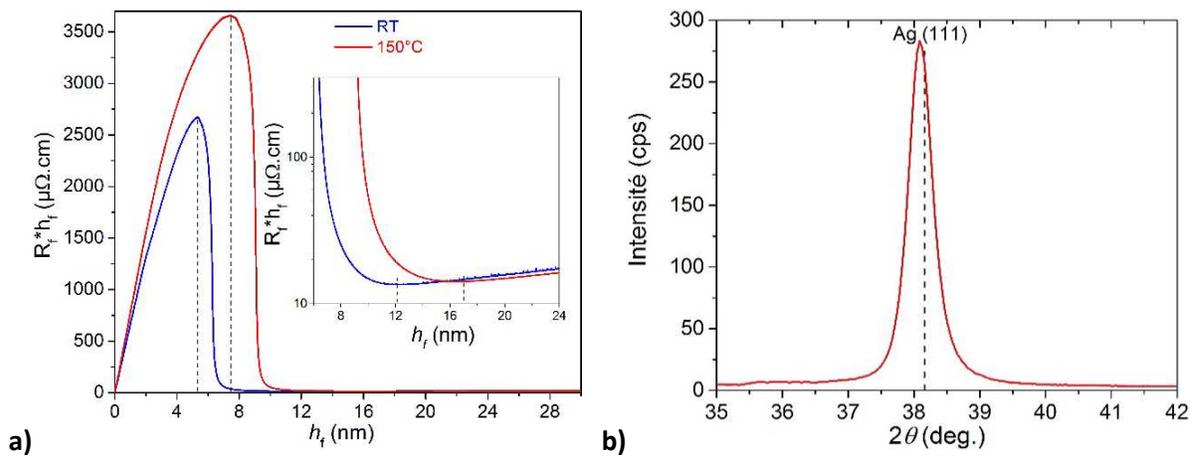


Figure 2.4.1 : a) Evolution de la résistivité de films minces d'Ag déposés à 25°C et à 150°C sur $\alpha\text{-SiO}_x$. Les traits pointillés indiquent le seuil de percolation (graphique) ou l'épaisseur minimum de continuité (insert) ; b) Diffractogramme d'un film d'Ag déposé à 25°C sur $\alpha\text{-SiO}_x$. La ligne en pointillés correspond à la position théorique d'un pic d'Ag orienté (111).

Lors d'un dépôt à une température de 150°C , les épaisseurs de percolation et de continuité augmentent pour atteindre $7,4 \text{ nm}$ et $17 \pm 1 \text{ nm}$ respectivement, conformément à ce qu'ont pu observer Fukuda *et al.* en pulvérisation magnétron ou Warrender *et al.* [Warrender, 2007] par ablation laser. Une augmentation de la température de dépôt (*i.e.* de la température homologue) induit une plus grande mobilité atomique de l'Ag. D'après les modèles de croissance (cf. Chap. 1), cette plus forte mobilité va être favorable à la croissance de plus gros îlots et donc à une diminution de la densité d'îlots. Ce phénomène retarde la percolation et la coalescence des îlots en un film continu. Il est attendu une augmentation de la taille des grains avec la température, ce qui en se référant au modèle M-S doit se traduire par une diminution de la résistivité, c'est effectivement ce que nous observons (cf. insert). La cristallinité des films a été vérifiée par DRX (cf. Fig. 2.4.1b). Un seul pic à un angle de $38,2^\circ$ est visible. Cet angle correspond à une diffraction selon les plans (111)¹³ de la maille cubique à faces centrées (CFC) de l'argent pour la radiation K_α du cuivre utilisée. Les films d'Ag obtenus sont donc texturés selon la famille de plans permettant de minimiser l'énergie de surface du film. Des résultats équivalents ont été obtenus par Agustsson *et al.* [Agustsson, 2008] avec la mesure de résistivité développée par Arnalds *et al.* [Arnalds, 2007] dans le cas de la croissance de films minces de Pt (cf. Fig. 2.4.2).

¹³ Une faible contribution des plans (002) non présentée sur la figure ci-contre est aussi discernable.

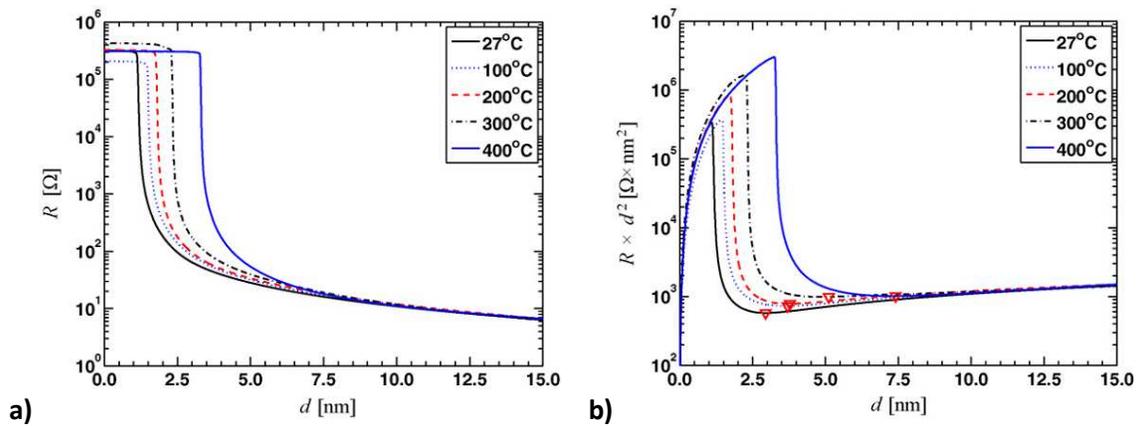


Figure 2.4.2 : Evolution de : **a)** R_f ; **b)** $R_f h_f^2$, en fonction de l'épaisseur déposée pour des films minces de Pt à différentes températures [Agustsson, 2008].

Les faibles épaisseurs de percolation et de continuité mises en jeu dans le cas du Pt sont dues à sa faible mobilité atomique, lui imposant une croissance quasi 2D. L'augmentation de la température homologue permet aux adatoms de Pt de franchir les barrières d'énergie liées à sa diffusion de surface et de tendre vers une croissance en îlots, ce qui se traduit par une épaisseur de percolation plus grande.

Reportons enfin quelques résultats récents [Ingason, 2009 ; Magnus, 2011] concernant la croissance de TiN à différentes températures de dépôt. Rappelons que l'intérêt des alliages TiN est multiple, que ce soit pour leur dureté, leur résistance à l'oxydation ou leur faible réactivité en tant que revêtements protecteurs, ou comme couche barrière, couche d'adhésion ou porte métallique directe dans les MOS « high- k » en microélectronique. La réduction de taille des dispositifs de la microélectronique entraîne une volonté d'obtenir des films ultraminces, denses, continus et à gros grains. La mesure de résistivité « 4 points » est donc un outil idéal pour répondre à ces enjeux. Les résultats obtenus par Magnus *et al.* sont présentés sur la figure 2.4.3. Il est ici intéressant de noter la diminution des épaisseurs de percolation et de continuité du film mince de TiN lorsque la température augmente, alors que pour un élément pur, l'opposé est attendu et observé. Cela est dû à un changement de mode de croissance qui passe de polycristallin à épitaxiale sur le substrat de MgO(100) lorsque la température augmente ; comme cela a été prouvé par DRX. A noter qu'un abaissement de la résistivité finale est parallèlement observé que nous proposons d'attribuer à une diminution de la densité de joints de grains.

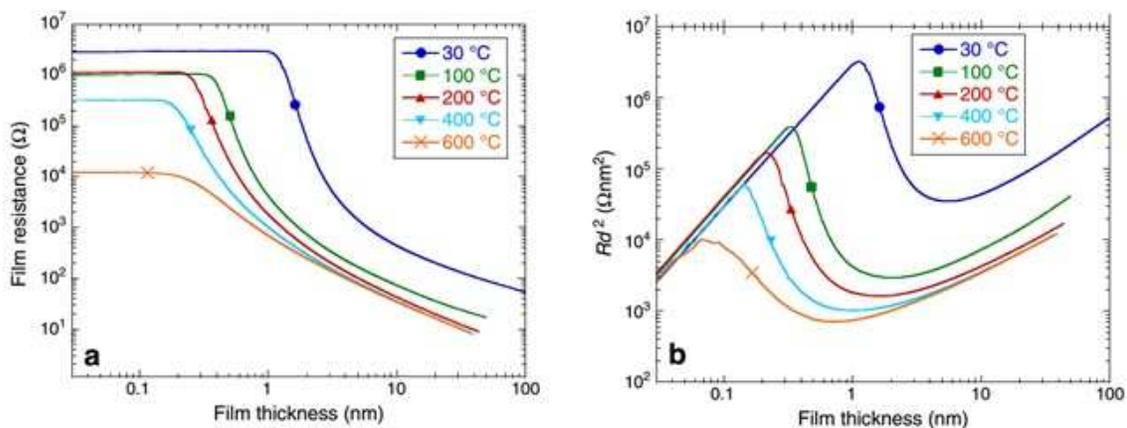


Figure 2.4.3 : Evolution de : **a)** R_f ; **b)** $R_f h_f^2$ en fonction de l'épaisseur pour des films minces de TiN déposés à différentes températures sur MgO.

b) Croissance d'un film mince d'argent : influence de la pression de travail

L'influence de la pression de travail sur la croissance à 25 °C de films minces d'Ag ($R = 0,1 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$) sur l'évolution de la résistivité en fonction de l'épaisseur déposée est présentée figure 2.4.4. Il ressort clairement de ce graphique une percolation plus précoce à 0,16 Pa qu'à 0,60 Pa, celle-ci passant de 5,3 nm à 3,6 nm. Notons aussi que le seuil de coalescence, qui correspond à un minimum difficilement observable ici passe de 12,4 nm à 7,7 nm.

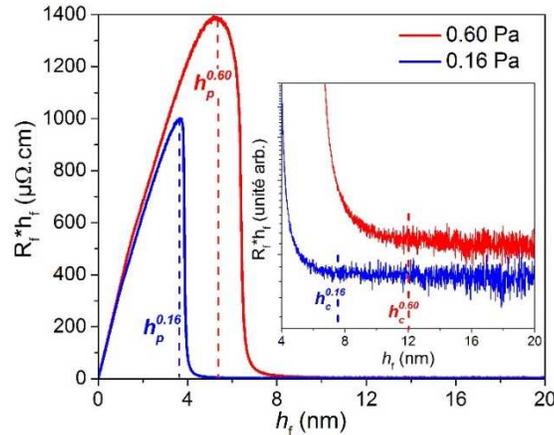


Figure 2.4.4 : Evolution de la résistivité en fonction de l'épaisseur déposée pour des films minces d'argent déposés à deux pressions, 0,16 Pa (courbe bleue) et 0,60 Pa (courbe rouge). Les lignes pointillées représentent les épaisseurs de percolation.

Concernant la littérature, les épaisseurs de coalescence déduites par divers auteurs lors de la croissance d'Ag par évaporation thermique sont significativement plus fortes (de 14 à ~ 40 nm) [Winau, 1991 ; Seel, 2000 ; Magnfält, 2013b]. Cette différence peut s'interpréter sur la base des distributions en énergie des particules. La forte énergie des particules incidentes par pulvérisation (>10 eV) implique la création de défauts en surface qui sont autant de sites de nucléations d'îlots, ce qui conduit à une plus forte densité d'îlots et donc à une plus faible épaisseur de percolation. C'est ce que nous retrouvons ici en diminuant la pression de travail en pulvérisation, l'énergie moyenne des particules a augmenté, donc la densité d'îlots aussi, d'où une percolation plus précoce.

c) Croissance d'un film mince d'argent : influence de la vitesse de dépôt

L'influence de la vitesse de dépôt sur l'épaisseur de percolation lors de la croissance de films minces d'Ag pulvérisés ($P_{Ar} = 0,60 \text{ Pa}$, 25 °C) sur $\alpha\text{-SiO}_x$ est présentée figure 2.4.5. Une légère augmentation de l'épaisseur de percolation de 5,3 nm à 6,4 nm est observée sur cette figure lorsque la vitesse de dépôt augmente de $0,1 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ à $0,3 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Cet effet est un peu à l'encontre de ce que nous pouvons imaginer en nous référant aux mécanismes de croissance 3D. Nous pouvons penser que l'augmentation du flux atomique augmenterait la probabilité de former des dimères et donc la densité de nucléation, ce qui aurait comme effet d'abaisser le seuil de percolation. Les calculs effectués avec un code Monte-Carlo cinétique sur des films minces de cuivre [Yang, 2010] sont en accord avec ce schéma. Pour autant, nos résultats s'accordent avec ceux obtenus par Del Vecchio et Spaepen dans le cas de la croissance de films minces d'Ag évaporés et suivis *in-situ* par la technique MOSS [Del Vecchio, 2007]. Il n'existe aucun consensus actuellement sur l'impact de la vitesse de dépôt sur le phénomène de percolation. Une idée plausible qui semble pertinente a été proposée par Magnfält *et al.* [Magnfält, 2013b] pour expliquer l'influence de la vitesse, à savoir qu'un flux trop rapide peut limiter la diffusion des adatoms de terrasse à terrasse et ainsi limiter la croissance des îlots sur leur périphérie, favorisant ainsi une croissance plus tridimensionnelle.

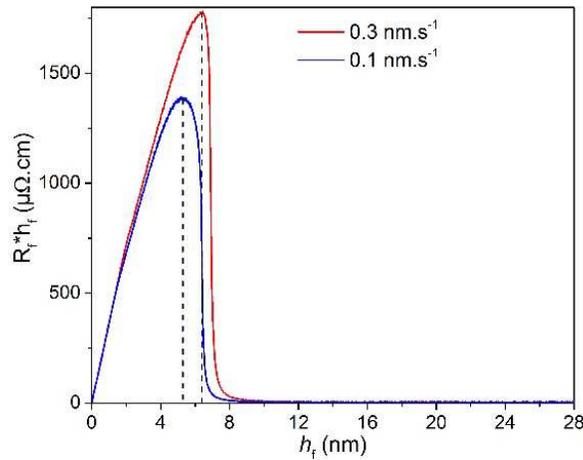


Figure 2.4.5 : Evolution de la résistivité de films minces d'Ag déposés à deux vitesses différentes.

2.4.2 Résistivité électrique et caractéristiques microstructurales des films

a) Influence de la taille de grains

Le rôle de la taille des grains sur la résistivité a été établi théoriquement (modèle M-S, *cf.* §2.1.2c). Il est cependant assez difficile de mettre en évidence cet effet. La difficulté réside dans le contrôle de la taille des grains sans aucune modification des conditions de dépôt par ailleurs. Comme nous le montrerons dans le chapitre 6, nous avons pu satisfaire cette condition en déposant du Ta sur des sous-couches $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ de différentes compositions. Ces sous-couches sur lesquelles le Ta- α croît par épitaxie (*cf.* §5.2.2) permettent de contrôler la taille moyenne des grains dans le plan ou plus exactement la taille latérale des colonnes du film de Ta déposé de ~ 50 nm sur Mo à ~ 150 nm sur $\text{MoSi}_{8\%}$. La figure 2.4.6 représente l'évolution de la résistance vs l'épaisseur pour deux films minces de Ta obtenus par pulvérisation dans des conditions identiques ($0,16$ Pa, $0,05$ nm.s $^{-1}$) mais de tailles de grains différentes. Précisons que la percolation et la continuité (confondues et survenant à $h_f \sim 1$ monocouche) sont indiscernables sur cette courbe représentant l'évolution de la **résistance pour une croissance par épitaxie sur un substrat déjà conducteur**. En outre, remarquons que la résistance du film dont la taille des grains est la plus élevée est systématiquement plus basse que celle du film à petits grains. La résistance finale est de ~ 5 Ω contre 12 Ω pour le film à plus petits grains. Cette expérience met pour la première fois en évidence, *in-situ* et en temps réel, le rôle de la taille des grains proposé par le modèle M-S il y a plus de 30 ans !

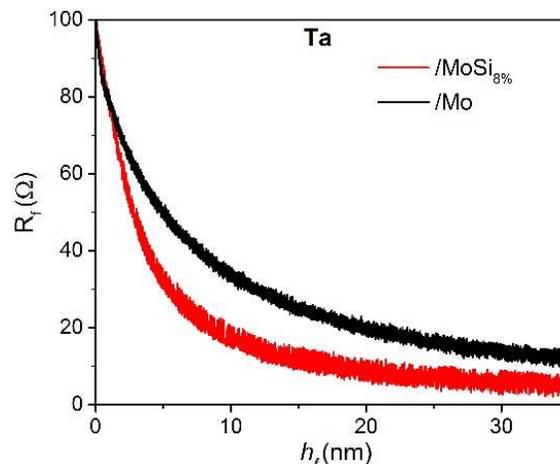


Figure 2.4.6 : Evolution de la résistivité de films minces de Ta déposés sur une sous-couche de Mo (courbe noire) et $\text{MoSi}_{8\%}$ (courbe rouge) en fonction de l'épaisseur.

Ce premier résultat encourageant mériterait d'être étendu à d'autres métaux, mais il reste expérimentalement souvent très difficile de contrôler parfaitement la taille des grains tout en conservant constants tous les paramètres de dépôts. Contrôler la taille des grains par un changement de température ne serait pas satisfaisant car cela peut entraîner d'autres modifications de structure, de morphologie, ou du coefficient thermique de résistivité que nous ne pourrions pas découpler.

b) Croissance de films métalliques sous pression partielle d'oxygène

Des films de Mo ($0,16 \text{ Pa}$, $0,5 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$), Ta ($0,16 \text{ Pa}$, $0,5 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$) et Ag ($0,60 \text{ Pa}$, $0,1 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$) ont été obtenus par pulvérisation à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ sous une pression partielle d'oxygène de 10^{-2} Pa . L'évolution de leur résistivité en fonction de l'épaisseur déposée est présentée figure 2.4.7.

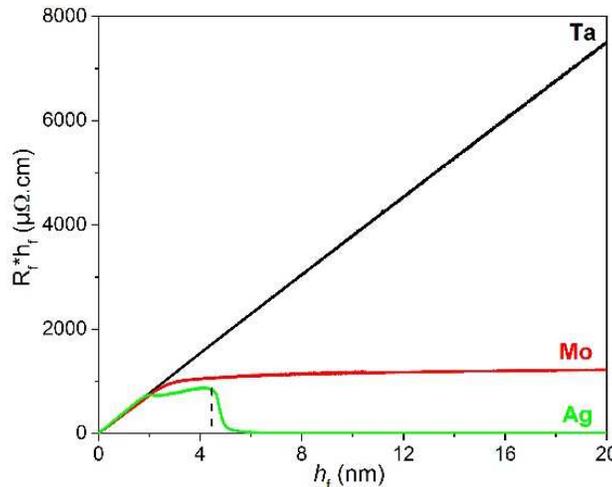


Figure 2.4.7 : Evolution de la résistivité de films minces de Ta (courbe noire), Mo (courbe rouge) et Ag (courbe verte) déposés sur α -Si sous une pression partielle d'O de 10^{-4} mbar en fonction de l'épaisseur. La ligne pointillée marque l'épaisseur de percolation du film d'Ag.

Nous pouvons remarquer que pour une épaisseur inférieure à 2 nm, les courbes sont superposées, indiquant que la conduction se fait toujours au travers du substrat (*i.e.* les films n'ont pas encore percolé). Après 2 nm, aucun changement de pente n'est observé pour le Ta, ce qui traduit que le film formé est plus résistif que le substrat. Pour le film de Mo une cassure de pente est visible et l'évolution devient rapidement constante pour tendre vers une valeur du produit $R_f h_f$ d'environ $1250 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. Pour le film d'Ag, un premier changement de pente a lieu à 2 nm, faisant tendre le produit $R_f h_f$ vers une valeur élevée de $1000 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ avant une chute brutale de la résistivité à 4,2 nm liée à la percolation du film d'Ag dont la résistivité finale est de l'ordre de $2 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. La réactivité de l'oxygène avec l'Ag n'est donc mise en évidence qu'avant la coalescence du film et ne se produit plus lorsque le film devient continu et croît selon une texture préférentielle (111). Les observations lors de la croissance du Ta semblent traduire la formation d'un oxyde de Ta plus résistif que le substrat. Dans ce cas très particulier, la méthode de mesure ne permet pas de distinguer les différents stades de croissance de ce film. Un oxyde semble également formé dans le cas du Mo, oxyde moins résistif que le substrat. Le changement de pente observé à $\sim 2 \text{ nm}$ indique que le film a coalescé. L'évolution du film Ag est plus complexe, à $h_f \sim 2 \text{ nm}$ on peut détecter un seuil de percolation au-dessus duquel la conduction s'effectue principalement dans un film très résistif (oxyde d'Ag). Une chute abrupte de résistivité est ensuite observée à $h_f \sim 4,2 \text{ nm}$, qui semble être associée à une percolation d'un film d'argent quasi-pur, la valeur finale du produit $R_f h_f$ après coalescence étant très proche de celle observée pour une croissance sans flux d'oxygène. Cette percolation précoce du film d'Ag peut être associée à une réduction de la mobilité atomique des adatoms d'Ag à cause de la présence d'adatoms d'oxygène. Notons que la densité finale du film de Ta oxydé

déterminée par XRR est de $9,3 \pm 0,2 \text{ g.cm}^{-3}$, proche de celle de l'oxyde TaO¹⁴ et bien en dessous de la densité d'un film de Ta pur ($16,4 \pm 0,2 \text{ g.cm}^{-3}$). La densité finale du film de Mo n'a pu être extraite des spectres, sans doute en raison d'une très forte rugosité de surface du film. La densité du film d'Ag était de $10,4 \pm 0,2 \text{ g.cm}^{-3}$, identique à celle obtenue sans flux d'oxygène. Les résistivités mesurées *ex-situ* pour les films d'Ag, de Mo et de Ta sont respectivement de $3,6 \cdot 10^3$ et $6 \cdot 10^5 \mu\Omega.\text{cm}$.

Ces résultats démontrent bien ici la différence de sensibilité à l'oxygène entre ces différents métaux et l'apport que peut constituer ce type de mesure pour détecter *in-situ* d'éventuels problèmes de fuite dans le bâti. **Il paraît aussi évident que le dispositif de mesure de la résistivité in-situ et en temps réel proposé est idéal pour étudier la croissance de films minces par pulvérisation en mode réactif.**

2.5 Conclusion et perspectives

Nous nous sommes intéressés dans ce chapitre au développement d'un nouvel outil de diagnostic *in-situ* de la croissance implémenté dans notre bâti de pulvérisation cathodique magnétron, un dispositif de mesure en temps réel de la résistivité électrique. Cette mesure, par sa grande sensibilité aux modifications microstructurales et à la percolation-coalescence du film peut en effet fournir des informations complémentaires aux techniques MOSS et SDRS déjà implémentées et ainsi apporter un éclairage sur les mécanismes de croissance des films minces, en particulier au cours des tous premiers stades.

Préalablement au développement de ce nouvel outil, nous avons mené une large étude bibliographique sur les modèles théoriques permettant de comprendre l'influence des diverses imperfections (épaisseur finie, rugosité, taille de grains, dissymétrie des interfaces, impuretés magnétiques, défauts ponctuels, linéaires ou planaires) sur la résistivité électrique des films minces ainsi que sur les divers développements techniques réalisés. Après avoir présenté la théorie de la mesure de résistivité en mode « 4 pointes », nous avons abordé les aspects plus techniques, en étudiant les différents montages de mesures de la résistivité en méthode « 2 pointes » ou « 4 pointes » développés dans la littérature.

Forts de toutes ces données bibliographiques, nous nous sommes fixés quelques contraintes pour le développement de notre propre outil, à savoir :

- la possibilité d'introduire les échantillons par une canne de transfert, ce qui supposait une prise des mesures par simple contact et de fortes contraintes géométriques ;
- la possibilité d'effectuer une rotation de l'échantillon en cours de dépôt afin d'obtenir des films homogènes en épaisseur et en composition ;
- une grande rapidité d'acquisition afin d'avoir une bonne statistique des mesures et une bonne résolution en épaisseur tout en ayant une faible incertitude sur la mesure.

La réalisation s'est avérée longue et délicate, en particulier pour atteindre les deux premiers objectifs fixés. Le dispositif à l'heure actuelle est opérationnel, les mesures sont reproductibles, la sensibilité sur la mesure de la résistance est meilleure que 1 % et la conception du dispositif permet d'effectuer des études successives sans rompre le vide. Les échantillons (diamètre : 7 mm) présentent également une bonne homogénéité et ceci sans rotation. Des améliorations sont cependant à envisager. Il semblerait en particulier plus avantageux d'augmenter la taille des substrats ($1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$) et de réduire la taille des plots ou bandes

¹⁴ Cette stœchiométrie est à prendre avec précautions car même si le film fait ~60 nm d'épaisseur, celui-ci a été sorti à l'air pour la mesure de densité et a pu se suroxyder post-dépôt.

de contact afin de pouvoir obtenir la résistivité électrique des films à partir des mesures de résistance sans facteur géométrique correctif, (*i.e.* selon le modèle de Van der Pauw). Le dispositif permet d'une manière originale de prendre les mesures en cours de rotation du substrat mais néanmoins des difficultés inhérentes au bâti lui-même rendent ce type de mesure exceptionnelle. Des modifications assez lourdes sont à envisager pour satisfaire cette exigence.

Avant de clore ce chapitre, nous avons voulu apporter quelques illustrations des potentialités de ce nouvel outil. La première étude portait sur les premiers stades de croissance en mode Volmer-Weber d'un film d'Ag/ α -SiO_x. Nous avons pu détecter avec une grande précision ($\pm 0,15$ nm) le seuil de percolation entre îlots ($h_{perc} = 5,3$ nm), grandeur très difficile à déterminer voire inaccessible à partir des autres techniques *in-situ* telles le MOSS et la SRDS. Cette précision nous a permis de montrer qu'une augmentation de la température de dépôt, de la pression ou de la vitesse de dépôt avait pour effet de retarder le phénomène de percolation. La seconde illustration a concerné l'étude de l'influence de la taille des grains, ou plus précisément du diamètre des colonnes, sur la résistivité électrique d'un film colonnaire de métal réfractaire (Ta- α). Cette expérience est un peu un cas d'école car nous avons pu mettre en évidence, grâce à une croissance en épitaxie sur des sous-couches dont les tailles moyennes des grains variaient d'un facteur 3, un fort effet sur la résistivité des films déposés par ailleurs dans des conditions de dépôt parfaitement identiques. Un troisième exemple d'application a porté sur la sensibilité à détecter une certaine réactivité chimique en cours de croissance avec un gaz sous pression partielle relativement basse, en l'occurrence l'oxygène. Nous avons démontré la forte sensibilité des métaux réfractaires à former des couches d'oxyde. Le comportement observé lors de la croissance d'un film d'Ag est plus complexe : une forte réactivité est seulement observée dans les tous premiers stades de la croissance en îlots. Une forte différence de réactivité de l'oxygène adsorbé avec la nature des surfaces exposées et donc de leur structure électronique peut être avancée.

A titre de perspectives à plus long terme, stipulons que la géométrie du porte-échantillon et de la prise de mesure ne nous permettent pas d'envisager simplement l'évolution de notre dispositif pour l'étude de la croissance de films minces déposés en incidence oblique. L'utilisation de notre dispositif pour des mesures d'anisotropie paraît quant à elle tout à fait possible, seuls des modifications de la séquence d'acquisition en faisant varier les points d'injection du courant et de mesure de la différence de potentiel seraient à prévoir.

L'apport de cette technique de diagnostic en complément des techniques de mesure MOSS et SDRS sera largement abordé dans les chapitres suivants.

Chapitre 3 : Premiers stades de croissance de films minces métalliques

Nous avons décidé de présenter dans un premier chapitre de résultats une vue d'ensemble sur la croissance de films minces métalliques. De manière à présenter le plus clairement possible un si vaste sujet, nous avons mis en avant des paramètres pertinents permettant de classer les différents métaux. Le découpage ce de chapitre met en exergue cette « classification »

Ainsi, en première partie, nous introduirons le sujet et nous présenterons les archétypes de métaux couvrant une large gamme de mobilités atomiques, paramètre primordial permettant d'anticiper, avec la structure cristalline d'équilibre, les différents stades de croissance.

Viendront ensuite plusieurs séries de métaux présentés en trois parties correspondant aux fortes mobilités, aux faibles mobilités et aux mobilités intermédiaires.

Enfin, nous finirons ce chapitre en exposant des stratégies expérimentales permettant de contrôler la microstructure et l'état de contrainte de films minces métalliques. Ce contrôle fut un prérequis aux expériences ayant permis d'étendre les modèles de développement de contraintes qui seront présentés en chapitre 6.

3.1 Archétypes en fonction de la mobilité atomique

3.1.1 Introduction

De nos jours, la majeure partie des films minces sont déposés par des techniques de dépôts PVD avec condensation du flux d'atomes incident sur des substrats solides [Ohring, 2002 ; Martin, 2009]. Lors de dépôts PVD, la forte sursaturation d'adatoms en surface ($> 10^{13} \text{at.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$), la faible température homologue ($< 0,3$) [Petrov, 2003] et le refroidissement rapide des atomes du flux lors de la condensation ($\sim 10^{13} \text{K.s}^{-1}$) [Barbee, 1977] entraînent des conditions de croissance loin de l'équilibre menant à la stabilisation de phases métastables ou de microstructures uniques lors des premiers stades de croissance. Les films minces obtenus sont généralement polycristallins avec une microstructure étroitement liée aux premiers stades de croissance. Lors de ces premiers stades, une grande variété de phénomènes s'y déroulent, parfois simultanément : nucléation, coalescence, cristallisation, ségrégation, forte réactivité d'interface, croissance de grains... Ces processus sont influencés par les conditions de dépôts, pilotés à la fois par la thermodynamique (température, énergie déposée) et la cinétique (flux). Comprendre comment ces effets influencent les différents phénomènes survenant dans les premiers stades de croissance à l'échelle atomique est primordial pour le contrôle d'une architecture optimisée des films minces permettant la synthèse de films minces fonctionnels. L'enjeu est d'abord scientifique, par la compréhension des mécanismes atomistiques guidant l'agencement de la matière, mais il est aussi sociétal pour la simple raison que l'approche utilisée (« bottom-up ») permet une faible utilisation des ressources minières et une miniaturisation à l'origine de :

- l'augmentation des performances des dispositifs de microélectronique ;
- l'utilisation des films minces fonctionnels en tant que revêtements ;
- l'incorporation de nano-objets dans de nouveaux dispositifs médicaux...

En outre, le développement de contraintes lors de la croissance de films minces pouvant atteindre plusieurs GPa dans le cas de dépôts PVD (cf. Fig. 3.1.1), mène à des défaillances prématurées par le cloquage ou la délamination des films. Ce problème majeur pour les technologies des films minces a fait l'objet de nombreuses études (cf. §1.3), et de nombreux progrès ont été faits vers la compréhension des premiers stades de croissance, grâce à la mesure de la courbure du substrat *in-situ* et en temps réel par la technique MOSS, permettant de sonder la dynamique de la croissance avec une sensibilité de l'ordre de la monocouche. Le rôle de la microstructure, de la morphologie de surface, de l'incorporation de défauts et de l'adsorption d'impuretés, lié aux conditions de dépôts, a pu être investigué. Néanmoins, les études de la littérature sur les mécanismes atomistiques à l'origine des contraintes se sont presque exclusivement concentrées sur éléments de forte mobilité atomique.

Dans ce chapitre, nous allons dresser une vue d'ensemble des évolutions de contraintes typiques pour différents métaux couvrant une large gamme de mobilités atomiques (Ag, Au, Pd, Ir, Fe, Mo, Ta, W), avec l'intérêt supplémentaire d'avoir tous été déposés dans le même bâti de dépôt avec des conditions similaires (cf. Fig. 3.1.1). Nous mettrons de l'emphase sur l'étude des premiers stades de croissance avec la possibilité unique dont nous disposons de coupler trois techniques de mesures *in-situ* et en temps réel : la mesure de courbure du substrat (MOSS), la mesure de réflectance différentielle de substrat (SDRS), et la mesure de résistivité « 4 pointes ». Ces études *in-situ* seront combinées à des caractérisations structurales et morphologiques *ex-situ*. Nous verrons que les modèles actuels permettent d'expliquer qualitativement une grande partie des évolutions de contraintes observées expérimentalement. En choisissant soigneusement les modèles, un ajustement quantitatif de certaines évolutions de contraintes est proposé.

3.1.2 Vue d'ensemble du développement de contraintes dans les films minces métalliques

Avant de présenter plus en détails les différents métaux étudiés en fonction de leur mobilité atomique, nous nous proposons de dégager des caractéristiques typiques à partir d'une vue d'ensemble de l'évolution de la contrainte en cours de croissance (cf. Fig. 3.1.1). Ces films ont tous été déposés à 25 °C, à des pressions de 0,16 Pa (0,60 Pa dans les cas Au et Ag¹⁵) et à des vitesses comprises entre 0,06 et 0,1 nm.s⁻¹ sur substrats neutres. A partir de cette figure, quelques constats généraux peuvent être faits :

- quelle que soit l'espèce déposée, après une évolution de la contrainte non monotone dans les premiers stades de croissance ($h_f < 15$ nm) un régime de contrainte stationnaire est atteint dont l'amplitude varie de - 4,87 GPa à + 1,86 GPa. Cette amplitude est de l'ordre de - 0,2 GPa pour les éléments de plus forte mobilité atomique (Au, Ag, Pd) ;
- si l'on regroupe les métaux en fonction de leur structure cristalline d'équilibre¹⁶, on constate que les éléments de structure cubique à faces centrées (CFC) ont des caractéristiques communes, à savoir une évolution des contraintes en faible compression puis en tension avant de rebasculer vers un régime stationnaire en compression (comportement C-T-C), alors que les métaux de structure cubique centrée (CC) présentent des évolutions complexes et dissimilaires à première vue.
- si l'on fixe une température homologue critique autour de 0,15, on remarque que les métaux de forte mobilité ($T_h > 0,15$) sont essentiellement de structure CFC, alors que les métaux de faible mobilité (T_h

¹⁵ Mais cela ne change pas l'allure caractéristique des courbes de force.

¹⁶ Ce regroupement est purement empirique et nécessitera une étude plus approfondie, sûrement par simulation numérique, du rôle que pourrait jouer la distribution électronique (rôle des orbitales d, des 2d voisins...) sur le mode de croissance (*i.e.* la structure cristalline d'équilibre) et donc sur le développement des contraintes qui y est lié.

< 0,15) sont essentiellement de structure CC. Les exceptions concernent le Fe et l'Ir, que l'on peut associer à un cas de mobilité atomique intermédiaire, et feront l'objet d'une étude spécifique (cf. §3.3) ;

- une augmentation quasi-instantanée de la force est observée au tout début du dépôt ($h_f < 2$ nm) dans le cas d'éléments de faible mobilité alors qu'elle demeure quasi nulle dans le cas des métaux de forte mobilité. Ceci traduit une plus forte réactivité à l'interface dans le premier cas ;
- parmi les métaux de structure CC, seul le Ta ne cristallise pas dans sa structure d'équilibre (cf. Tab. 3.1.1). On remarque que sa courbe de force est différente de celles du Fe, Mo et W : en effet on n'observe pas de régime intermédiaire en tension¹⁷.

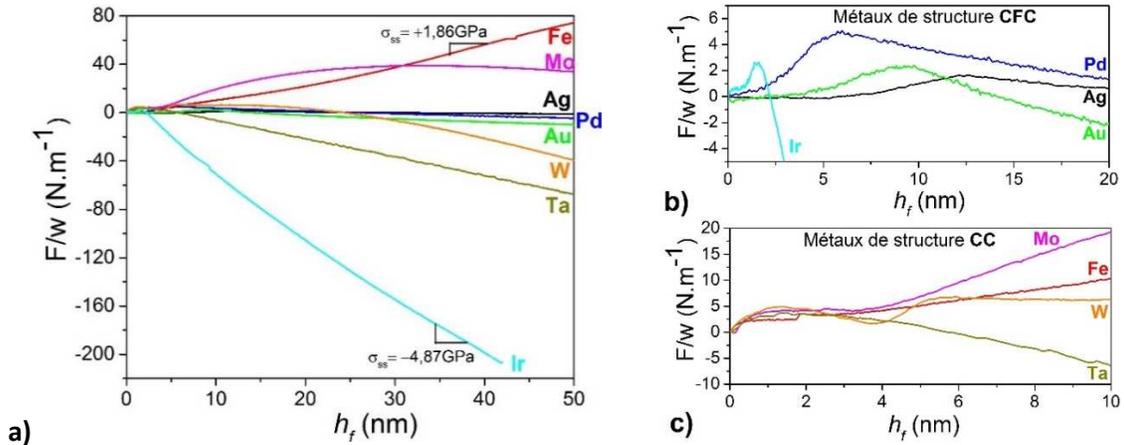


Figure 3.1.1 : a) Vue d'ensemble de l'évolution de la force par unité de longueur pour différents métaux recouvrant une large gamme de mobilités atomiques en fonction de l'épaisseur déposée à 25 °C ; b) Premiers stades dans le cas des métaux de structure CFC ; c) Premiers stades dans le cas des métaux de structure CC.

L'amplitude de la contrainte stationnaire dépend de plusieurs paramètres (cf. Chap. 1). Le fait que toutes les mesures aient été faites à une même température (25 °C) et pour des vitesses de dépôt similaires, permet de se focaliser sur les propriétés intrinsèques du matériau étudié. En revanche, on ne peut exclure des différences de microstructure (taille de grain, rugosité). Si l'on compare le cas de Ir et Ag, on observe un facteur 30 sur la contrainte stationnaire qui ne peut pas s'expliquer si on prend uniquement en compte le facteur ~ 5 existant entre leurs modules bi-axiaux respectifs ($M_{Ir} = 803$ GPa, $M_{Ag} = 172$ GPa).

Élément	Structure	T_h	M (GPa)	ρ_{massif} (g.cm ⁻³)	σ_{ss} (GPa)	γ (J.m ⁻²)
Ag	CFC (111)	0,24	172	10,50	-0,05	1,25
Au	CFC (111)	0,22	189	19,32	-0,23	1,5
Pd	CFC (111)	0,16	288	12,02	-0,25	2,0
Fe	CC (110)	0,16	306	7,86	+1,9	2,3 – 2,4 ^b
Ir	CFC (111)	0,11	803	22,42	-3,4	2,5 – 2,8
Mo	CC (110)	0,10	414	10,2	-0,7	2,9 – 3,0
Ta	Quadratique β -(002)	0,09	175 ^a	16,4	-1,5	2,9 – 3,15
W	CC (110)	0,08	571	19,2	-2,3	3,3 – 3,7
Si	Amorphe	0,18	-	2,33	~ -1	1,1
Ge	Amorphe	0,25	-	5,32	-0,86	1,2

Réf. : ^a[Knepper, 2007] ; ^b[Spencer, 2002]

Tableau 3.1.1 : Quantités physiques et expérimentales relatives aux différents métaux étudiés. T_h est la température homologue, M le module biaxial dans la direction de la texture obtenue, σ_{ss} est la contrainte de croissance en régime stationnaire, γ est l'énergie de surface dans la direction de la texture obtenue. Sont également reportées les données relatives au Si et Ge utilisés comme sous-couches ou élément d'alliage dans le cas de codépôts.

¹⁷ L'origine de la stabilisation de cette phase métastable fait l'objet du chapitre 5.

Le tableau 3.1.1 résume les caractéristiques physiques des différents métaux étudiés. Tous les films obtenus sont cristallins, texturés selon la direction (111) pour les métaux de structure CFC et selon la direction (110) pour les métaux de structure CC, à l'exception du Ta, dont la structure correspond à la phase métastable Ta- β , de structure quadratique, et texturée selon la direction (002).

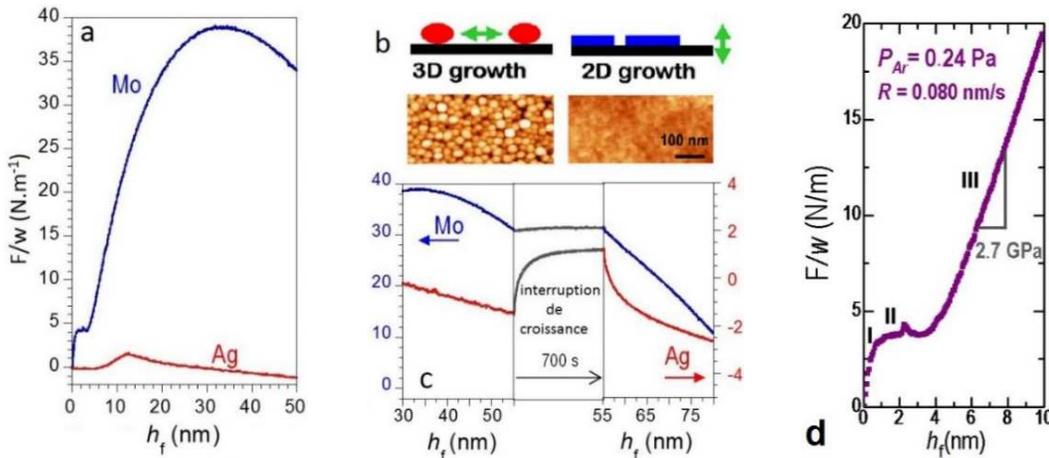


Figure 3.1.2 : **a)** Evolution comparative de la force par unité de longueur pour un film de forte mobilité atomique (Ag, $R = 0,105 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$, $P_{Ar} = 0,35 \text{ Pa}$) et un film de faible mobilité atomique (Mo, $R = 0,080 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$, $P_{Ar} = 0,24 \text{ Pa}$) déposés sur un substrat amorphe ; **b)** Images AFM ($500 \times 250 \text{ nm}$) (échelle de hauteur : $0 - 15 \text{ nm}$) de la topographie de surface de films d'Ag ($h_f = 3,1 \text{ nm}$) et de Mo ($h_f = 6,7 \text{ nm}$) et schémas de la croissance 3D et 2D correspondants ; **c)** Evolution de la force par unité de longueur pour des films d'Ag et Mo avant et après arrêt du flux pour une épaisseur $\sim 55 \text{ nm}$ (l'échelle en ordonnée est différente pour chaque film) ; **d)** Zoom sur les premiers stades du Mo.

A travers l'exemple du Mo et Ag (cf. Fig. 3.1.2), pris comme archétypes d'un métal de forte et faible mobilité, respectivement, nous pouvons mettre en avant les points suivants :

- l'amplitude des contraintes mises en jeu est très différente, avec une variation de la force par unité de longueur atteignant $40 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ dans le cas du Mo et seulement $2 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ dans le cas de l'Ag. (cf. Fig. 3.1.2a) ; c'est également le cas au tout début du dépôt ($h_f < 2 \text{ nm}$) où la force évolue de manière très abrupte en tension dans le cas du Mo ;
- à l'arrêt du dépôt, la contrainte stationnaire de compression du film d'Ag se relaxe de façon réversible, alors qu'aucune évolution n'est visible dans le cas du Mo figure (cf. Fig. 3.1.2c).

Dans le cas de l'Ag, un comportement C-T-C est observé : la contrainte initiale en légère compression est associée aux forces de Laplace agissant sur les îlots isolés [Mays, 1968 ; Abermann, 1986]. La contrainte de tension subséquente ($6 < h_f < 12 \text{ nm}$) est liée à la coalescence des îlots (i.e. à la fermeture des joints de grains) [Hoffman, 1976 ; Nix, 1999 ; Freund, 2001]. Le basculement final vers un régime de compression avec relaxation de cette contrainte à l'arrêt du dépôt est lié à l'insertion d'atomes dans les joints de grains (densification des joints de grains) [Chason, 2012a ; Yu, 2014c]. A la reprise du dépôt, et pour des temps d'interruption de quelques minutes (permettant d'atteindre un régime stationnaire), un même état de contrainte stationnaire est recouvré, traduisant le caractère réversible de la relaxation et mettant en jeu des processus de surface. Rappelons (cf. §1.3.3) que pour des temps d'interruption longs ($> 10^4 \text{ s}$) une croissance de grains peut survenir, pour des éléments de forte mobilité atomique, et engendrer une contrainte finale en tension [Yu, 2014b].

Dans le cas du Mo, trois stades bien distincts peuvent être identifiés : le stade I est lié au mouillage du substrat (sous-couche de Si amorphe) par le film de Mo et à la rapide variation induite de la contrainte de surface [Abermann, 1979 ; Cammarata, 2000], qui correspond ici à un saut de contrainte en tension. S'ensuit (stade II) un régime de faible contrainte (se traduisant par un plateau sur la courbe de force) lié à la croissance

d'une couche amorphe. A $h_f = 2,2$ nm, un pic transitoire et parfaitement reproductible est observé correspondant à la cristallisation du film mince de Mo [Fillon, 2010c]. La contrainte évolue ensuite en forte tension ($\sigma_i \sim 2,7$ GPa, stade III) avant qu'un basculement vers un régime stationnaire en compression ($\sigma_i \sim -1,1$ GPa) ne soit atteint au-delà de $h_f \sim 40$ nm. Une étude plus approfondie de ce cas sera présentée §3.3.

Les images de **topographie de surface** obtenues par AFM (cf. Fig. 3.1.2b) pour une épaisseur du film d'Ag de 3,1 nm (*i.e.* avant la coalescence) et une épaisseur du film de Mo de 6,7 nm, montrent des îlots pour le film ultramince d'Ag, caractéristiques d'une croissance tridimensionnelle (3D). Pour le film mince de Mo une très faible rugosité de surface est observée, en accord avec un mode de croissance bidimensionnelle (2D). Ces deux cas typiques, Ag et Mo, correspondent également à une faible et forte réactivité d'interface des espèces métalliques vis-à-vis du silicium.

3.2 Croissance de métaux de forte mobilité atomique

La croissance des métaux de forte mobilité atomique suit une évolution typique de contrainte C-T-C où il est communément admis que ces trois stades correspondent respectivement à la nucléation, la coalescence et l'incorporation d'atomes dans les joints de grains lorsque le film devient continu. Néanmoins, l'équivalence entre le maximum du pic de tension et l'épaisseur de continuité a été déduite de mesures *ex-situ* seulement, laissant un doute subsister quant à cette équivalence, et la croissance de ces différents métaux n'a pas fait l'objet d'études comparatives quantitatives. Nous proposons donc de coupler les mesures MOSS avec les mesures SDRS et de résistivité « 4 pointes » *in-situ* ainsi qu'à des analyses morphologiques et structurales *ex-situ* pour discuter quantitativement des différents stades de croissance.

3.2.1 Vue d'ensemble du développement des contraintes de type C-T-C

La figure 3.2.1a présente les évolutions comparatives de la force par unité de longueur pour trois films de forte mobilité atomique, Ag, Au, et Pd déposés à 25 °C sur un substrat de Si(004) monocristallin oxydé nativement en surface (*i.e.* α -SiO_x). Les conditions de dépôts, les quantités physiques pertinentes et les résultats expérimentaux associés à ces différents films sont donnés dans le tableau 3.2.1.

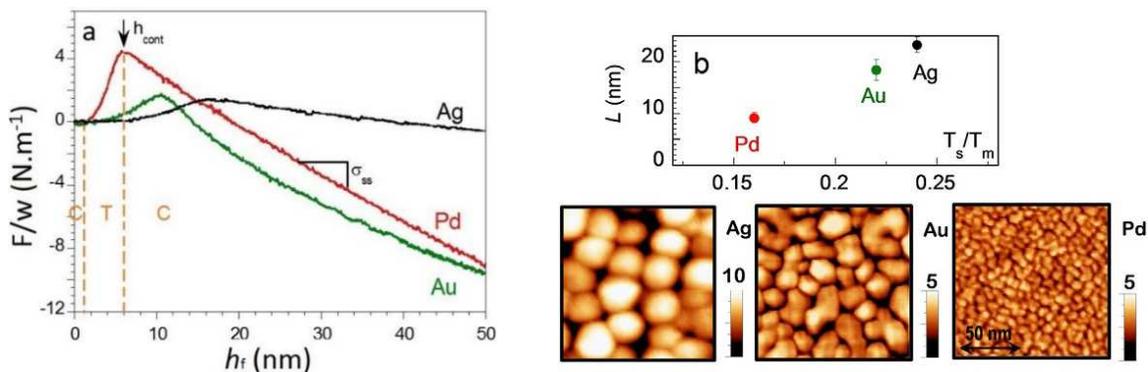


Figure 3.2.1 : **a)** Evolution comparative de la force par unité de longueur en fonction de l'épaisseur pour trois films de forte mobilité atomique (Ag, Au, Pd) déposés sur α -SiO_x. h_{cont} fait référence à l'épaisseur de continuité du film ; **b)** Evolution du diamètre moyen des grains dans le plan, L , déduit des images AFM obtenues sur les films d'Ag ($h_f = 3,1$ nm), d'Au ($h_f = 3,4$ nm) et de Pd ($h_f = 2,3$ nm).

Pour les trois métaux de forte mobilité atomique étudiés, nous retrouvons une croissance C-T-C (les stades correspondants sont indiqués sur la figure 3.2.1a dans le cas du Pd) avec néanmoins des différences notables quant à l'amplitude du pic de coalescence, l'épaisseur de coalescence, et à la valeur de la contrainte en régime stationnaire.

Élément	Structure	T_h	M_{111} (GPa)	σ_{ss} (MPa)	$\gamma_{Si_{(111)}}$ (J.m ⁻²)	R (nm.s ⁻¹)	P_{Ar} (Pa)
Ag	CFC (111)	0,24	172	- 50	1,25	0,105	0,75
Au	CFC (111)	0,22	189	- 240	1,5	0,085	0,75
Pd	CFC (111)	0,16	288	- 280	2,0	0,076	0,16

Tableau 3.2.1 : Quantités physiques et expérimentales relatives aux différents métaux de forte mobilité atomique. T_h est la température homologue, M_{111} le module biaxial dans la direction (111), σ_{ss} est la contrainte de croissance en régime stationnaire, $\gamma_{Si_{(111)}}$ est l'énergie de surface des plans (111), R est la vitesse de dépôt, P_{Ar} la pression de travail.

Aux faibles épaisseurs, $h_f \sim 1$ nm la tendance compressive est difficilement observable, fondue dans le bruit de la mesure, empêchant la détermination quantitative de l'amplitude de la contrainte de nucléation liée aux forces de Laplace.

Le maximum du pic de coalescence est atteint pour des épaisseurs $h_{cont} = 16,5, 10,5$ et $6,0$ nm correspondant respectivement aux films d'Ag, d'Au et de Pd. La formation d'un film continu à des épaisseurs plus élevées lorsque la température homologue augmente est en accord avec la diminution de la densité d'îlots attendue durant l'étape de nucléation-coalescence. Les images AFM (cf. Fig. 3.2.1b) obtenues pour des épaisseurs $h_f \sim 3$ nm permettent, après analyse numérique d'image (cf. §B.3), de déduire le diamètre moyen des grains, L , allant de $L = 23,3$ nm à $L = 9,2$ nm pour l'Ag et le Pd respectivement. Sur ces images, les îlots d'argent ont une forme assez hémisphérique alors que les agrégats d'Au et de Pd ont tendance à être aplatis, avec un rapport d'aspect qui diminue qualitativement lorsque la température homologue décroît. Ces résultats sont en accord avec ceux reportés par Babonneau *et al.* [Babonneau, 2008] déduits d'analyses quantitatives en STEM-HAADF sur des nanoparticules d'Ag et d'Au.

Une fois le film continu, le régime de contrainte stationnaire, σ_{ss} , est rapidement atteint, avec des contraintes de compression qui restent faibles (cf. Tab. 3.2.2).

La densité des films, ρ_{exp} , déduite d'analyses par XRR est quasi-identique à celle du matériau massif. Le rapport du diamètre moyen des grains, D_{av} , sur l'épaisseur du film a été déduit des images AFM obtenues pour les trois films de métaux continus ($50 < h_f < 80$ nm) (cf. Fig. et Tab. 3.2.2).

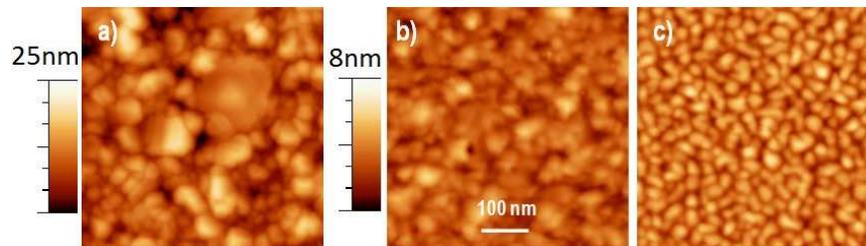


Figure 3.2.2 : Images de topographie de surface obtenues par AFM de films minces de : **a)** Ag ($h_f = 60$ nm) ; **b)** Au ($h_f = 50$ nm) ; **c)** Pd ($h_f = 78$ nm).

Élément	$\rho_{exp} \pm 0,2$ (ρ_{massif}) (g.cm ⁻³)	D_{av} / h_f (nm)
Ag	10,3 (10,50)	100/60
Au	19,5 (19,32)	55/50
Pd	11,9 (12,02)	25/78

Tableau 3.2.2 : Densités expérimentales et théoriques, et rapport du diamètre moyen des grains sur l'épaisseur du film obtenus pour trois films d'Ag, d'Au et de Pd.

Il est intéressant de noter que le diamètre moyen des grains n'est pas égal à l'épaisseur du film, une approximation souvent utilisée lors de l'ajustement par des modèles théoriques de courbes de résistivité *in-situ* et dont nous avons soulevé la forte erreur induite dans l'ajustement. La surestimation de la taille des grains dans le plan entraînant une minimisation du rôle des joints de grains décrit par le modèle M-S.

La cristallinité des films obtenus a été vérifiée par DRX *ex-situ* en géométrie asymétrique de Bragg-Brentano ($\omega\text{-}\vartheta = 0,4^\circ$). Les diffractogrammes obtenus pour les films de Pd (76 nm) et d'Ag (32 nm) sont présentés en figure 3.2.3a. Seul un pic de diffraction correspondant aux plans (111) de la structure CFC de l'Ag et du Pd est visible, indiquant que les films déposés sont fortement texturés¹⁸ avec une direction de croissance selon la direction (111), correspondant à l'empilement de plans denses. Cette orientation est cohérente avec la minimisation de l'énergie de surface du film en cours de croissance.

La figure 3.2.3b présente une micrographie en vue plane obtenue par MET sur des films d'or de 3,4 nm. A ce stade, le film d'or est visiblement discontinu et constitué d'îlots dont certains semblent avoir coalescés. Ces îlots sont cristallins, de structure CFC, comme en atteste le cliché de diffraction électronique en aire sélectionnée présenté en insert, qui montre la présence d'anneaux de diffraction, avec un renforcement de l'intensité pour les plans (111).

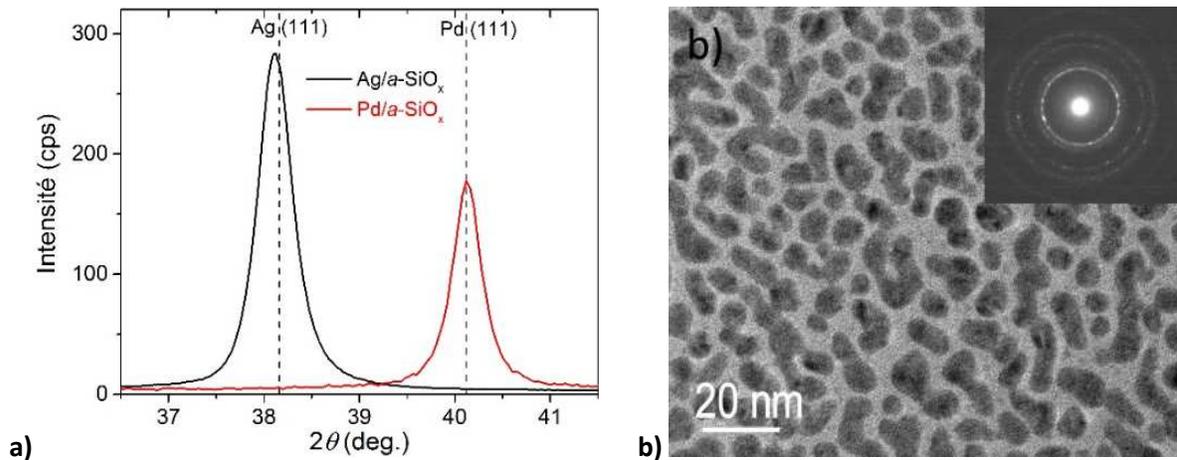


Figure 3.2.3 : a) Diffractogrammes obtenus pour deux films minces d'Ag et de Pd. Les traits pointillés représentent les positions théoriques des pics de diffraction Ag(111) et Pd(111) ; b) Micrographie champ clair obtenue par MET d'un film d'or de 3,4 nm d'épaisseur avec en insert un cliché de diffraction électronique des électrons en aire sélectionnée.

3.2.2 Amplitude de la contrainte de tension à la coalescence, correspondance avec l'épaisseur de continuité du film

a) Amplitude du pic de coalescence

La force motrice à l'origine du développement de contraintes en tension durant la coalescence est le gain d'énergie de surface/interface ($\Delta\gamma = \gamma_{GB} - 2\gamma_s < 0$) lié à la formation d'un joint de grains. Freund et Chason [Freund, 2001] ont montré que la contrainte moyenne de tension à la coalescence s'écrit, dans le cas d'îlots hémisphériques répartis régulièrement sur un réseau carré (cf. §1.3.2b), $\frac{\sigma_{ave}}{M} = A_3 \left(\frac{-\Delta\gamma}{ML} \right)$.

En utilisant le module biaxial M_{111} pour des îlots composés de cristallites de structure CFC orientées dans la direction (111) et en supposant, en l'absence de données quantitatives concernant γ_{GB} , que $\Delta\gamma = -\gamma_s$, d'aucuns peuvent voir (cf. Fig. 3.2.4) que la quantité $\frac{\sigma_{ave}}{M}$, grandeur homogène à une déformation élastique, augmente linéairement avec $\frac{\gamma_s}{ML}$: en accord avec les prédictions théoriques.

¹⁸ Une très faible contribution des plans (211) du film d'Ag est également présente. A noter aussi que le léger décalage des pics par rapport à leur position théorique résulte de l'état de contrainte des films, avec un décalage vers les petits angles si le film est en compression et inversement si le film est en tension.

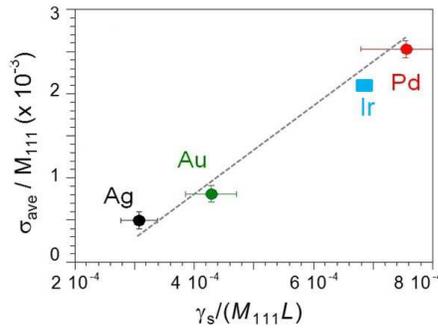


Figure 3.2.4 : Evolution du rapport de la contrainte moyenne de tension à la coalescence, σ_{ave} , sur le module biaxial dans la direction de croissance des films texturés, M_{111} , en fonction du rapport de l'énergie de surface des films, γ_s , sur le produit $M_{111}L$. La valeur pour l'Ir est extrapolée (cf. §3.4.1).

Notons cependant que le traitement de Freund-Chason ne tient pas compte, ni de l'évolution possible de la forme des îlots avec l'épaisseur du film, ni de la structure de marches à la surface au point de contact (jonction triple). Néanmoins, il reproduit de façon satisfaisante l'augmentation de l'amplitude de la contrainte de tension à la coalescence avec la diminution du diamètre moyen des grains dans le plan de la surface.

b) Correspondance entre le maximum du pic de coalescence et l'épaisseur de continuité du film

L'équivalence entre le maximum du pic de coalescence et l'épaisseur de continuité du film a été étudiée par des mesures SDRS pour les trois métaux proposés. La figure 3.2.5 présente quatre signaux SDRS mesurés pour des épaisseurs de 3,4, 5,9, 8,4 et 10,9 nm dans le cas de la croissance du film d'Au.

Pour une faible quantité de métal déposée, des îlots isolés sont formés, entraînant une résonance locale des plasmons de surface (LSPR) qui induit une absorption de lumière pour des longueurs d'ondes situées dans le domaine visible. Cette bande d'absorption se traduit par un maximum du signal SDRS (cf. Fig. 3.2.5 pour $h_f = 3,4$ nm) dont les caractéristiques (position, amplitude, largeur) dépendent des indices de réfraction complexe des îlots métalliques et du substrat, mais aussi de la densité, de la taille, de la forme, et de l'arrangement spatial des îlots.

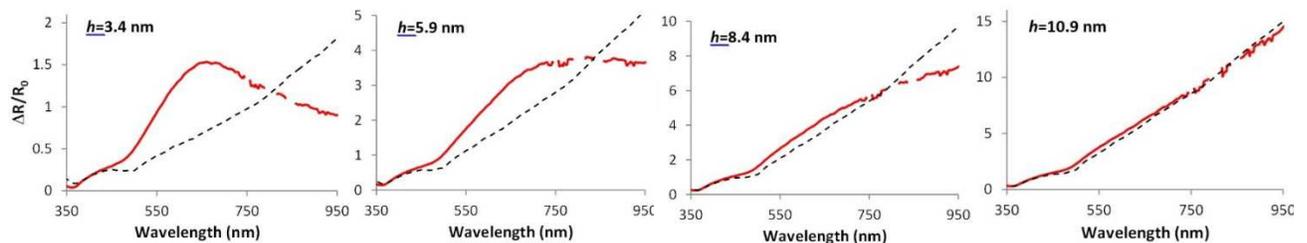


Figure 3.2.5 : Signaux SDRS mesurés (ligne pleine rouge) et spectre simulé dans le cas d'une croissance 2D idéale (ligne pointillée noire) pour différentes épaisseurs d'un film d'Au déposé sur α -SiO_x.

Lorsque l'épaisseur déposée augmente, le pic LSPR augmente en amplitude et en largeur et se décale vers les grandes longueurs d'onde. Ce décalage est couramment observé pour les éléments de forte mobilité atomique par PVD et résulte d'une diminution de la densité d'agrégats et d'une augmentation de leur diamètre moyen. La hauteur moyenne des îlots (dépôt direct), croît à une vitesse plus faible que leur diamètre latéral (diffusion, coalescence), entraînant une diminution du rapport d'aspect corrélée au décalage. Pour une épaisseur de film plus grande ($h_f > 5,9$ nm) la bande d'absorption devient de moins en moins évidente. En effet, au-delà de la coalescence, les agrégats ne peuvent plus être vus séparément et la réponse optique du film devient celle d'un film continu ($h_f > 10,9$ nm) jusqu'à ce que le film devienne opaque aux radiations visibles. A noter que les spectres obtenus pour les films d'Ag et de Pd sont qualitativement similaires.

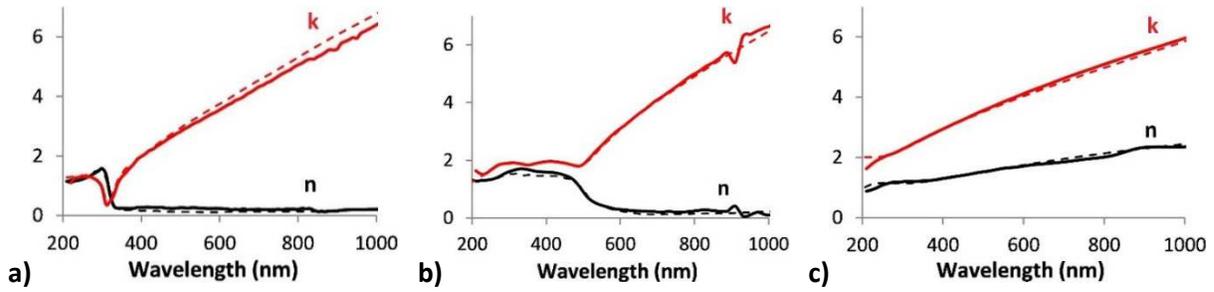


Figure 3.2.6 : Indices de réfraction complexes $n + ik$ pour des films de : **a)** Ag ($h_f = 60$ nm) ; **b)** Au ($h_f = 50$ nm) ; **c)** Pd ($h_f = 78$ nm) mesurés par ellipsométrie (ligne continue) et valeurs tabulées à partir des matériaux massifs (ligne pointillée).

Les indices de réfraction complexes des films ont été obtenus par ellipsométrie spectroscopique (SOPRA GES5) *ex-situ* sur des films d'environ 60 nm d'épaisseur. La partie réelle et la partie imaginaire ont été déterminées en considérant les films opaques¹⁹ puis comparées à des valeurs tabulées (Ag [Palik, 1985], Au [Johnson, 1972], Pd [Rakić, 1998]) (cf. Fig. 3.2.6). Afin de déduire l'épaisseur de continuité des films, la différence entre nos données expérimentales acquises *in-situ* et les courbes théoriques pour un film continu a été calculée de deux manières :

- le calcul de la différence quadratique normalisée entre les mesures à différents temps y^{mes} et les simulations y^{sim} sur tout le spectre (350 – 950 nm), A , tel que :

$$A = \sum_{\lambda_i = 350 \text{ nm}}^{950 \text{ nm}} \left(\frac{y^{mes}(\lambda_i) - y^{sim}(\lambda_i)}{\sum_{\lambda_i = 350 \text{ nm}}^{950 \text{ nm}} y^{sim}(\lambda_i)} \right)^2 \quad (3.2.1)$$

Cette technique permet de tenir compte de l'augmentation du signal en cours de dépôt ;

- le calcul du ratio B entre les pentes des courbes mesurées et simulées dans l'infrarouge (730 – 950 nm). Ce ratio est, dans les tous premiers stades de croissance, négatif, puis celui-ci bascule vers des valeurs positives jusqu'à $B = 1$ qui correspond à la continuité du film. L'épaisseur correspondante à $B = 0$ est liée à une résonance très large pouvant être reliée à l'épaisseur de transition par élongation des îlots juste avant la percolation, où la surface du substrat est essentiellement couverte par des structures isolées et allongées [Elofsson, 2014]. La réponse optique macroscopique serait alors due à la contribution de ces îlots allongés suivant des directions aléatoires.

L'épaisseur de continuité du film correspond alors, dans le cas idéal, à $A = 0$ et $B = 1$. Les épaisseurs de percolation et de continuité obtenues sont présentées dans le tableau 3.2.3 et figure 3.2.7. Ces mesures sont en bon accord avec les épaisseurs obtenues lors des mesures MOSS couplées et **l'idée communément admise à partir de mesures *ex-situ* que le maximum du pic de coalescence intervient au moment de la continuité du film est confirmée par le couplage des mesures MOSS et SDRS *in-situ*.**

Elément	$B = 0 (\pm 0,2 \text{ nm})$	$h_{cont} \text{ (SDRS)} (\pm 1 \text{ nm})$	$h_{cont} \text{ (MOSS)}$
Ag	7,5	14,5	16,0
Au	5,8	11,4	10,3
Pd	1,6	5,0	6,0

Tableau 3.2.3 : Epaisseurs de percolation et de continuité déduites des mesures SDRS pour les films d'Ag, d'Au et de Pd. L'épaisseur de continuité déduite des mesures MOSS est rappelée à titre de comparaison.

¹⁹ L'opacité des films à une si faible épaisseur provient majoritairement de l'angle d'incidence du faisceau lumineux qui est ici à 70° de la normale à la surface de l'échantillon (incidence de Brewster) de manière à maximiser la sensibilité de la mesure. Ainsi, l'épaisseur de film « vue » par le faisceau avant d'arriver au substrat est environ 3 fois supérieure à l'épaisseur nominale. De plus, dans le visible et le proche IR, les métaux sont rapidement opaques (~ 100 nm).

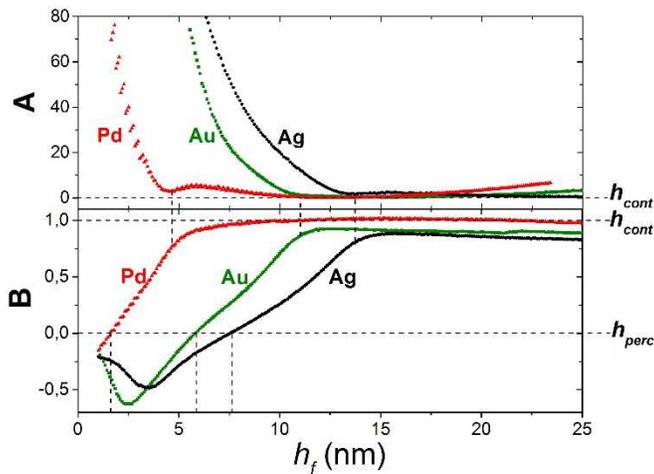


Figure 3.2.7 : Calculs de A et B , pour des films d'Ag, d'Au et de Pd. Les lignes en pointillées correspondent à l'épaisseur de continuité h_{cont} ou à l'épaisseur de percolation h_{perc} .

3.2.3 Détermination de l'épaisseur de percolation de films minces de métaux de forte mobilité atomique

Les épaisseurs de percolation données dans le tableau 3.2.3 ne se traduisent par aucune variation de contrainte significative sur les courbes de force correspondantes (*cf.* Fig. 3.2.1). Pour le film d'Au, les images de la topographie de la surface obtenues par AFM présentées figure 3.2.8 ont permis de montrer que l'épaisseur de percolation semblait très proche d'une épaisseur de 5,9 nm, en accord avec l'épaisseur déduite des mesures SDRS.

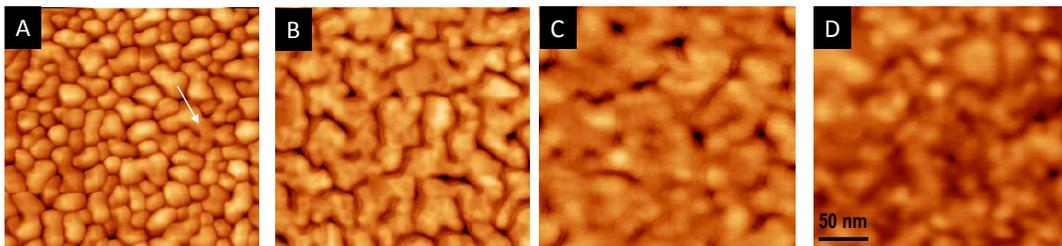


Figure 3.2.8 : Images AFM (250×250 nm, échelle de hauteur : 12 nm) de films d'or à différentes épaisseurs : a) $h_f = 3,4$ nm ; b) $h_f = 5,9$ nm ; c) $h_f = 8,4$ nm ; d) $h_f = 10,9$ nm.

Le couplage des mesures MOSS et SDRS, *in-situ* et en temps réel à des caractérisations par AFM *ex-situ*, ne permettent pas à elles seules de déterminer avec précision l'épaisseur de percolation des films minces. Intervient alors la mesure de résistivité « 4 pointes » *in-situ* que nous avons développée.

La figure 3.2.9 présente le couplage de mesures MOSS et de résistivité « 4 pointes » pour un film d'Ag ($0,36$ Pa, $0,10$ nm. s^{-1}) et un film de Pd ($0,16$ Pa, $0,08$ nm. s^{-1}) déposés sur α -SiO $_x$. Notons que la pression de dépôt du film d'Ag ($0,36$ Pa) est inférieure à celle de la figure 3.2.1, ce qui entraîne une épaisseur de coalescence plus faible (*cf.* Fig. 3.2.10).

Sur cette figure, nous voyons que lorsque le Pd est déposé sur α -SiO $_x$ la résistivité augmente puis chute brutalement pour une épaisseur d'environ 1,6 nm correspondant à l'épaisseur de percolation du film (*i.e.* le premier chemin de conduction électrique) et enfin tend vers un régime stationnaire à partir d'une épaisseur d'environ 6 nm, correspondant cette fois à l'épaisseur de continuité du film. Ceci confirme la croissance 3D du Pd sur Si oxydé avec une épaisseur de percolation qui peut être définie cette fois très précisément. Une interprétation identique de l'évolution de la résistivité dans le cas de film d'Ag conduit à des épaisseurs de percolation et de continuité de 6,1 nm et $\sim 12,4$ nm respectivement.

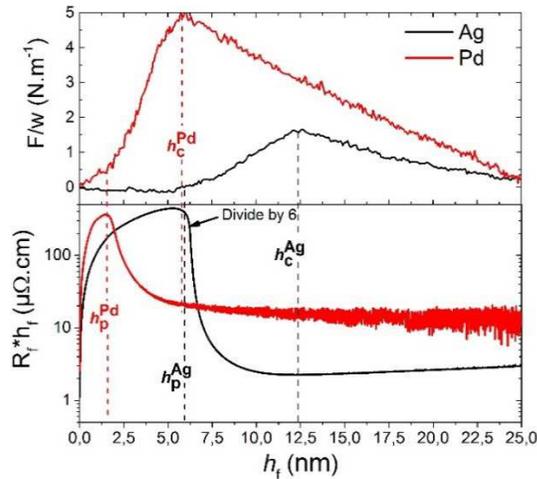


Figure 3.2.9 : Evolution de la force par unité de longueur (partie haute) et de la résistivité électrique en échelle log (partie basse) en fonction de l'épaisseur pour un film d'Ag (0,36 Pa, 0,1 nm.s⁻¹) et un film de Pd (0,16 Pa, 0,08 nm.s⁻¹) déposés sur α -SiO_x.

Pour le film mince de Pd, l'épaisseur de percolation déduite des mesures de résistivité est en excellent accord avec celle déduite de la mesure SDRS pour des conditions de dépôt similaires. Pour le film d'Ag, l'épaisseur de percolation obtenue est inférieure à celle mesurée par SDRS pour une pression de dépôt plus élevée, ce qui est qualitativement en bon accord avec l'écart mesuré sur l'épaisseur de coalescence (~ 20 %). La superposition des mesures MOSS et de résistivité **dans le cas de l'Ag** permet de voir que la continuité du film (pic de tension sur la courbe de force) correspond effectivement au minimum, parfois difficilement visible, de la courbe de résistivité dans le cas de l'Ag. Pour le Pd aucun minimum n'est visible et la continuité du film correspond au tout début du régime stationnaire, en accord avec les discussions sur la représentation des courbes de résistivité (cf. §2.3.3b). Il est intéressant de noter que lors de mesures par ellipsométrie spectroscopique *in-situ* et en temps réel il est possible d'obtenir, par le calcul de la fonction diélectrique, la variation de résistivité avec l'épaisseur déposée. Dans ce cas, certains auteurs définissent la fin de la chute brutale de résistivité et non le minimum de la courbe comme l'épaisseur de continuité du film [Patsalas, 2004], ce qui semble surprenant et qui en outre n'est pas être en accord avec la continuité que nous déduisons des mesures MOSS ou SDRS. **Ainsi, l'épaisseur de continuité correspond effectivement au minimum de la courbe de résistivité et non à la fin de la chute brutale liée à la percolation.**

Nous pouvons remarquer la complémentarité aux mesures MOSS des mesures de résistivité qui permettent d'obtenir très précisément l'épaisseur de percolation alors que l'épaisseur de continuité du film est plus difficilement lisible. Notons enfin que l'épaisseur de percolation déduite des mesures de résistivité est très proche du tout début du stade de tension de la courbe de force, ce qui suggère que la réponse macroscopique du film liée à la formation des joints de grains ne se ressent que lorsque le taux de couverture de la surface est suffisamment élevé. Des calculs par éléments finis [Rajamani, 2002 ; Hearne, 2005] ont montré que la majeure partie de la contrainte de tension se développait bien après les premiers contacts entre îlots (*i.e.* tout au long de l'étape de coalescence et aplanissement du film).

3.2.4 Influence de la vitesse de dépôt et de l'énergie déposée sur la contrainte stationnaire d'éléments de forte mobilité atomique

Les modèles décrits section 1.3.1c et 1.3.3b-c ont montré que :

- augmenter l'énergie moyenne déposée par atome à la surface du film favorise la création d'atomes en interstitiels, augmentant ainsi la contrainte de compression ;

- augmenter la vitesse de dépôt réduit la contrainte de compression en ne laissant pas le temps aux adatoms de diffuser dans les joints de grains.

Sur la figure 3.2.10a, présentant l'évolution de la force par unité de longueur en fonction de l'épaisseur déposée pour deux films d'Ag (0,77 Pa et 0,36 Pa), nous voyons qu'augmenter l'énergie déposée (*i.e.* diminuer P_{Ar}) n'affecte pas la contrainte de croissance stationnaire ($\sigma_{ss} = -0,05$ GPa). Ce résultat peut être mis en accord avec les modèles précités en considérant la difficulté de créer des défauts de type interstitiel lors d'un dépôt avec une température homologue élevée (*i.e.* pour un métal de forte mobilité atomique à 25 °C) car dans ce cas, la mobilité entraîne une élimination des défauts (surface, joints de grains) ou une recombinaison (lacune-interstitiel) systématique. A noter que la relaxation rapide de la contrainte de compression due à l'incorporation d'atomes dans les joints de grains n'est pas non plus influencée par l'énergie déposée. En outre, l'épaisseur de coalescence décroît (16 nm contre 12 nm) lorsque l'énergie déposée augmente : un résultat en accord avec ce que nous avons obtenu par des mesures de résistivité *in-situ* (cf. §2.4.1b).

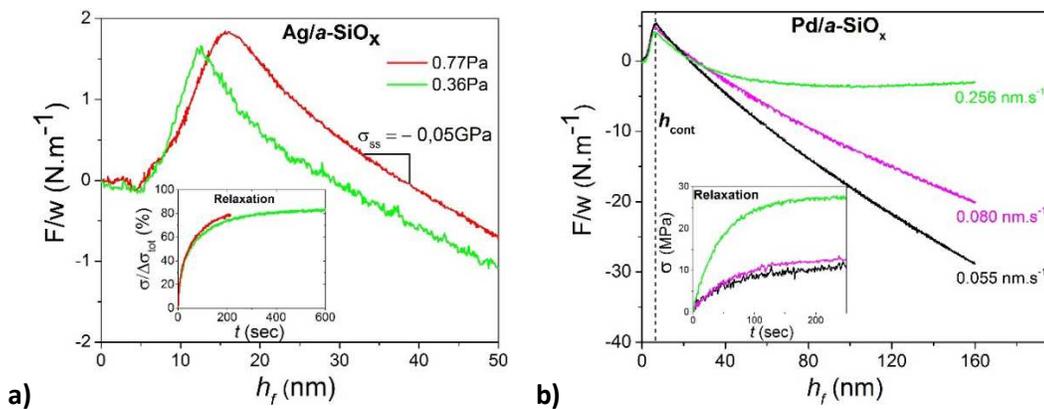


Figure 3.2.10 : Evolution de la force par unité de longueur de films minces déposés sur α -SiO_x en fonction de l'épaisseur : **a**) d'Ag à 0,77 Pa et 0,36 Pa avec en insert l'évolution du rapport de l'amplitude de la contrainte de relaxation sur la contrainte totale en fonction du temps ; **b**) de Pd à différentes vitesses de dépôt avec en insert l'évolution de la force en fonction du temps post-dépôt.

L'influence de la vitesse de dépôt sur l'évolution de la contrainte stationnaire est présentée figure 3.2.10b dans le cas de films de Pd. Nous pouvons voir qu'augmenter la vitesse de dépôt entraîne une diminution de la contrainte de compression en régime stationnaire, en accord avec les modèles de Chason et Thompson [Chason, 2012a ; Yu, 2014b]. A noter qu'aucune évolution significative de l'épaisseur de continuité du film n'est visible, ce qui permet de s'affranchir d'une influence de la taille des grains sur les différences observées. En outre, il est possible de remarquer (cf. Fig. 3.2.10b (insert)) que l'amplitude de la relaxation rapide augmente alors que la contrainte de compression est plus faible avant l'arrêt du dépôt. Pourtant, à forte vitesse, les modèles de Chason et Thompson proposent qu'il y ait moins d'incorporation d'atomes dans les joints de grains et alors nous nous attendrions à une relaxation plus faible à l'arrêt du flux.

L'interprétation de ces relaxations est sujette à précaution car nous avons travaillé avec des vitesses de dépôts très élevées (0,256 nm.s⁻¹). Habituellement, les vitesses de dépôt utilisées sont de l'ordre de 0,05 – 0,1 nm.s⁻¹ et dans ce cas un échauffement en cours de dépôt (< 5°) a été mesuré impliquant une contrainte de tension maximum à l'arrêt du flux dans le cas de films minces d'argent de 11 MPa (cf. §1.3.1b). Malheureusement, cette contrainte se superpose à la relaxation rapide due à la « vidange » des joints de grains et le découplage de ces deux effets n'est pas possible. Quantitativement, dans le cas du Pd déposé à une vitesse de 0,25 nm.s⁻¹, le surplus d'environ 20 MPa de relaxation à l'arrêt du flux pourrait être dû à une augmentation de la température de seulement 12° en cours de dépôt, une valeur qui ne paraît pas aberrante (avec $E_{Pd} = 121$ GPa, $\nu_{Pd} = 0,39$ et $\alpha_{Pd} = 11,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

3.2.5 Etude comparative de la relaxation rapide de la contrainte à l'arrêt du dépôt

La figure 3.2.11 met en avant l'évolution du rapport de l'amplitude de relaxation de la contrainte sur l'amplitude de contrainte totale (mesurée entre le maximum du pic de tension et la contrainte de compression finale) en fonction du temps. Nous pouvons voir que la relaxation de la contrainte dans le film d'Ag atteint environ 85 % de la contrainte maximale dans le film, alors que ce chiffre tombe à 50 % pour l'or et à moins de 10 % pour le Pd. Ces résultats nous permettent de voir que plus la mobilité est élevée, plus la relaxation des contraintes de compression dues à l'insertion d'atomes dans les joints de grains à l'arrêt du flux sera importante. A noter que dans le cas de l'Ag par exemple, même si la température augmentait de 5° en cours de dépôt, ce que nous n'observons pas, cela ne représenterait qu'un quart de la relaxation mise en évidence sur cette figure.

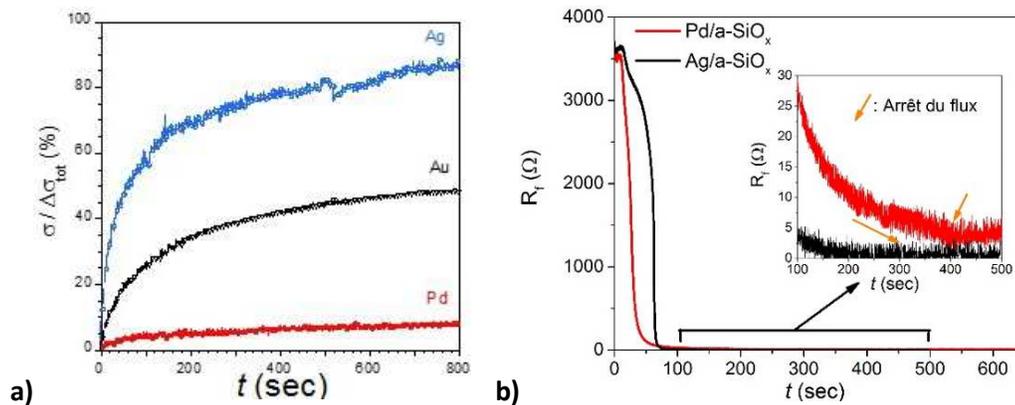


Figure 3.2.11 : a) Evolution du rapport de l'amplitude de relaxation de la contrainte sur la variation de contrainte totale (mesurée entre le maximum du pic de tension et la contrainte finale) en fonction du temps après l'arrêt du dépôt ; b) Evolution de la résistance en fonction du temps pour deux films minces de Pd et Ag (insert) zoom sur l'arrêt du flux.

Lors de mesures de la résistance électrique en fonction du temps (*cf.* Fig. 3.2.11b), aucune variation de résistance n'est observée à l'arrêt du dépôt. En se plaçant dans le modèle de Mayadas-Shatzkes [Mayadas, 1970] et en considérant un phénomène de « vidange » des joints de grains tel que décrit par Chason [Chason, 2012a], d'aucuns auraient pu penser observer une évolution de résistivité due à un changement du coefficient de réflexion des électrons aux joints de grains. De même le changement de morphologie de la surface à l'arrêt du flux proposé par dans le modèle de Thompson [Yu, 2014c] aurait pu induire une variation de la résistance à l'arrêt du flux. Ces effets n'étant pas observés, l'absence d'évolution permet au moins de conforter l'idée selon laquelle à des vitesses de dépôt raisonnable, il n'y a pas d'échauffement du film induit par le flux.

Les résultats présentés pour les métaux de forte mobilité atomique sont en bon accord avec les études de la littérature. Citons en ce sens les travaux de Seel *et al.* [Seel, 2000] qui trouvaient, pour des films d'Ag déposés par évaporation thermique à 25 °C ($0,2 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$), $h_{cont} = 32 \text{ nm}$ et $\sigma_{ave} = 70 \text{ MPa}$. Il n'est pas étonnant que l'épaisseur de coalescence obtenue pour des dépôts par évaporation thermique soit plus grande que ce que nous obtenons. En effet, en PVD, l'énergie déposée ayant pour effet de créer des défauts en surface et d'augmenter les sites de nucléation préférentiels, la densité d'îlots augmente et l'épaisseur de coalescence diminue. Cette diminution de l'épaisseur de continuité avec l'énergie déposée (de 21 à 14 nm) a aussi été reportée par Magnfält *et al.* [Magnfält, 2013b] lors de dépôts faits par HiPIMS en contrôlant l'énergie déposée par pulse. En outre, il a été montré que l'influence de la vitesse de dépôt sur l'épaisseur de continuité ne pouvait pas être invoquée, l'effet étant minime (*cf.* §2.4.1c). La contrainte de croissance stationnaire en compression déduite des mesures de Seel *et al.* ($\sim -25 \text{ MPa}$ à 25 °C), est plus faible que celle que nous observons (-50 MPa) (*cf.* Fig. 3.2.1a&c), ce qui est bien en accord avec les grains plus gros qu'ils obtiennent

lorsque l'épaisseur de continuité augmente. Nos résultats s'accordent aussi avec la littérature lorsque nous comparons l'épaisseur de continuité obtenue pour notre film d'Or (10,5 nm) à celles obtenues par Leib *et al.* [Leib, 2010] (~ 12,5 nm) et Winau *et al.* [Winau, 1991] (~ 14,5 nm) respectivement.

3.3 Croissance de métaux de faible mobilité atomique

Pour les éléments de faible mobilité atomique, la croissance couche par couche typique rend l'utilisation de la mesure SDRS insensible à l'étude des premiers stades de croissance. Seules les mesures MOSS et de résistivité électrique *in-situ* couplées à des caractérisations *ex-situ* seront présentées. Notons aussi que la croissance des films de Ta et de Mo sera présentée indifféremment sur *a*-Si et *a*-SiO_x. Il a été montré dans la thèse d'A. Fillon [Fillon, 2010a] ainsi que dans le chapitre 5 de cette thèse que la croissance de films minces de Mo et de Ta était similaire pour ces deux sous-couches. Enfin, le W n'a pas fait l'objet d'une étude approfondie pour cette thèse et seules des hypothèses d'interprétation seront formulées.

3.3.1 Vue d'ensemble du développement des contraintes dans les films minces métalliques de faible mobilité atomique

La figure 3.3.1 présente l'évolution de la force par unité de longueur de trois films de faible mobilité atomique le Mo, le Ta et le W, pulvérisés sur une sous-couche de silicium amorphe dans des conditions similaires (*cf.* Tab. 3.3.1). Pour le premier stade de croissance (*i.e.* stade I) (*cf.* Fig. 3.3.1a), un comportement similaire est observé pour les trois métaux de faible mobilité atomique, où la force par unité de longueur augmente brutalement de 3 – 4 N.m⁻¹ pour $h_f < 1$ nm. S'ensuit un plateau dans le stade II pour lequel la contrainte est constante dans le cas du Mo et légèrement compressive dans les cas du Ta et du W. Dans le stade III, deux évolutions très différentes sont observées. Pendant que les films de Mo et le W développent une contrainte en tension (~ 2,5 GPa), le film de Ta évolue vers une contrainte stationnaire de croissance en compression (~ -1,4 GPa). Précisons qu'à forte épaisseur ($h_f > 20$ nm), les contraintes en régime stationnaire des films de Mo et de W finissent aussi par atteindre un régime en compression (*cf.* Tab. 3.3.1 & Fig. 3.3.4a).

Élément	Structure	T_h	M (GPa)	σ_{ss} (GPa)	γ (J.m ⁻²)	R (nm.s ⁻¹)	P_{Ar} (Pa)	ξ (nm)	$\rho_{exp} \pm 0,2$ (ρ_{massif}) (g.cm ⁻³)
Mo	Cc (110)	0,10	414	-0,6	2,9 – 3,0	0,056	0,24	0,30	10,2 (10,20)
Ta- β	Quad. (002)	0,09	175 ^a	-1,4	2,5 – 2,8 ^b	0,050	0,23	0,39	16,4 (16,28)
W	Cc (110)	0,08	571	-2,25	3,3 – 3,7	0,049	0,20	0,56	19,2 (19,30)
Si	Amorphe	0,18	-	~ -1	1,1	0,065	0,24	-	2,3 (2,33)

Réf. : ^aAnnexe D ; ^b§5.4.1.

Tableau 3.3.1 : Quantités physiques et expérimentales relatives aux différents métaux de faible mobilité atomique étudiés. T_h est la température homologue, M le module biaxial selon la direction de croissance, σ_{ss} est la contrainte instantanée en régime stationnaire, γ_s est l'énergie de surface correspondante à la texture, R est la vitesse de dépôt, P_{Ar} la pression de travail, ξ l'épaisseur d'écrantage utilisée dans l'approche de Müller (*cf.* §3.3.2) et ρ_{exp} la densité des films minces déposés.

Les diffractogrammes présentés figure 3.3.1b pour une épaisseur de l'ordre de 80 nm montrent que les films de Mo et de W cristallisent suivant leur phase d'équilibre de structure cubique centrée (Mo- α et W- α) alors que pour le film de Ta un pic fin est observé à $2\theta \sim 33,7^\circ$ correspond aux plans (002) de la phase métastable Ta- β , de structure quadratique, contenant 30 atomes par maille [Arakcheeva, 2002] et couramment reportée lors de dépôts de Ta effectués par pulvérisation [Ino, 1997 ; Alami, 2007 ; Ren, 2008]. Notons que la différence d'intensité des pics provient majoritairement d'une différence de mosaïcité des films, les domaines diffractant du Ta ont une faible mosaïcité (4°) alors que les « rocking-curves » effectuées sur les plans de diffraction (110) du W sont très larges ($> 15^\circ$).

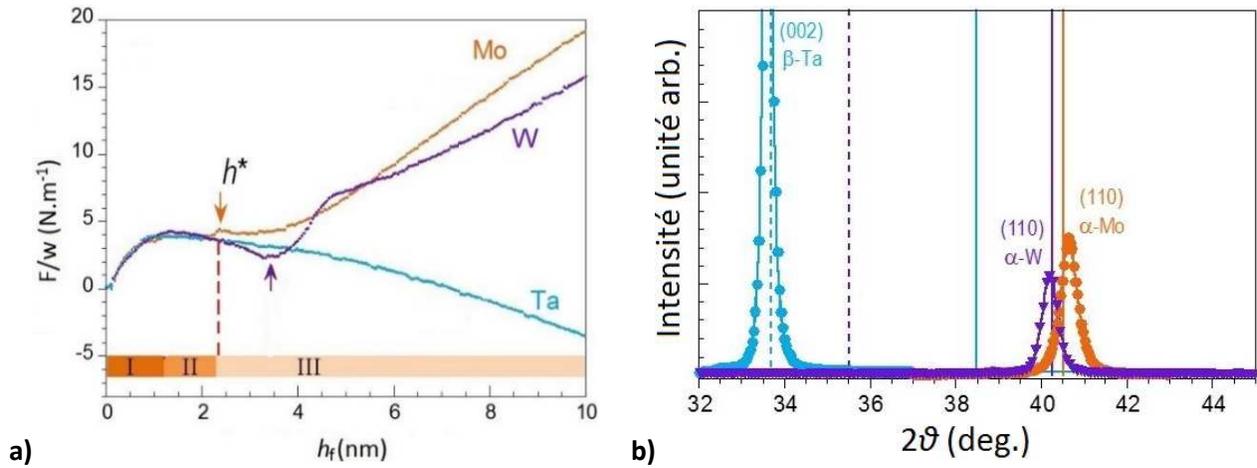


Figure 3.3.1 : a) Evolution comparative de la force par unité de longueur pour trois films de faible mobilité atomique (Mo, Ta, W) déposés sur a -Si en fonction de l'épaisseur. Les différents stades, I, II et III, sont illustrés dans le cas du Mo par des rectangles de couleur, et h^* correspond à l'épaisseur de cristallisation du film ; b) Diffractogrammes obtenus pour trois films minces de Mo, de Ta et de W. Les traits pointillés représentent les positions théoriques des pics de diffraction indiqués.

3.3.2 Variation de la contrainte de surface dans le stade I

Des images obtenues par MET en coupe transverse (cf. [Fillon, 2010a] & Chap. 5) prouvent que le premier stade de croissance amorphe des éléments de faible mobilité atomique est favorisé par un faible mélange d'interface entre le film métallique et le substrat de silicium, induit par la réactivité chimique relativement élevée de ces métaux avec le Si et possiblement combiné à un transport de masse induit par le bombardement énergétique de la surface par les espèces incidentes. Notons que malgré la plus forte énergie de surface (cf. Tab. 3.3.1) des métaux de faible mobilité atomique comparativement au Si en sous-couche, les limitations cinétiques dictent clairement la croissance 2D. Le passage d'une couche de Si amorphe à une couche de métal en surface sur une épaisseur de l'ordre de 1 – 2 monocouches entraîne une brusque variation de la contrainte de surface. L'amplitude de cette contrainte, Δf , est liée à la différence de contrainte de surface entre le film et le substrat et la variation de cette contrainte s'étale sur une épaisseur caractéristique (*i.e.* la longueur d'écran), ξ [Müller, 2000b] (cf. §1.3.2a).

Un exemple de l'ajustement des données MOSS expérimentales par le modèle de Müller et Thomas est proposé figure 3.3.2 dans le cas du Mo. D'aucuns peuvent voir le bon accord obtenu entre nos mesures MOSS et le modèle de Müller et Thomas en utilisant $\Delta f = 3,4 \pm 0,05 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ et $\xi = 0,30 \pm 0,02 \text{ nm}$ (cf. Fig. 3.3.2a).

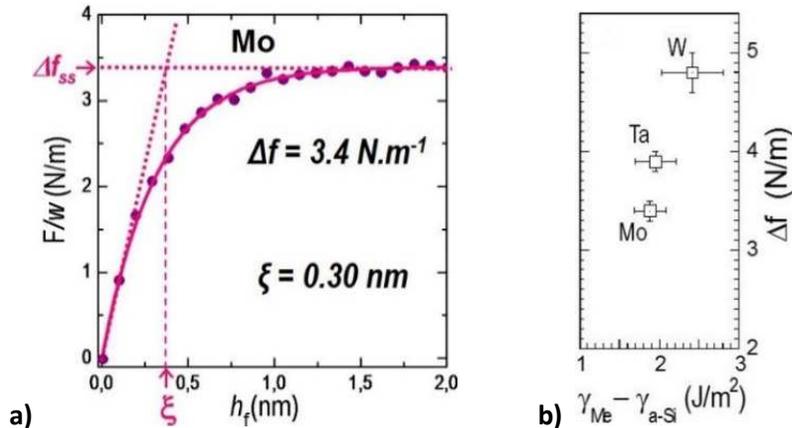


Figure 3.3.2 : a) Evolution de la force par unité de longueur durant le premier stade de croissance d'un film de Mo déposé sur a -Si avec l'ajustement correspondant par le modèle de Müller et Thomas (ligne pleine rose) pour une épaisseur allant jusqu'à $2 \text{ nm} < h^*$; b) Evolution de Δf en fonction de la différence d'énergie de surface film-substrat pour trois métaux de faible mobilité atomique.

Les longueurs d'écrans obtenues pour les films de Ta et de W sont reportées dans le tableau 3.3.1. Nous observons que la longueur d'écran augmente lorsque la température homologue diminue et/ou une masse atomique plus élevée, suggérant soit une rugosité cinétique plus élevée, soit un plus grand mélange chimique à l'interface²⁰. Finalement, remarquons (cf. Fig. 3.3.2b) que l'amplitude de Δf varie en accord avec la différence d'énergie de surface pour les trois éléments étudiés, confirmant que les premiers stades de croissance de métaux réfractaires sur silicium sont dominés par des effets d'interface.

3.3.3 Transition de phases dans le stade II

Sur la figure 3.3.3 sont comparées les évolutions de la force par unité de longueur et de la résistivité électrique de films minces de Mo, de Ta et de W lors des premiers stades de croissance ($h_f < 10$ nm). Précisons que ces mesures ne peuvent être faites simultanément à cause des prises de contact du montage de résistivité qui ne permettent pas au substrat de Si d'être libre de tout mouvement ; condition nécessaire aux mesures MOSS. De plus, les mesures SDRS sont aveugles lors du suivi de films avec un mode de croissance 2D car la morphologie de surface n'évolue quasiment pas et aucune résonance plasmon n'existe.

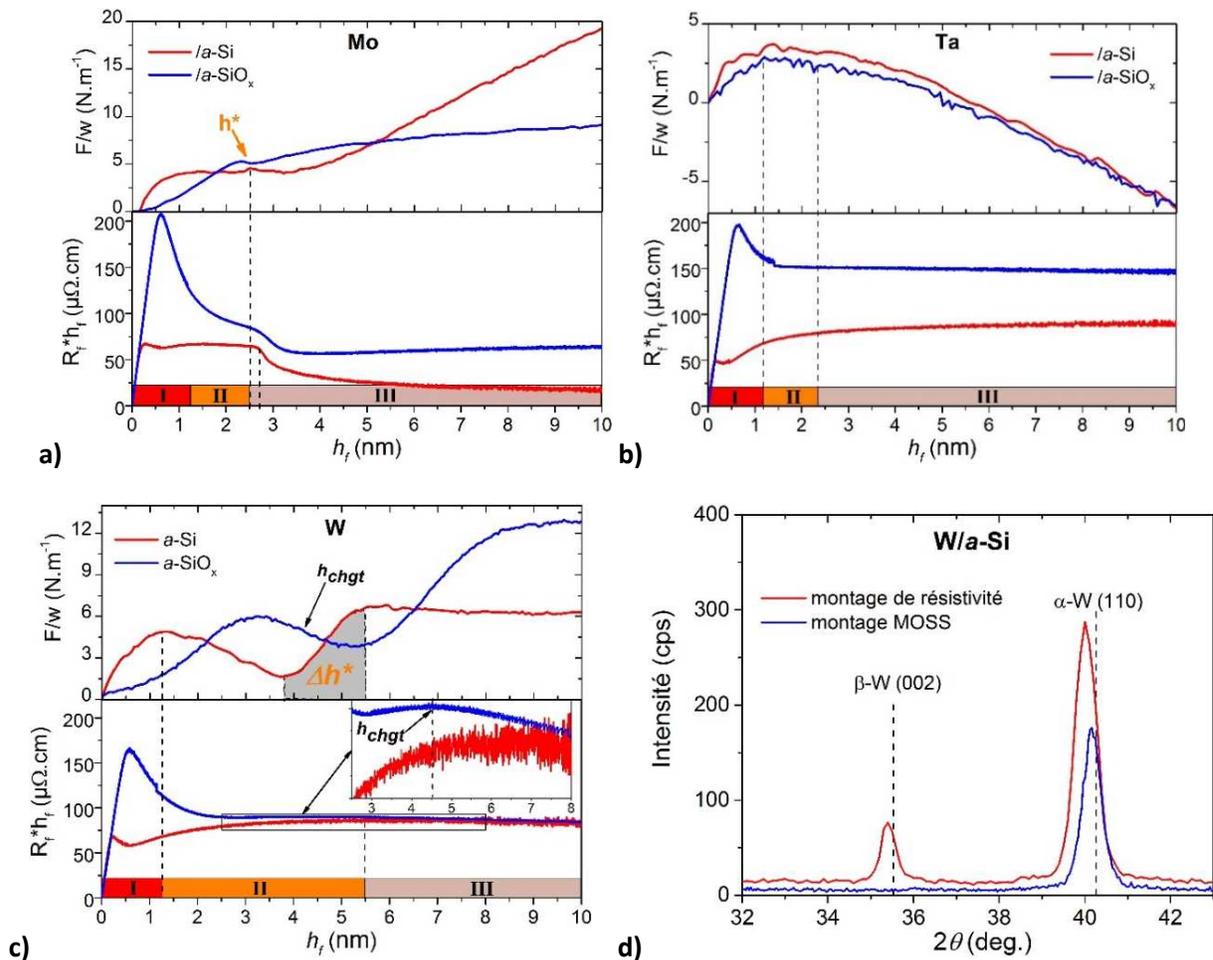


Figure 3.3.3 : Evolution de la force par unité de longueur (partie haute) et de la résistivité (partie basse) pour des films de : **a)** Mo ; **b)** Ta ; **c)** W déposés sur Si amorphe et Si oxydé ; **d)** Diffractogrammes obtenus pour deux films minces de W déposés sur $a\text{-Si}$ avec et sans le montage de résistivité. Les traits pointillés représentent les positions théoriques des pics de diffraction indiqués.

Durant la croissance d'un film mince de Mo, nous voyons que la transition amorphe-cristal pour une épaisseur h^* , caractérisée par un régime transitoire de contrainte assez difficilement discernable en MOSS

²⁰ Nous faisons ici l'hypothèse que la distribution électronique n'influence pas la valeur de ξ .

est clairement visible sur les mesures de résistivité électrique. En effet sur α -SiO_x, après un stade initial de forte augmentation de la résistivité le film percole pour une épaisseur de 0,6 nm (*i.e.* environ 2 monocouches) et la résistivité décroît pour tendre vers une valeur quasi-constante de 90 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour $h_f \sim 2,3$ nm. Survient alors une seconde chute de résistivité attribuée à un changement de phase depuis une phase plus résistive vers une phase moins résistive. Les mêmes stades d'évolution sont visibles lors d'un dépôt sur α -Si, avec une différence dans les tous premiers angströms attribuée à la conduction au travers de la sous-couche de silicium amorphe dopée en surface par des atomes de Mo et une transition amorphe-cristal ici bien plus marquée à $h^* \sim 2,5$ nm. La différence de résistivité finale observée entre les échantillons est due à la différence de la géométrie de montage utilisée (« 4 plots » sur α -SiO_x, « 2 bandes » sur α -Si, *cf.* §2.3.3c). Pour la géométrie de bande la résistivité finale est d'environ 15 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ($\rho_{th} \sim 5,8 \mu\Omega\cdot\text{cm}$). A titre de comparaison, pour des dépôts par pulvérisation à 400°C de films minces de Mo de 100 nm, Oikawa *et al.* [Oikawa, 1978] obtenaient 28 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ²¹, Lim *et al.* [Lim, 2006] 5,78 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ et Rane *et al.* [Rane, 2014] 13 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. A noter qu'à cette température de dépôt les grains sont plus gros et la résistivité attendue est donc plus faible. Le léger décalage (0,2 nm) observé pour la transition amorphe-cristal entre les mesures MOSS et les mesures de résistivité électrique semble montrer que la seconde mesure serait sensible à la fin de la transition, alors que les mesures MOSS sont sensibles à l'intégralité de la transition.

Durant la croissance d'un film mince de Ta, il sera montré en détail (*cf.* Chap. 5) que le premier stade de croissance est amorphe et est suivi pour $h_f \sim 2,3$ nm de la croissance de la phase métastable Ta- β (002). Sur la courbe MOSS (*cf.* Fig. 3.3.3b), cette transition se produit sans qu'aucune variation de contrainte ne soit observée, le choix d'un substrat d' α -Si ou d' α -SiO_x n'influençant pas la croissance. Malheureusement, les mesures de résistivité électrique ne montrent pas non plus de variation notable autour d'une épaisseur de 2,3 nm. Notons qu'il est assez plausible que la phase Ta- β , avec ses 30 atomes par maille ait un volume spécifique et une résistivité ($\rho_{Ta-\beta} = 190 \mu\Omega\cdot\text{cm}$) assez proche de la phase amorphe du Ta, ce qui expliquerait qu'aucun régime de contrainte ou de résistivité transitoire ne soit observé entre les stades II et III.

Durant la croissance d'un film mince de W, l'évolution de la contrainte intrinsèque lors du stade II est très similaire à celle obtenue dans le cas du Mo, sauf que la transition vers la phase stable W- α s'opère pour une épaisseur plus élevée de l'ordre de 4 nm sur Si amorphe et 5,5 nm sur Si oxydé. L'amplitude et la largeur (Δh^*) de la transition de phase pourrait laisser supposer une cristallisation sur toute l'épaisseur jusqu'à l'interface W/Si. Le couplage de la mesure MOSS à la mesure de résistivité n'est pas direct. En effet, pour la mesure de résistivité, lors d'un dépôt sur α -SiO_x, un changement de pente (moins brutal que dans le cas du Mo) a lieu pour une épaisseur $h_{chgt} \sim 4,5 \pm 0,5$ nm, suggérant la transition d'une phase plus résistive vers une phase moins résistive. En outre, lors d'une croissance sur α -Si, cette variation de pente n'est pas discernable. Deux hypothèses peuvent être avancées concernant cette transition de phase :

- elle se ferait sans recristallisation des premiers nanomètres déposés ;
- elle trahirait la croissance d'un film biphasé W- α (30 – 40 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$) et W- β (150 – 350 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$).

La seconde hypothèse semble être confirmée par les diffractogrammes présentés figure 3.3.2d qui montrent que pour le film déposé avec le montage de résistivité, un pic de diffraction supplémentaire est présent à $2\vartheta = 35,5^\circ$, correspondant aux plans (002) de la phase métastable de la structure quadratique W- β , en plus du pic de la phase stable W- α (110). Pour trancher entre ces différentes interprétations, des études complémentaires seraient nécessaires, en tenant compte du fait que la géométrie du montage de résistivité

²¹ Le vide résiduel dans l'enceinte était de 10^{-4} Pa !

pourrait impacter l'énergie déposée ; paramètre auquel la nucléation préférentielle de phase (α versus β), en pulvérisation, est très sensible [Petroff, 1973 ; Weerasekera, 1994 ; Shen, 2000 ; Rane, 2014].

3.3.4 Contrainte stationnaire dans le stade III

L'origine du développement d'un régime de contrainte en tension au-delà du stade II **dans le cas du Mo** a été étudiée par Fillon *et al.* [Fillon, 2010c]. Il a été mis en évidence que l'amplitude de la contrainte de tension résultant de la cristallisation $\sigma_t \sim 2,5$ GPa est en accord avec une contraction relative de volume $\Delta V/V \sim -1,8\%$ ($\sigma_t = -1/3 M_{110} \Delta V/V$). Cette tension persiste jusqu'à des épaisseurs pouvant aller jusqu'à quelques dizaines de nm en fonction des conditions de dépôt puis tend systématiquement vers un régime de contrainte stationnaire dont le signe et l'amplitude dépendent de l'énergie déposée ainsi que de la vitesse de dépôt. **Dans le cas de la croissance d'un film mince de Ta**, le régime de contrainte stationnaire, le plus souvent en compression, est atteint sans passer par un régime de contrainte transitoire.

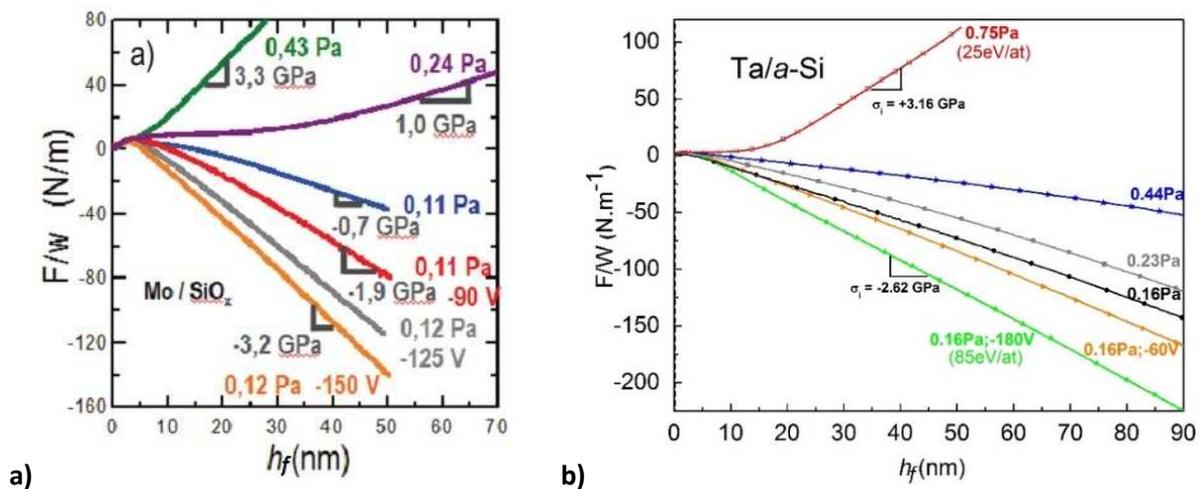


Figure 3.3.4 : Evolution de la force par unité de longueur en fonction de h_f pour des films de : **a)** Mo [Fillon, 2010a] ; **b)** Ta, déposés sur substrats neutres à différentes pressions et tensions de polarisation ($R \sim 0,07 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$).

La sensibilité de la contrainte stationnaire aux conditions de dépôt (pression d'argon et tension de polarisation) est présentée figure 3.3.4 dans le cas du Mo (a) et du Ta (b). Contrairement au cas des métaux de forte mobilité atomique, nous voyons que la contrainte stationnaire est étroitement liée à l'énergie moyenne déposée par atome. Dans le cas du Ta, la contrainte incrémentale varie d'environ -3 à $+3$ GPa pour des énergies moyennes déposées par atome allant de 85 à 25 eV/at. Notons que dans les cas où la contrainte stationnaire est en tension, des mesures de réflectométrie X montrent que les films obtenus sont sous-denses (ρ_{Ta} (0,75 Pa) = 16,1 g.cm⁻³, ρ_{Ta} (0,16 Pa) = 16,9 g.cm⁻³), traduisant l'existence de porosités liées à une croissance fortement colonnaire. Dans les deux cas, on observe un basculement d'une contrainte stationnaire en compression à une contrainte en tension au-delà d'une pression critique P_c . La valeur de P_c augmente avec la masse de l'élément déposé (M_{Me}), pour des conditions de dépôts (nature du gaz et vitesse de dépôt) identiques : $\sim 0,2$ Pa pour le Mo et $\sim 0,5$ Pa pour Ta. Ceci traduit un flux d'espèces incidentes plus énergétiques, en particulier la contribution des espèces rétrodiffusées dont le taux varie avec M_{Me}/M_{gaz} [Windischmann, 1992]. L'existence d'une énergie déposée « critique » pour le basculement en compression est liée à l'**énergie seuil de déplacement** à franchir pour créer des défauts, principalement de types interstitiels ($E_d(\text{Mo}) = 60$ eV et $E_d(\text{Ta}) = 80$ eV) mais aussi à la **mobilité atomique des défauts** qui influence les recombinaisons de paires lacunes-interstitiels et leur possibilité de s'éliminer en surface. **L'influence de la vitesse de dépôt** sur la contrainte stationnaire dans le cas de la croissance de métaux de faible mobilité

atomique (non présentée ici) est à l'opposé de ce qui est observé dans le cas des métaux de forte mobilité et des modèles actuels. Traiter cette influence nécessite une étude poussée aussi bien expérimentale que théorique qui sera menée dans le chapitre 6.

3.3.5 Evolution de la contrainte post-dépôt

Les évolutions de la force par unité de longueur en cours de croissance et à l'arrêt du flux de dépôt pour les trois métaux de faible mobilité étudiés sont représentées figure 3.3.5a. On constate :

- pour le film de Mo, aucune relaxation des contraintes à l'arrêt du flux, en accord avec l'absence du mécanisme de diffusion des adatoms dans les joints de grains (cf. Fig. 3.1.2) ;
- pour le film de W, une très légère évolution de la contrainte (1 %) en compression à l'arrêt du flux ;
- pour le film de Ta, une forte évolution de la contrainte en compression, pouvant atteindre 25 % (cf. Fig. 3.3.5b) de la contrainte totale dans le film suivant les conditions de dépôt.

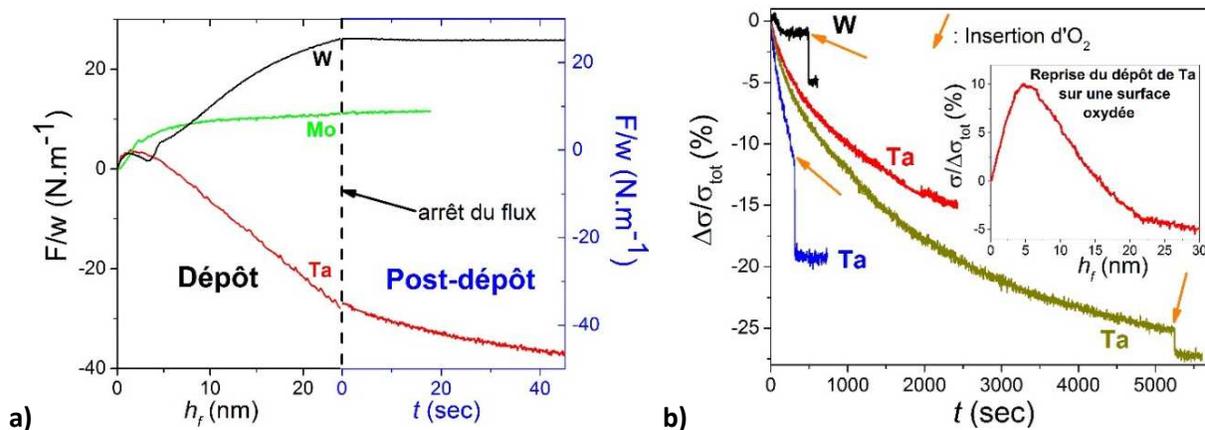


Figure 3.3.5 : a) Evolution de la force intrinsèque en fonction de l'épaisseur (partie gauche, axes noirs) et en fonction du temps (partie droite, axes bleus). La ligne pointillée correspond à l'arrêt du flux de dépôt ; b) Evolution du rapport de l'amplitude de relaxation de la contrainte sur l'amplitude de contrainte totale en fonction du temps pour trois films de Ta et un film de W déposés dans des conditions similaires. Les flèches orange correspondent à l'insertion d'oxygène. En insert est représentée l'amplitude de variation de la contrainte à la reprise du flux de dépôt sur la surface oxydée de l'échantillon correspondant à la courbe rouge.

La figure 3.3.5b représentant le rapport de l'évolution relative de la contrainte à l'arrêt du flux sur la contrainte totale en fonction du temps pour trois films de Ta et un film de W permet de montrer que lors d'une entrée d'oxygène (indiquée par des flèches orange), à différents temps après l'arrêt du flux, la contrainte évolue instantanément en compression jusqu'à atteindre une valeur constante. Plus le temps d'attente aura été long, plus le saut de contrainte sera faible, d'où l'hypothèse que **la contamination de la surface des films de Ta et de W par adsorption d'oxygène est responsable de l'évolution en compression de la contrainte à l'arrêt du flux**. A noter que ce phénomène est beaucoup plus marqué dans le cas du Ta, connu pour être un excellent guetteur d'oxygène. Sur la courbe rouge, la contrainte évolue aussi en compression mais aucune entrée d'oxygène n'est faite. En revanche, le flux de dépôt du Ta est repris après une attente de 2500 secondes (cf. insert). Lors de la reprise du flux **une brusque variation de la contrainte de surface est visible, trahissant un changement d'espèce chimique en surface et donc confirmant l'hypothèse d'une pollution de la surface à l'arrêt du dépôt**. Notons que la différence de cinétique de contamination des échantillons n'a pas fait l'objet d'une étude systématique, mais celle-ci semble assez aléatoire au regard des conditions de dépôt. Il semblerait plutôt qu'elle soit liée à la qualité du vide résiduel à l'arrêt du dépôt. Notons aussi que l'arrêt-reprise du flux dans le cas du Mo ne montre aucun effet significatif et que la SDRS et la mesure de résistivité sont aveugles à ces évolutions post-dépôt.

3.4 Cas limites de métaux de mobilité atomique intermédiaire

La classification précédente nous permet de mettre en avant les différences majeures entre la croissance d'éléments de forte et de faible mobilité atomique que nous pourrions résumer ainsi :

- si $T_h > 0,15$: croissance 3D avec une évolution C-T-C de la contrainte, relaxation à l'arrêt du flux par « vidange » des joints de grains et peu d'effets de l'énergie déposée sur la contrainte de croissance stationnaire ;
- si $T_h < 0,15$: croissance 2D caractérisée par un saut abrupt de la contrainte de surface puis croissance d'un film amorphe avec cristallisation pour une épaisseur de quelques nm, une contrainte stationnaire de croissance proportionnelle à l'énergie déposée et aucune relaxation à l'arrêt du flux.

Cette distinction englobe également deux catégories de structures cristallines bien distinctes : les métaux de structure CFC et les métaux de structure CC, respectivement. Cette classification est-elle universelle ? Y a-t-il une catégorie de métaux intermédiaires ? Qu'observerait-on dans le cas d'un métal CC de forte mobilité ou d'un métal CFC de basse mobilité ? Une croissance qui combine les deux évolutions typiques décrites précédemment ? Pour répondre à ces questions, nous allons présenter deux cas d'études de métaux de mobilité atomique intermédiaire : l'Ir, de structure CFC mais pour lequel $T_h = 0,11$, et Fe, de structure CC mais pour lequel $T_h = 0,16$.

3.4.1 Cas de la croissance de films minces d'iridium

L'iridium est un métal dont la température homologue lors de dépôts à 25 °C est de 0,11 (cf. Tab. 3.1.1), laissant penser que l'iridium pourrait croître à la manière des éléments de faible mobilité atomique... La croissance d'un film mince d'Ir, que ce soit sur Si amorphe (0,16 Pa, 0,065 nm.s⁻¹) ou sur Si oxydé (0,16 Pa, 0,028 nm.s⁻¹) vue par suivi MOSS est présentée figure 3.4.1a.

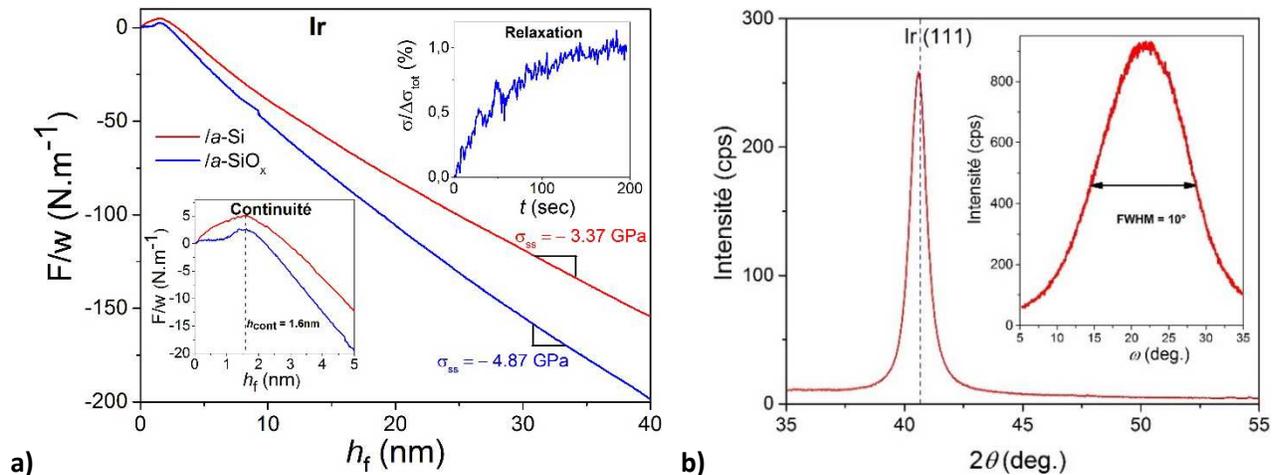


Figure 3.4.1 : a) Evolution de la force par unité de longueur de films minces d'Ir sur *a*-Si et *a*-SiO_x en fonction de l'épaisseur déposée. (Insert bas) zoom sur l'épaisseur de continuité (insert haut) évolution du rapport de l'amplitude de relaxation de la contrainte sur l'amplitude de contrainte totale en fonction du temps ; b) Diffractogramme d'un film d'Ir déposé sur *a*-Si.

La courbe de force présentée figure 3.4.1a expose un développement des contraintes de type C-T-C, aussi bien sur une sous-couche de Si amorphe que sur du Si oxydé nativement. Ces stades de contraintes sont typiques d'une **croissance 3D**.

Sur l'insert d'en bas, nous pouvons observer que l'épaisseur de coalescence est de 1,6 nm, évoquant une faible diffusivité de surface en accord avec la température homologue associée à ce dépôt. Les images AFM obtenues sur des films de seulement 1,2 nm d'épaisseur (*i.e.* avant la coalescence) ne permettent pas de distinguer clairement des grains. En outre, du fait de la faible mobilité atomique de l'Ir et de sa faible épaisseur de coalescence, la taille des grains est supposée logiquement inférieure à celle du Pd (~ 10 nm). En supposant que celle-ci soit de 5 nm, il est possible de calculer les rapports $\sigma_{ave}/M_{111} = 2,09 \cdot 10^{-3}$ et $\nu_{s(111)}/M_{111}L = 6,9 \cdot 10^{-4}$ et, en se reportant à la figure 3.2.4, nous pouvons voir que le cas de l'Ir s'accorde parfaitement au modèle de Freund-Chason de traitement du pic de tension à la coalescence, confirmant ainsi la croissance 3D de l'Ir.

L'insert d'en haut permet de voir qu'à l'arrêt du flux une relaxation de la contrainte de compression d'environ 1 % existe, en accord avec une faible diffusion des atomes dans les joints de grains. Cependant, la contrainte de croissance en régime stationnaire est très élevée : - 3,37 GPa à 0,065 nm.s⁻¹ sur α -Si, et - 4,87 GPa à 0,028 nm.s⁻¹ sur α -SiO_x. La valeur la plus compressive correspond à la vitesse de dépôt la plus faible, ce qui, en négligeant l'influence de la sous-couche, est en accord avec les observations faites sur les éléments de forte mobilité atomique et le modèle de Chason d'incorporation d'atomes dans les joints de grains. Néanmoins, même en considérant le très grand module biaxial de l'Ir comparativement aux modules de l'Ag, de l'Au ou du Pd (*cf.* Tab. 3.1.1), l'amplitude de la contrainte de compression reste excessivement élevée : cela pourrait s'expliquer par une très faible taille des grains et/ou une forte stabilité des défauts (ou d'amas de défauts) créés par « atomic peening », une caractéristique typique des éléments de faible mobilité atomique. Des mesures de σ_{ss} faites à 0,75 Pa ($\sigma_{ss} = - 1,65$ GPa) et 1,2 Pa ($\sigma_{ss} = + 1,68$ GPa, $\rho_{exp} = 19,9$ g.cm⁻³) (non montrées) permettent de confirmer la présence du mécanisme de densification du film d'Ir par « atomic peening ».

Sur le diffractogramme ϑ -2 ϑ de la figure 3.4.1b, obtenu pour un film d'Ir de 120 nm d'épaisseur déposé sur Si amorphe, nous pouvons observer un pic de diffraction unique correspondant aux plans (111) de la structure CFC de l'Ir. En insert, la rocking-curve obtenue pour ce même échantillon a une largeur à mi-hauteur de 10°, une mosaïcité assez typique lors de dépôts de films minces par pulvérisation.

La densité des films déposés a été déduite de la simulation de mesures par XRR (*cf.* Fig. 3.4.2) en utilisant les paramètres d'ajustement présentés dans le tableau 3.4.1. La figure 3.4.2a permet de mettre en évidence que lors du dépôt d'un film d'Ir sur un substrat neutre, le film obtenu est dense et peu rugueux (0,5 nm). D'après les images AFM obtenues sur un film d'Ir de 120 nm déposé sur une sous-couche d' α -Si (*cf.* Fig. 3.4.2b), on distingue néanmoins un relief de surface caractéristique d'un mode de croissance 3D et une taille latérale des grains de l'ordre de 10 nm à forte épaisseur.

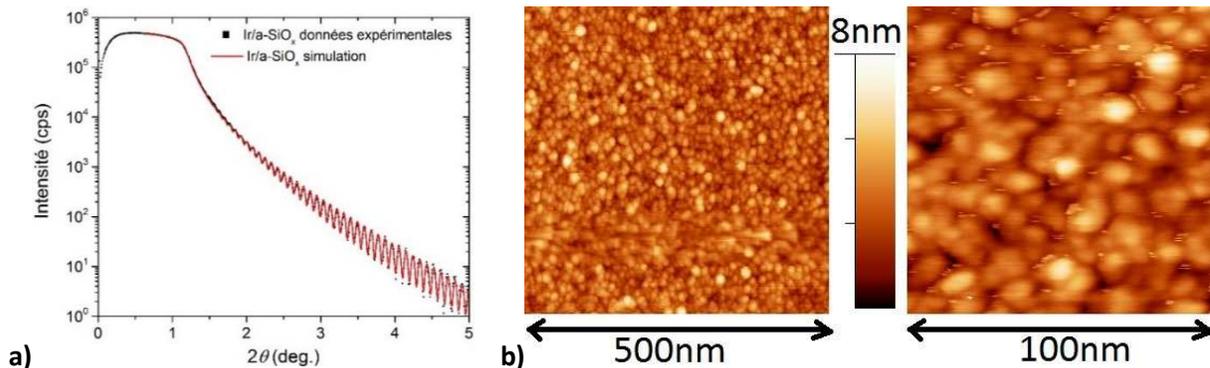


Figure 3.4.2 : a) Spectre de réflectométrie X d'un film d'Ir de 90 nm déposé sur α -SiO_x et simulation associée ; b) Images de topographie de surfaces obtenues par AFM (500 × 500 nm) pour un film d'Ir déposé sur α -Si de 120 nm.

Élément	$\rho_{exp} \pm 0,2$ (ρ_{massif}) (g.cm ⁻³)	Rugosité (nm)	Épaisseur (nm)
Ir _{1-x} O _x	6,208	0,80	0,845
Ir	22,5 (22,42)	0,53	89,9
α -SiO _x	2	0,60	1,33
Si	2,33 (2,33)	0,10	∞

Tableau 3.4.1 : Densité, rugosité et épaisseur des différentes couches utilisées pour la simulation de la courbe XRR (cf. Fig. 3.4.2a).

A noter que lors des mesures SDRS, l'Ir ne possédant pas de résonance marquée dans le spectre visible et l'intensité reçue par le détecteur étant faible, l'obtention d'informations quantitatives sur les stades de croissance est délicate. Néanmoins qualitativement, les spectres obtenus sont typiques d'une croissance 3D avec une épaisseur de percolation qui se situerait autour de $1,1 \pm 0,2$ nm.

Pour vérifier l'existence d'effets d' « atomic peening », des mesures par DRX suivant la méthode des $\sin^2(\Psi)$ dans l'approximation des directions idéales ont été faites sur un film mince d'iridium de 120 nm déposé sur α -Si (cf. Fig. 3.4.3). Le formalisme développé dans l'annexe B a été appliqué pour une maille CFC texturée (111) dans le cas de contraintes équiaxiales.

$$a_{\Psi,\varphi}^{111} = a_0 \left(1 + \sigma_{Ir} \left(\frac{2s_{11} + 4s_{12} - s_{44}}{3} \right) \right) + \frac{s_{44}}{2} \sin^2(\Psi) \quad (3.4.1)$$

Avec, $s_{11} = 2,29 \text{ TPa}^{-1}$, $s_{12} = -0,7 \text{ TPa}^{-1}$, $s_{44} = 3,91 \text{ TPa}^{-1}$, on peut en déduire le paramètre de maille libre de contrainte :

$$a_{\Psi,\varphi}^{hkl} = a_0 \quad \text{et} \quad \sin^2(\Psi_0) = \frac{-4s_{11} - 8s_{12} + 2s_{44}}{3s_{44}} = 0,36 \quad (3.4.2)$$

Le calcul d'une régression linéaire à l'aide du logiciel Mathematica® donne : $a_0 = 3,845 \pm 0,002 \text{ \AA}$; $\sigma_{Ir} = -2,9 \pm 0,6 \text{ GPa}$. On retrouve donc un paramètre de maille libre de contrainte supérieur à celui du matériau massif ($a_0(\text{Ir}_{massif}) = 3,8394 \text{ \AA}$), ce qui confirme un gonflement de la maille (0,16 %) attribué à un mécanisme d' « atomic peening », source de la forte contrainte de compression.

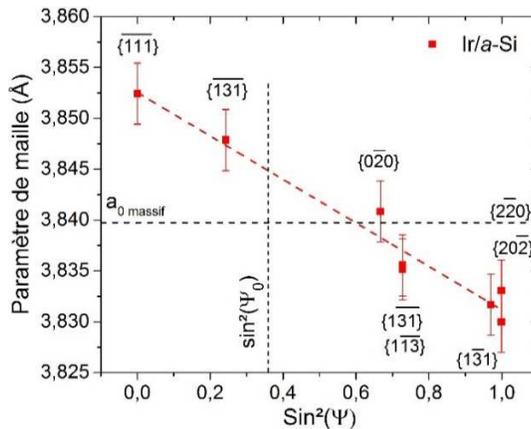


Figure 3.4.3 : Mesures du paramètre de maille en fonction du $\sin^2(\Psi)$ pour un échantillon d'Ir déposé sur α -Si.

Que ce soit l'allure des courbes de force (MOSS), l'existence d'une relaxation de la contrainte de compression post-dépôt ou l'influence de la vitesse de dépôt sur la contrainte en régime stationnaire, tous ces éléments font converger l'interprétation vers une croissance 3D, alors que la température homologue est quasi-identique à celle du Mo. La faible mobilité atomique se ressent tout de même sur les caractéristiques de la courbe C-T-C (faible épaisseur de coalescence, forte contrainte de compression en régime stationnaire) et la faible taille de grains en regard des valeurs obtenues pour les films d'Ag, d'Au ou de Pd. Néanmoins, la forte amplitude de la contrainte stationnaire et le gonflement de la maille sembleraient indiquer une

sensibilité du film à la création de défauts de type interstitiels avec l'énergie déposée, à la manière des éléments de faible mobilité atomique.

Nous voyons donc que la classification en fonction de la température homologue n'est pas universelle et que la température homologue est un paramètre nécessaire mais pas suffisant à l'anticipation des premiers stades de croissance. Il est intéressant de remarquer que l'Ir possède une structure d'équilibre de type CFC, tout comme l'Ag, l'Au et le Pd et suit les mêmes stades de croissance que ces derniers malgré sa faible température homologue. Le rôle de la structure d'équilibre semble donc jouer un rôle important lors des premiers stades de croissance. Ainsi, nous pouvons nous demander si, à contrario, un élément de mobilité atomique plus forte cette fois ($T_h > 0,15$), mais de structure d'équilibre CC, suivrait une croissance plutôt typique des éléments de faible mobilité atomique ?

3.4.2 Cas de la croissance de films minces de fer

Pour y répondre, nous avons choisi le fer, avec une température homologue de 0,16, identique à celle du Pd et une structure d'équilibre cubique centrée, à l'instar du Mo et du W. Lors de dépôts par pulvérisation cathodique magnétron sur substrats neutres (α -Si, α -SiO_x) sous une pression d'Ar de 0,16 Pa avec une vitesse de dépôt de 0,052 nm.s⁻¹ des suivis MOSS et de résistivité *in-situ* ont été menés (cf. Fig. 3.4.4). La complémentarité de ces deux techniques et l'expérience des évolutions associées aux autres métaux permet de proposer une interprétation directe de ces courbes. Aucune mesure par SDRS n'a été faite dans le cas du Fe.

Sur α -SiO_x, la mesure de résistivité met en évidence une augmentation jusqu'à 1,2 nm puis une chute brutale. Alors que la résistivité semblait tendre vers un régime stationnaire, une seconde chute survient pour une épaisseur de 3,1 nm, puis un régime stationnaire est atteint. Ceci nous permet de déterminer une épaisseur de percolation de 1,2 nm et une transition d'une phase plus résistive (80 $\mu\Omega$.cm) vers une phase moins résistive (20 $\mu\Omega$.cm) pour une épaisseur de 3,1 nm. **Pour la mesure MOSS**, le premier stade de croissance ($h_f < 2,7$ nm) est similaire à celui du Pd/ α -SiO_x, avec la formation d'îlots et leur coalescence. Pour une épaisseur de 2,7 nm un phénomène transitoire (saut) est observé pouvant s'apparenter à une transition structurale. Cette transition est similaire au changement de phase amorphe-cristal étudié dans le Mo. De ces mesures, nous pouvons émettre l'hypothèse que **la croissance commencerait sous forme d'îlots amorphes avec cristallisation de ces îlots à la coalescence**. Par la suite, la contrainte de croissance reste assez fortement en tension, comme dans le cas du Mo, puis une contrainte de croissance stationnaire toujours en tension est atteinte.

Sur α -Si, la résistivité augmente puis chute dans les tous premiers instants de la croissance, typiquement ce que nous observons lors de la croissance de métaux de faible mobilité atomique sur une sous-couche d' α -Si. Un régime stationnaire est atteint entre 0,8 nm et 2 nm puis s'opère une seconde chute brutale de résistivité avant de tendre vers un régime stationnaire. **Pour les mesures MOSS**, un saut de la contrainte de surface est observé dans les premiers stades de croissance. Vient ensuite une transition de phase similaire, quoique plus brutale et plus précoce (1,8 nm), à celle observée lors de la croissance sur α -SiO_x. Là encore, la contrainte de croissance stationnaire se stabilise en tension avec une valeur étonnamment élevée de 1,86 GPa pour un dépôt à relativement basse pression (0,16 Pa). Les deux chutes de résistivité observées, couplées à une contrainte transitoire, permettent de proposer que **la croissance semble se faire couche par couche en phase amorphe sur la sous-couche de silicium amorphe, avec une cristallisation du film pour une épaisseur d'environ 2 nm**, comme dans le cas du Mo. Encore une fois, le changement de phase est mis en évidence pour des épaisseurs plus grandes en résistivité qu'en MOSS.

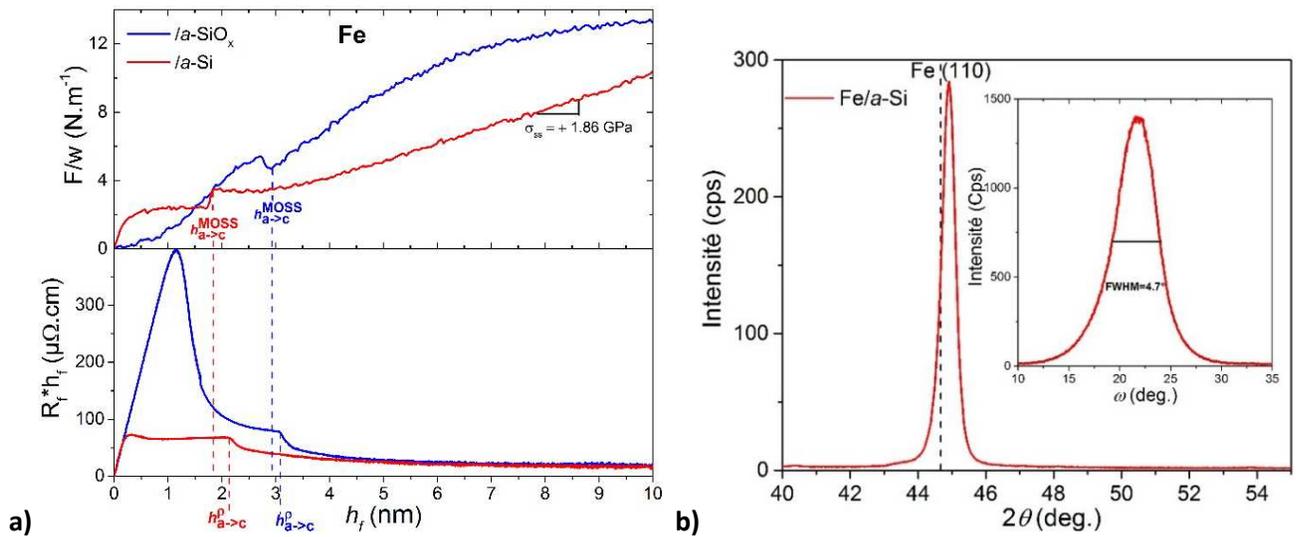


Figure 3.4.4 : a) Evolution de la force par unité de longueur (partie haute) et de la résistivité (partie basse) de films minces de Fe sur α -SiO_x (courbe rouge) et α -Si (courbe bleue) en fonction de l'épaisseur déposée. Les lignes pointillées symbolisent l'épaisseur à laquelle un changement de phase a lieu ; b) Diffractogramme ϑ -2 ϑ d'un film de 100 nm déposé sur une sous-couche de Si amorphe. En insert, la « rocking-curve » associée.

La figure 3.4.4b permet de montrer que les films obtenus sont de structure cubique centrée et texturés (110) avec une faible mosaïcité de 4,7°. Le décalage vers les grands angles du pic de diffraction vient confirmer l'état de contrainte en tension. D'après les mesures par XRR (cf. Fig.3.4.5 et Tab. 3.4.2) cette tension peut être attribuée au dépôt de films légèrement sous-denses.

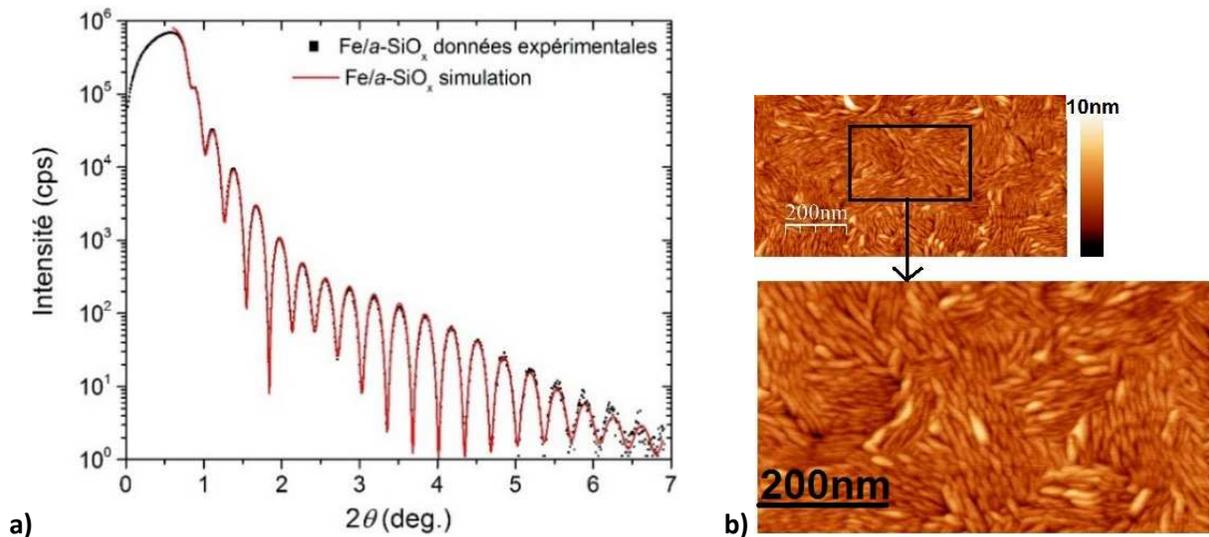


Figure 3.4.5 : a) Réflectométrie X d'un film de Fe de 26 nm déposé sur α -SiO_x ; b) Image de topographie de surface obtenue par AFM ($1 \times 1 \mu\text{m}$) pour un film de Fe déposé sur α -Si de 100 nm d'épaisseur.

Élément	$\rho_{massif} \pm 0,2 (\rho_{th}) \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$	Rugosité (nm)	Épaisseur (nm)
Fe _{1-x} O _x	6,208	0,52	2,72
Fe	7,6 (7,86)	0,24	24,77
α -SiO _x	2	0,35	0,73
Si	2,33 (2,33)	0,1	∞

Tableau 3.4.2 : Densité, rugosité et épaisseur des différentes couches utilisées pour la simulation des courbes XRR.

La topographie de surface des films minces de fer est constituée d'un enchevêtrement dense d'amas de forme allongée en « aiguille » (cf. Fig. 3.4.5b), rendant délicate la délimitation précise des joints de grains. Chaque domaine (ou grain) est constitué de l'empilement parallèle de ces aiguilles et on distingue clairement

une périodicité de ces structures fines (environ 15 – 20 nm). Cette morphologie de surface (*cf.* zoom Fig. 3.4.5b) est analogue à celle observée par Singh *et al.* [Singh, 2003] dans le cas de films minces de W- α . Les amas en forme d'aiguille sont qualifiés par ces auteurs de « nanoridges » dont la présence semble caractéristique de la croissance d'éléments de structure CC (110) et liée à une anisotropie de diffusion de surface. En effet des images similaires ont été également obtenues lors de l'étude des films de Mo- α et Ta- α selon la direction (110), comme nous le verrons par la suite.

En comparant la croissance pour les deux sous-couches, il semblerait que la réactivité entre le fer et le Si amorphe impose au premier une croissance couche par couche alors que sur une sous-couche de Si oxydé nativement, la croissance semble avoir lieu en îlot et la phase amorphe semble être stabilisée à plus forte épaisseur, peut-être grâce à la présence d'oxygène à l'interface. Les similarités d'évolution de la contrainte et de la résistivité observées entre le fer et le molybdène laissent penser qu'il se produit aussi une recristallisation dans le cas du fer. Ces interprétations sont en accord avec les expériences de Steiner *et al.* [Steiner, 2003] qui mettaient en évidence une transition de phase amorphe-cristal dans le cas de la croissance de films minces de fer sur bore qu'il attribuait à une diffusion du bore dans le fer. Les épaisseurs mises en jeu étaient semblables et la caractérisation était faite grâce à une mesure de résistivité « 4 pointes » *in-situ* et en temps réel, installée dans un bâti de dépôt par pulvérisation par faisceaux d'ions. L'interprétation des mesures *in-situ* était confirmée par une analyse par microscopie électronique à transmission en coupe transverse des multicouches Fe/B montrant une interface amorphe sur environ 3 nm, correspondant au domaine (a) de la figure 3.4.6.

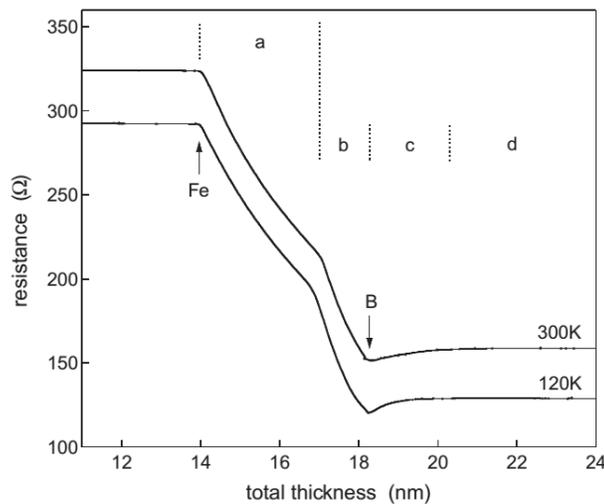


Figure 3.4.6 : Evolution de la résistance *in-situ* durant la croissance d'une bi-couche Fe/B par pulvérisation par faisceau d'ions à –180°C et à 25 °C. Les symboles a-d délimitent les différents régimes [Steiner, 2003].

Nous pouvons conclure que la croissance de films minces de fer présentée ici est typiquement un cas intermédiaire. Alors que la température homologue seule nous laisserait penser à une croissance 3D typique comme observée pour le Pd, la croissance semble bien se faire en îlots sur α -SiO_x, mais ceux-ci seraient initialement mal cristallisés (voire amorphe) et cristalliseraient selon la structure CC lorsque le film devient continu. Lorsqu'une réaction à l'interface avec une sous-couche de Si amorphe se produit, la croissance est cette fois typique de celle des métaux de faible mobilité atomique (croissance couche par couche faisant intervenir un alliage d'interface amorphe suivie d'une cristallisation à quelques nanomètres d'épaisseur).

Ce cas et celui de l'Ir, montrent que pour anticiper la croissance d'un métal, il est **nécessaire de considérer conjointement la température homologue et la structure d'équilibre** du film mince.

3.5 Contrôle de la microstructure et de la contrainte stationnaire lors de la croissance de films minces métalliques

Les études précédentes nous ont permis de mettre en avant des outils de diagnostic pour sonder les premiers stades de croissance de films minces métalliques. A partir de ces études, nous sommes en mesure de comprendre les premiers stades liés à la croissance de films minces métalliques et le développement de contrainte associé quasi directement à partir des mesures *in-situ*. Une fois ce savoir acquis, pour aller vers de potentielles applications dans le domaine des films minces fonctionnels, nous présentons deux stratégies expérimentales nous permettant de contrôler la microstructure des films et donc leur état de contrainte.

3.5.1 Contrôle de la microstructure et de la contrainte par l'intermédiaire d'un surfactant

Lors de la croissance 3D de métaux, le rôle de la diffusivité de surface est déterminant pour l'épaisseur de coalescence et donc la microstructure finale. Nous proposons de contrôler cette diffusivité de surface par la présence d'un surfactant (Ge)²² qui a pour particularité de rester continuellement en surface²³ du film en cours de dépôt.

La croissance de Pd sur α -SiO_x, α -Si et α -Ge (0,16 Pa, 0,07 nm.s⁻¹) vue par des mesures MOSS et de résistivité est présentée figure 3.5.1a. Alors que la croissance du Pd sur α -SiO_x (cf. §3.2.3) est typique d'une croissance 3D, les premiers stades de croissance sur α -Si et α -Ge sont beaucoup plus complexes. **Lors de la croissance sur une sous-couche de α -Ge**, la résistivité augmente puis chute rapidement vers 1,6 nm (stade I). Après un court régime constant (stade II), une seconde chute est visible à partir de 3 nm d'épaisseur avant que celle-ci ne tende vers un régime stationnaire (stade III). Ces différents stades sont à mettre en regard avec le pic transitoire visible en MOSS à une épaisseur équivalente (1,7 nm). Une même analyse peut être faite **pour la croissance sur α -Si** dont le premier stade est plus diffus. La seconde chute de résistivité se produit pour une épaisseur plus grande (4 nm). Le retard de cette transition par rapport au Ge est en accord avec le régime de contrainte transitoire obtenu pour la mesure MOSS.

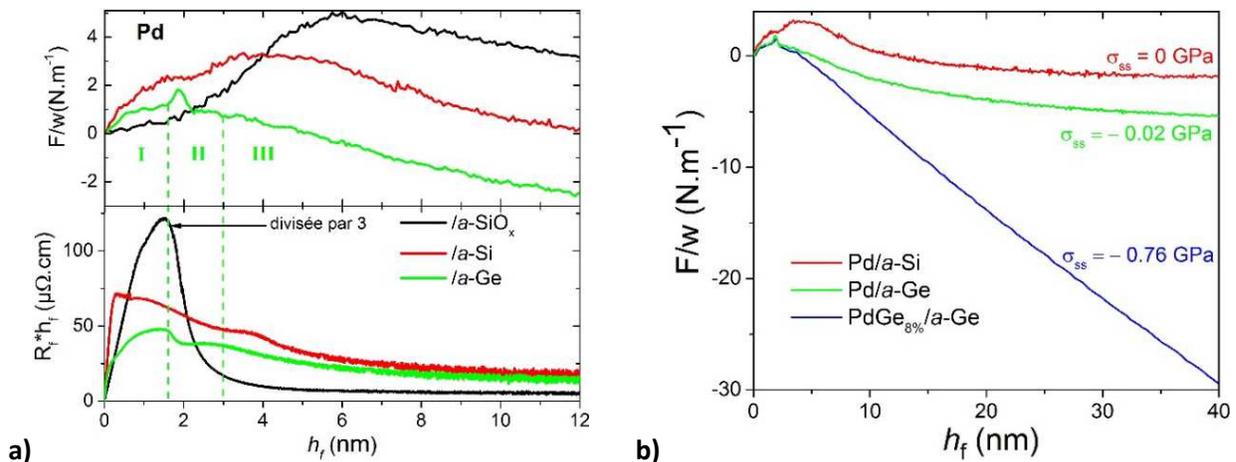


Figure 3.5.1 : a) Evolution de la force par unité de longueur (partie haute) et de la résistivité (partie basse) de films minces de Pd sur α -SiO_x (courbe noire), α -Si (courbe rouge) et α -Ge (courbe verte) en fonction de l'épaisseur déposée ; b) Evolution de la force par unité de longueur de films minces de Pd sur α -Si et α -Ge et d'un codépôt PdGe_{8.8%}/ α -Ge en fonction de l'épaisseur déposée.

²² Le Ge a été préféré à l'In car il ne pollue pas l'enceinte. De plus nous disposions d'une cible de Ge et non d'une cible de Sn et le Ge a déjà montré son efficacité pour réduire la diffusivité de surface [Yang, 2010 ; Flötotto, 2012].

²³ Pour une mesure précise de la quantité de Ge restant en surface, des mesures par AR-XPS seraient nécessaires.

L'interprétation complexe des premiers stades de croissance observés requiert de nombreuses caractérisations *ex-situ* et d'autres observations *in-situ* qui viendront en chapitre 4. L'intérêt ici est de voir que la sous-couche de Ge amorphe a eu pour effet de diminuer l'épaisseur de transition (4 à 3 nm). Cet effet de la sous-couche d' α -Ge sur la croissance de métaux de très forte mobilité atomique a déjà été étudié numériquement et expérimentalement dans le cas de films minces d'Ag. Yang *et al.* [Yang, 2010] ont montré par des simulations Monte-Carlo cinétique le rôle d'un surfactant (Ge, In, Sn). Ils obtiennent une réduction de la diffusivité de surface qui lui permet d'obtenir des films sans compression, voire en tension en limitant la diffusion d'atomes dans les joints de grains en cours de dépôt. Expérimentalement, Flötotto *et al.* [Flötotto, 2012] ont montré lors de la croissance d'Ag/SiO₂ et sur α -Ge que cette réduction de diffusivité de surface engendre aussi une réduction de la taille des grains à la coalescence, ce qui augmente la densité de joints de grains et donc vient contrebalancer la tension due à une faible diffusivité de surface. Ils observent que l'impact du surfactant est plus marqué sur la taille des grains que sur l'incorporation d'atomes dans les joints de grains en régime stationnaire. Au final, la présence de Ge augmente la contrainte de compression.

L'influence du Ge sur la contrainte de croissance stationnaire est présentée figure 3.5.1b pour deux films de Pd déposés sur α -Si et α -Ge et un film de PdGe_{8,8%}²⁴ déposé sur α -Ge. La réduction de la diffusivité de surface par la sous-couche d' α -Ge ne permet pas un basculement de la contrainte de croissance stationnaire en tension. Un effet notable sur la contrainte de croissance stationnaire, est obtenu lors du co-dépôt de Ge en continu et en faible quantité (8,8 %) pendant le dépôt de Pd. Ceci n'entraîne pas de modification des premiers stades de croissance mais permet l'obtention d'une contrainte de compression de -0,76 GPa.

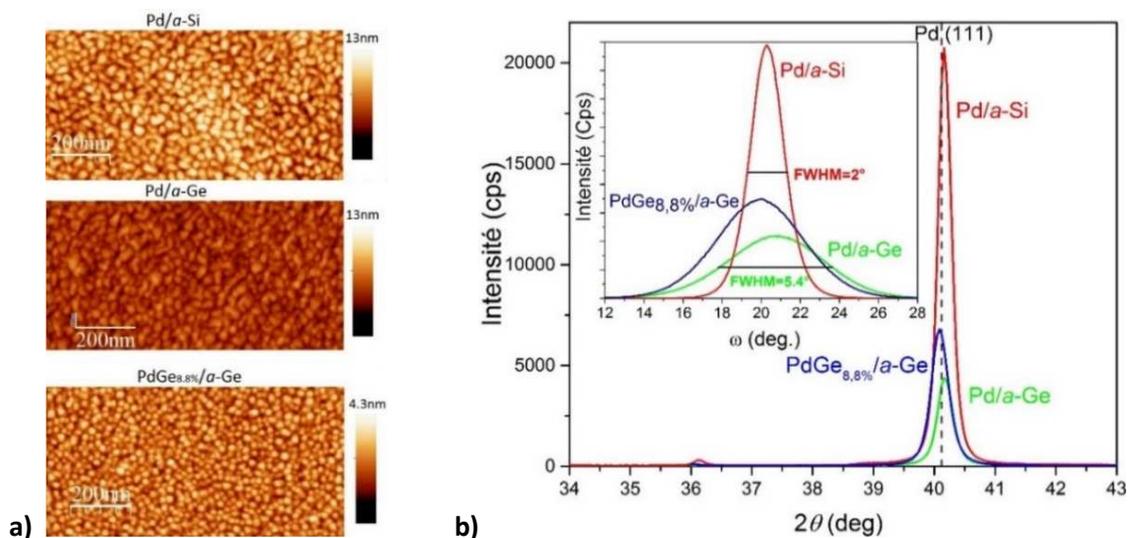


Figure 3.5.2 : a) Images de topographie de surface obtenues par AFM (1 × 0,5 μm) de films minces de Pd déposés sur α -Si et α -Ge (h_{Pd} = 76 nm) et d'un codépôt PdGe_{8,8%} ($h_{PdGe8,8%}$ = 104 nm) déposé sur α -Ge ; b) Diffractogrammes correspondants.

La **topologie de surface** pour ces trois films de Pd est présentée sur les images AFM de la figure 3.5.2a. Le passage d'une sous-couche d' α -Si à une sous-couche d' α -Ge entraîne une réduction de la rugosité du film et les grains obtenus semblent très légèrement plus petits et plus facétés, en accord avec une réduction de la diffusivité de surface. Lors d'un co-dépôt avec du Ge, la microstructure obtenue est constituée de plus petits grains, avec une étonnante faible dispersion de taille, une sphéricité quasi-parfaite et une très faible rugosité²⁵. Cette plus faible taille de grains entraîne une augmentation de la densité de joints grains qui,

²⁴ La stœchiométrie de de film n'a pas de significations particulières, nous cherchions juste à augmenter la quantité de Ge en surface. La valeur de 8,8% a été obtenue par analyse chimique en MEB.

²⁵ Ici, les images AFM ont été faites plusieurs fois en utilisant différentes pointes de manière à être confiant sur le fait que nous imageons bien les grains et non la pointe, car l'image observée est une convolution des deux.

couplée à l'insertion de Ge dans le film, permet d'expliquer l'origine de la contrainte stationnaire en compression. La figure 3.5.2b nous permet de dire que tous les films sont texturés selon les plans (111) avec une mosaïcité étonnamment faible pour le film déposé sur α -Si. Les effets présentés vont dans le sens des observations de Flötotto *et al.*, cependant, ceux-ci obtenaient une réduction de l'épaisseur de coalescence de l'Ag de 60 nm à moins de 10 nm et le passage d'une contrainte de compression de -19 à -103 MPa avec la présence d' α -Ge seulement en sous-couche. Pour relativiser les écarts d'amplitude observés sur l'impact du Ge, il faut rappeler que leurs expériences étaient menées lors de dépôts en évaporation thermique, permettant, par la faible énergie déposée de diminuer les sites de défauts en surface et ainsi augmenter les épaisseurs de coalescence. De plus, l'Ag est un métal plus mobile que le Pd et donc il n'est pas étonnant que l'effet γ soit plus marqué. Il est naturel de penser que la forte réactivité d'interface du Pd masque en partie l'effet du surfactant. Enfin, le contrôle de la microstructure par un surfactant pour des dépôts **par pulvérisation** n'a pas été étudié dans la littérature et aucune comparaison ne peut être menée.

A ce titre, nous avons entrepris d'étudier les effets d'un surfactant sur un autre métal à croissance 3D, l'Ir. Les évolutions de la force par unité de longueur pour deux films déposés sur α -SiO_x (0,28 Pa, 0,076 nm.s⁻¹) et α -Ge (0,17 Pa, 0,075 nm.s⁻¹) sont présentées figure 3.5.3a. L'insert nous permet de mettre en évidence une réduction de l'épaisseur de coalescence qui passe de 2,1 à 1,5 nm lors d'un dépôt sur une sous-couche de Ge amorphe. A plus forte épaisseur, le film déposé sur Ge amorphe a une contrainte stationnaire plus élevée de $-4,91$ GPa contre $-4,10$ GPa pour le film déposé sur α -SiO_x. Cette augmentation de contrainte stationnaire est ici directement liée à la réduction de taille des grains²⁶ elle-même due à une coalescence plus précoce induite par la réduction de diffusivité de surface due à la sous-couche de Ge amorphe. Malgré la faible mobilité atomique initiale de l'Ir, il est donc quand même possible d'observer l'effet d'un surfactant sur ses différents stades de croissance.

La figure 3.5.3b représentant l'évolution de la force par unité de longueur pour deux films de Ta déposés (0,16 Pa, 0,08 nm.s⁻¹) sur des sous-couches de Si et de Ge amorphe vient confirmer que la mobilité atomique ne joue pas de rôle majeur lors de la croissance 2D de métaux. Une seule différence peut être observée sur l'amplitude du saut de la contrainte de surface qui peut s'expliquer par la différence d'énergie de surface entre un film de Ge amorphe et un film de Si amorphe puisque $\gamma_{Ge} < \gamma_{Si}$ (cf. Tab. 3.1.1).

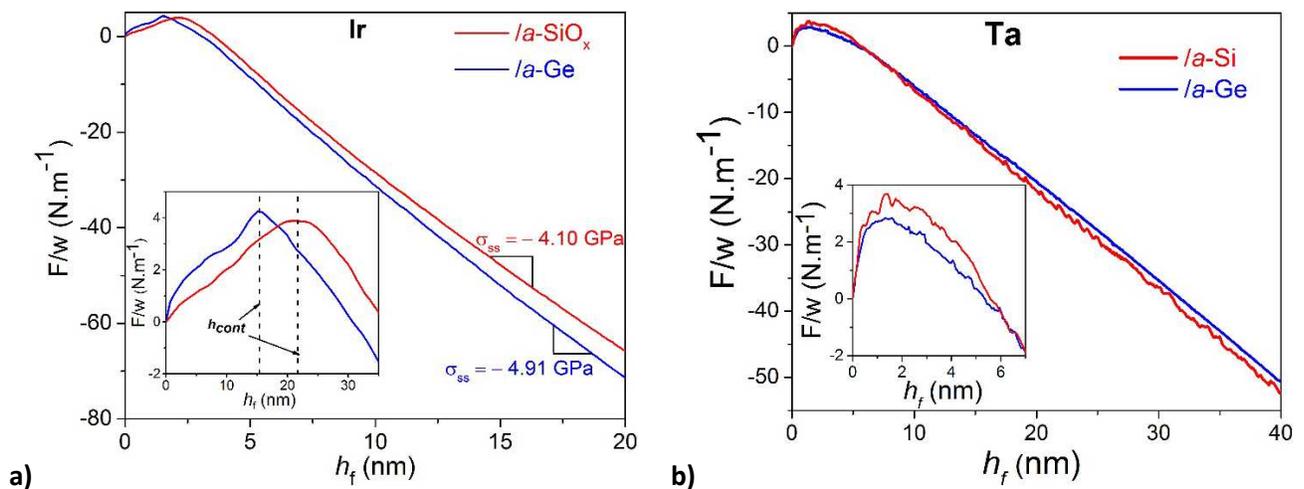


Figure 3.5.3 : Evolution de la force par unité de longueur en fonction de l'épaisseur déposée de films minces de : **a)** Ir sur α -SiO_x et α -Ge ; **b)** Ta sur α -Si et α -Ge.

²⁶ L'influence combinée de la plus faible pression utilisée pour le dépôt sur α -Ge n'est pas à exclure.

3.5.2 Contrôle de la microstructure et de la contrainte par effets d'alliages

L'effet d'alliage sur le développement des contraintes dans le cas de la croissance d'un métal de forte mobilité atomique a été aperçu dans la section précédente. Nous présentons figure 3.5.4 une étude plus systématique avec des mesure MOSS, dans le cas d'une croissance sur α -SiO_x de codépôts d'alliages Pd_{1-x}Ge_x (0,16 Pa, 0,26 nm.s⁻¹). En insert, nous pouvons voir que les premiers stades ne permettent pas de distinguer clairement entre un saut de la contrainte de surface typique d'une croissance 2D et une coalescence pour une épaisseur d'environ 4 nm contre 6 nm lors d'un dépôt sur Si oxydé. Nous pourrions être ici dans le cas d'une croissance intermédiaire de type Stranski-Krastanov. Pour la contrainte de croissance stationnaire, nous pouvons voir qu'une augmentation de la teneur de l'alliage en Ge entraîne une augmentation notable de la contrainte de compression, celle-ci allant de -0,16 GPa pour 0 % ou 5,7 % de Ge à -1,00 GPa pour une concentration en Ge de 17 %.

Sur le diffractogramme de la figure 3.5.4b, nous pouvons voir que quelle que soit la concentration en Ge < 17%, les films sont de structure CFC texturés selon les plans (111) dans la direction de croissance. Le décalage du pic de diffraction par rapport à sa position d'équilibre vers les petits angles lorsque la concentration en Ge augmente est en accord avec l'état de contrainte des films. Sur les images de topographie de surface obtenues par AFM présentées en insert de la figure 3.5.4b, nous observons qu'une augmentation de la concentration en Ge entraîne une légère diminution de la taille des grains et de la rugosité des films. Pour une concentration en Ge de 17 %, la topographie de surface du film est similaire à celle d'un amorphe. Ceci est dû au caractère surfactant du Ge qui, pour cette concentration, forme continuellement une couche continue amorphe à la surface.

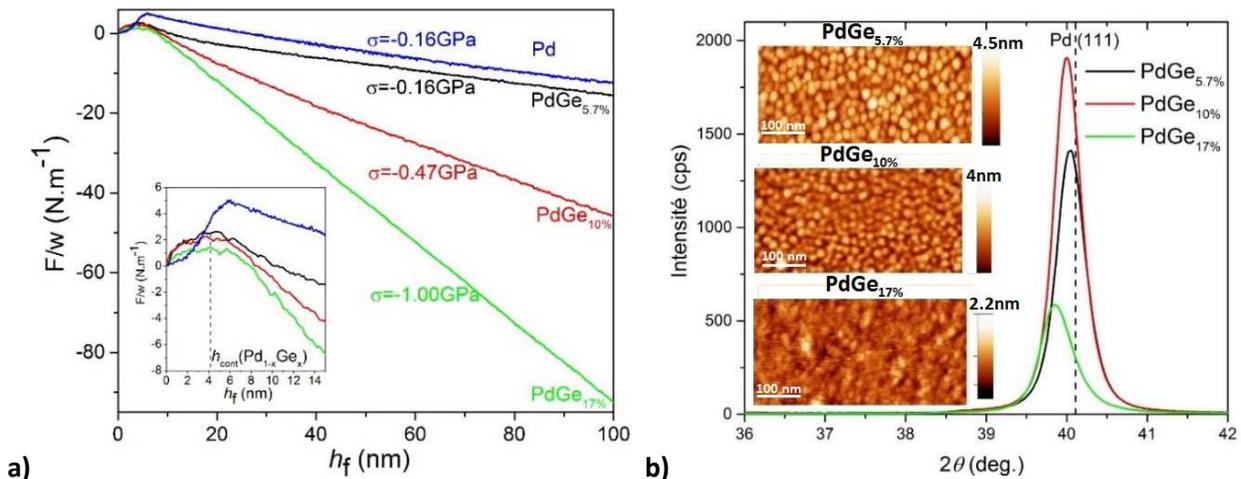


Figure 3.5.4 : a) Evolution de la force par unité de longueur en fonction de l'épaisseur déposée de films minces d'alliages Pd_{1-x}Ge_x pour $0 < x < 0,17$; b) Diffractogrammes et images AFM (500 × 250 nm) correspondantes.

Nous montrons donc que **par le dépôt de films à faible taux d'alliages**, il est possible de **contrôler la contrainte stationnaire** dans le film et dans une moindre mesure la **microstructure**, mais de nouveau cette stratégie est présentée dans le cas d'un film à **croissance 3D**.

Dans le cas d'un film à croissance 2D, le Mo, les travaux de Fillon *et al.* [Fillon, 2010a] ont montré par l'intermédiaire de mesures MOSS *in-situ* couplées à des caractérisations structurales et morphologiques *ex-situ*, que le dépôt de films d'alliages Mo_{1-x}Si_x permet, en retardant la transition de phase amorphe-cristal, de contrôler la taille de grains et la microstructure des films obtenus (*cf.* Fig. 3.5.5). Sur la figure 3.5.5a, les images AFM nous montrent, après traitement numérique de l'image, que la taille des grains varie d'environ 60 nm pour un film de Mo pur à environ 600 nm pour une concentration en Si de 16 %. La figure 3.5.5b met

clairement en évidence, la forte dépendance de la taille des grains avec la concentration en Si pour des valeurs de concentration comprises entre 15 % et 17 %. Pour une concentration en Si inférieure à la concentration critique ($x^* = 19\%$) le film obtenu reste amorphe.

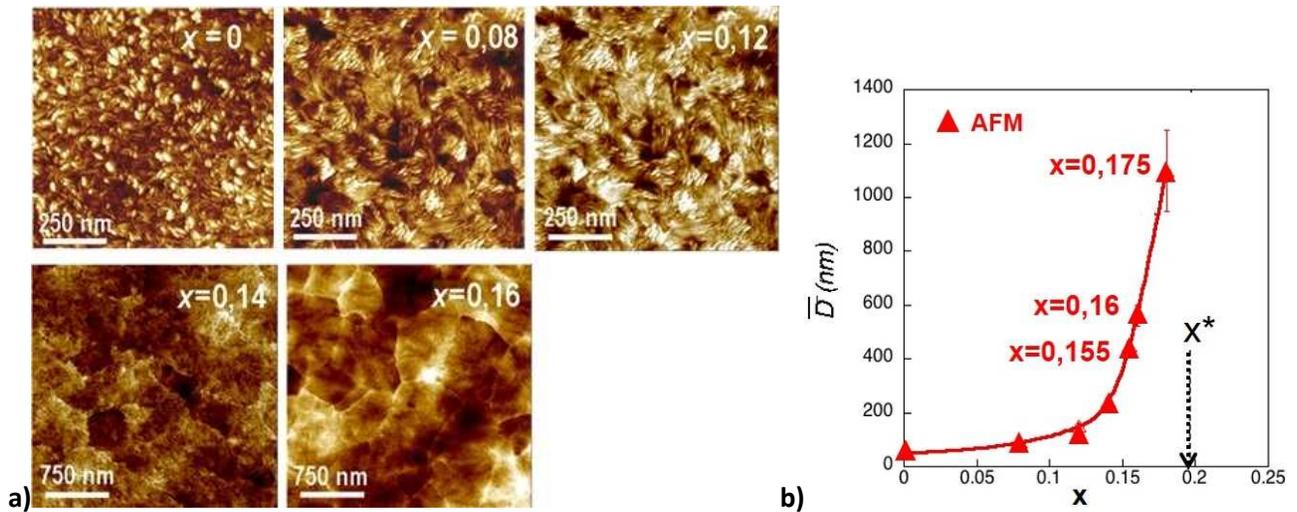


Figure 3.5.5 : a) Topographie de surface obtenues par AFM ($1 \times 1 \mu\text{m}$) de films minces de $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ de 100 nm d'épaisseur avec $0 < x < 0,16$; b) Evolution du diamètre moyen dans le plan des grains en fonction de la concentration en Si. x^* correspond à la concentration en Si à partir de laquelle la transformation amorphe-cristal ne se produit plus.

Suite à ce rappel des travaux de l'étude de Fillon *et al.*, nous avons repris cette stratégie expérimentale en proposant de coupler les mesures MOSS à des mesures de résistivité électrique *in-situ* de manière à mettre en avant la complémentarité et la différence de sensibilité des deux techniques (cf. Fig. 3.5.6).

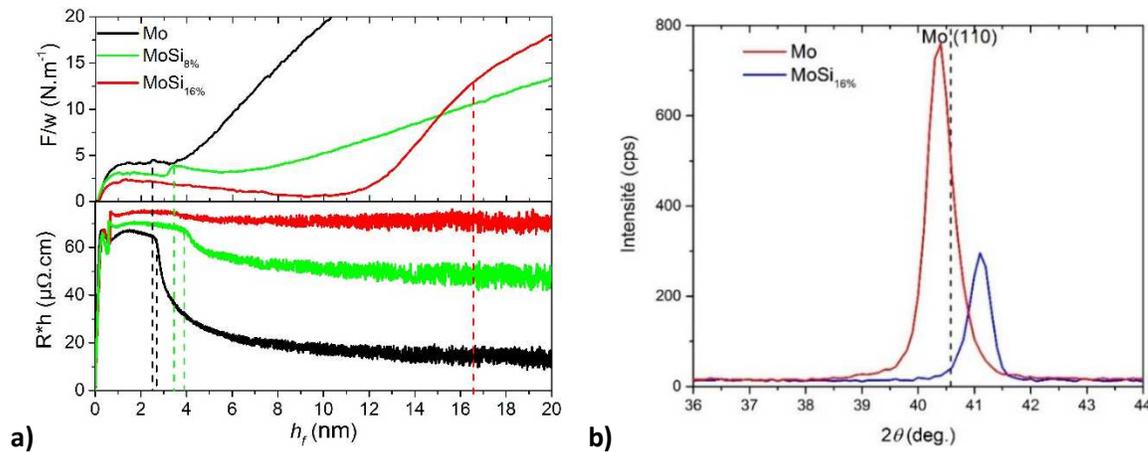


Figure 3.5.6 : a) Evolution de la résistivité de films minces de molybdène et d'alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$. Les lignes pointillées correspondent aux épaisseurs de cristallisations obtenues par les mesures MOSS et de résistivité, par couleur ; b) Diffractogrammes de films de Mo (rouge) et $\text{MoSi}_{16\%}$ (bleu) déposés avec le montage de résistivité.

La courbe noire représente les évolutions de la contrainte et de la résistivité d'un film mince de Mo pur déposé sur un substrat de Si amorphe ($0,16 \text{ Pa}, 0,06 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$). Une telle croissance a été décrite figure 3.3.3. Les courbes vertes et rouges représentent des dépôts faits sur des alliages $\text{MoSi}_{8\%}$ et $\text{MoSi}_{16\%}$ respectivement dans des conditions similaires. Les sauts de résistivité pour une épaisseur de 0,6 nm ne sont pas à interpréter, ils sont parfaitement reproductibles et liés à l'absence de filtrage de la source radiofréquence. Pour les premiers angströms déposés nous retrouvons l'évolution non monotone due au dépôt sur une sous-couche de Si amorphe.

Pour l'alliage MoSi_{8%}, nous pouvons observer une chute de la résistivité pour une épaisseur de 4 nm avant de tendre vers un régime stationnaire avec une valeur de résistivité plus élevée que pour le film de Mo pur. Cette évolution met en évidence un retard de la transition de phase amorphe-cristal en accord avec le saut de contrainte en tension visible sur les mesures MOSS associées.

Pour l'alliage MoSi_{16%}, la transition amorphe-cristal est clairement visible sur les mesures MOSS pour une épaisseur d'environ 10 nm, pourtant aucune évolution de la résistivité n'est observée. Pour expliquer ce résultat, deux hypothèses peuvent être envisagées. Le film n'a pas recristallisé à cause d'une stœchiométrie du dépôt altérée par le montage de résistivité, ou alors la variation de résistivité entre un film mince de MoSi_{16%} amorphe et un film mince de MoSi_{16%} cristallin n'est pas détectable. Les diffractogrammes de la figure 3.5.6b permettent de mettre en évidence deux pics de diffraction de Bragg, à 40,4° pour le film de Mo pur et à 41,2° pour le film de MoSi_{16%}. Ces pics correspondent à une diffraction selon les plans (110) de la structure cubique centrée du molybdène. Les films obtenus sont donc cristallins et texturés (110). Nous en déduisons donc que malheureusement la détection de la transition de phase entre un MoSi_{16%} amorphe et un MoSi_{16%} cristallin ne modifie que trop peu la résistivité du film mince pour que celle-ci soit observable. Néanmoins, remarquons que plus la quantité de silicium dans l'alliage est élevée, plus la résistivité finale du film mince obtenu est grande, un résultat en accord avec les mesures faites *ex-situ* par Fillon *et al.* [Fillon, 2013].

Cette brève étude sur les alliages Mo_{1-x}Si_x corrobore les résultats obtenus précédemment et permet de montrer la complémentarité des mesures MOSS sur lesquelles la transition amorphe-cristal dans le cas d'un film de Mo pur est difficilement détectable et des mesures de résistivité pour lesquelles la transition de phase amorphe-cristal du film de Mo pur est évidente et c'est cette fois la transition amorphe-cristal du film de MoSi_{16%} qui n'est pas détectable. Cette absence de détection de la recristallisation peut être attribuée au fort désordre chimique et topologique qui persiste lors de la stabilisation de solutions solides CC métastables de Mo_{1-x}Si_x (0 < x < 0,16) et à leur forte résistivité associée [Fillon, 2013]. De plus, elle permet d'exposer une partie de la stratégie expérimentale (*i.e.* le contrôle de la taille des grains par une sous-couche cristalline) à la base des études du chapitre 6.

3.6 Conclusion et perspectives

Nous avons vu dans ce chapitre comment la complémentarité des mesures *in-situ* en temps réel (MOSS, SDRS et mesures de résistivité) permet de sonder avec une résolution inférieure à la monocouche les premiers stades de croissance d'éléments métalliques de diverses mobilités atomiques. Le fait d'avoir déposé ces différents matériaux dans un même bâti a permis une analyse quantitative des différents stades de croissance, marquée par une forte différence entre les métaux de forte et de faible mobilité atomique, avec pour résultat une mise en évidence de :

- **pour les métaux de forte mobilité atomique (Ag, Au, Pd) :**
 - la croissance 3D sur un substrat de Si oxydé de films texturés selon les plans (111) ;
 - les épaisseurs de percolation et de coalescence ainsi que le diamètre moyen des grains d'autant plus grands que la mobilité atomique est élevée ;
 - le contrôle des épaisseurs de transition entre stades par l'intermédiaire d'un surfactant ;
 - l'influence du codépôt d'un surfactant sur l'augmentation de la contrainte stationnaire de croissance en compression ;
 - le bon ajustement de l'amplitude du pic de coalescence en utilisant le modèle de Freund et Chason dans le cas d'îlots hémisphériques répartis régulièrement sur un réseau carré ;

- le lien entre l'amplitude de la relaxation rapide à l'arrêt du flux et la mobilité atomique ;
 - l'absence d'effet significatif d'une augmentation de l'énergie déposée sur la contrainte de croissance stationnaire ;
 - la diminution de la contrainte de compression lorsque la vitesse de dépôt augmente.
- **pour les métaux de faible mobilité atomique (Ta, Mo, W) :**
 - la croissance 2D sur substrats neutres de films texturés (110) ou (002) dans le cas du Ta- β ;
 - le premier stade de croissance en phase amorphe et l'accord de l'amplitude du saut de la contrainte de surface avec le modèle de Müller et Thomas [Müller, 2000b] ;
 - la cristallisation des films vers la phase d'équilibre pour des épaisseurs de quelques nanomètres dans les cas du Mo et du W et vers la phase métastable β dans le cas du Ta ;
 - l'absence de relaxation rapide à l'arrêt du flux. Avec, dans le cas du Ta et dans une moindre proportion du W une évolution en compression à l'arrêt du flux, attribuée à l'adsorption d'oxygène ;
 - la forte dépendance de la contrainte de croissance en régime stationnaire avec l'énergie déposée ;
 - l'évolution à l'opposé des modèles actuels de la contrainte de compression en régime stationnaire avec la variation de la vitesse de dépôt (cf. Chap. 6);
 - la possibilité de contrôler la microstructure de films de $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ par un effet d'alliage retardant la transition amorphe-cristal.

Cette vue synthétique des différents métaux en fonction de la température homologue s'est montrée insuffisante pour prédire les différents stades de croissance des films minces d'Ir et de Fe. Le film d'Ir, bien qu'ayant une croissance 3D, a montré une dépendance de sa contrainte stationnaire de croissance à l'énergie déposée due à sa faible mobilité atomique, typique des métaux à croissance 2D, mettant en évidence un recouvrement des deux comportements ou archétypes précédents dans un domaine critique de température $0,10 \leq T_h \leq 0,16$. Au **paramètre de température homologue**, la croissance de films minces de fer est venue confirmer qu'il fallait **aussi considérer la structure d'équilibre du film déposé** (CFC, CC...) de manière à anticiper le type de croissance.

D'un point de vue technique, le couplage MOSS-SDRS a permis de montrer que le maximum du pic de tension à la coalescence correspondait effectivement à l'épaisseur de continuité du film. Le couplage de la mesure de résistivité aux mesures MOSS-SDRS a permis de :

- déterminer les épaisseurs de percolation des films ;
- donner des informations sur la résistivité à l'échelle de la monocouche lors de changements de phases, avec une très bonne complémentarité avec les mesures MOSS lors de la croissance d'alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$;
- de trouver un bon accord sur la détermination des épaisseurs de continuité à partir des trois techniques *in-situ* utilisées, remettant en question l'interprétation de l'instant de la courbe correspondant à la continuité sur les courbes d'ellipsométrie spectroscopique présentées par Patsalas *et al.* [Patsalas, 2003].

Néanmoins, **certaines questions se posent toujours** :

Comment interpréter les premiers stades complexes lors de la croissance de films minces de Pd sur Si ou Ge amorphe ? La réponse à cette question fait l'objet du **chapitre 4**. Pourquoi dans le cas du Ta une

phase métastable est-elle stabilisée ? Cette stabilisation dépend-elle des conditions de dépôt ? Du vide résiduel ? Y-a-t-il une transition vers la phase d'équilibre du Ta aux fortes épaisseurs ? Toutes ces questions trouveront une réponse dans le **chapitre 5**. Comment expliquer l'influence de la vitesse de dépôt sur la contrainte stationnaire pour les éléments de faible mobilité atomique à croissance 2D qui va à l'encontre des modèles actuels ? Cette évolution est-elle commune pour différents métaux de faible mobilité atomique ? Pour différentes techniques de dépôt ? Peut-on imaginer un modèle permettant d'expliquer cette évolution et ainsi être capables de sonder, comprendre et contrôler la contrainte stationnaire ? Toutes ces questions seront traitées dans le **chapitre 6**.

D'autres question se posent et se poseront toujours après la lecture de ce manuscrit :

Peut-on contrôler la microstructure lors de la croissance de films minces de W à la manière de ce que nous pouvons faire dans le cas du Mo ? L'utilisation de géométries de dépôts différentes entre la configuration MOSS et les mesures de résistivité électrique influence-t-elle l'énergie déposée et par voie de conséquence la formation préférentielle d'une phase dans le cas de la croissance de films minces de W ? Une étude systématique couplant les diagnostics MOSS et de résistivité en fonction des conditions de dépôt devrait permettre d'éclaircir ce point. L'étude de la croissance de films minces d'Ag et d'Au sur une sous-couche de Ge amorphe, en complément des mesures pour des films minces de Pd et d'Ir présentées ici, devrait nous permettre de tirer des informations quantitatives sur le contrôle de la mobilité atomique par un surfactant ? L'installation d'un cryostat dans le bâti « PUMA » proposée chapitre 2 pour des mesures de résistivité sur de grandes plages de température devrait permettre de pouvoir contrôler la microstructure et les contraintes lors du dépôt d'éléments de forte mobilité atomique. Pourrions-nous ainsi obtenir des films sans contraintes par le choix d'une température adaptée ? Pourrait-on expliquer la contrainte stationnaire de croissance qui persiste en tension dans le cas de la croissance de Fe par une étude plus poussée pour différentes énergies déposées et différentes températures ? Qu'elle est physiquement la source du rôle de la structure d'équilibre sur le mode de croissance : les orbitales d ? Les 2d voisins ?

Chapitre 4 : Croissance d'un système à forte réactivité d'interface : Pd/Si

L'objectif principal de ce chapitre est d'utiliser la forte sensibilité des outils de suivi *in-situ* et en temps réel, couplée à des caractérisations structurales et morphologiques *ex-situ*, pour caractériser une réaction interfaciale complexe et peu étudiée directement en cours de croissance : la formation d'un siliciure d'interface entre un film de Pd et une sous-couche de Si. Après une première partie introductive rappelant les enjeux scientifiques et technologiques d'une telle étude et contenant un bref état de l'art, nous présenterons de manière schématique les différentes possibilités de formation d'un siliciure de Pd et les impacts attendus sur le développement des contraintes. La mise en évidence d'une forte réactivité d'interface lors du dépôt de Pd sur différentes sous-couches de Si ou de Ge sera présentée dans une seconde partie. Nous caractériserons les différences de structure et de morphologie de films ultraminces de Pd, induites par le choix de la sous-couche et évoquerons la possibilité de former directement un siliciure Pd₂Si par un codépôt de Pd et de Si. Nous étudierons dans une troisième partie la dissymétrie des interfaces Pd/Si et Si/Pd lors de la croissance de multicouches et de bi-couches à 25 °C et après recuit. La dernière partie se concentrera sur l'influence de la température du substrat en cours de dépôt sur la formation du siliciure.

4.1 Introduction et scénarii de formation du Pd₂Si

4.1.1 Introduction

Aujourd'hui encore, les dernières technologies de microélectronique sont basées sur le Si avec en pointe les microprocesseurs CMOS (« Complementary Metal-Oxide Semiconductor »), à la base des technologies de l'information, elles-mêmes au cœur de notre société. La demande toujours plus grande pour des dispositifs plus performants et moins énergivores pousse à une réduction de taille vers des transistors dont les plus petits motifs atteignent ~ 10 nm. A titre d'exemple, dans un transistor à effet de champ à grille isolée (MOSFET), la taille de grille devrait être de 5 – 6 nm en 2022 pour atteindre les objectifs de la loi de Moore (cf. Fig. 4.1.1b).

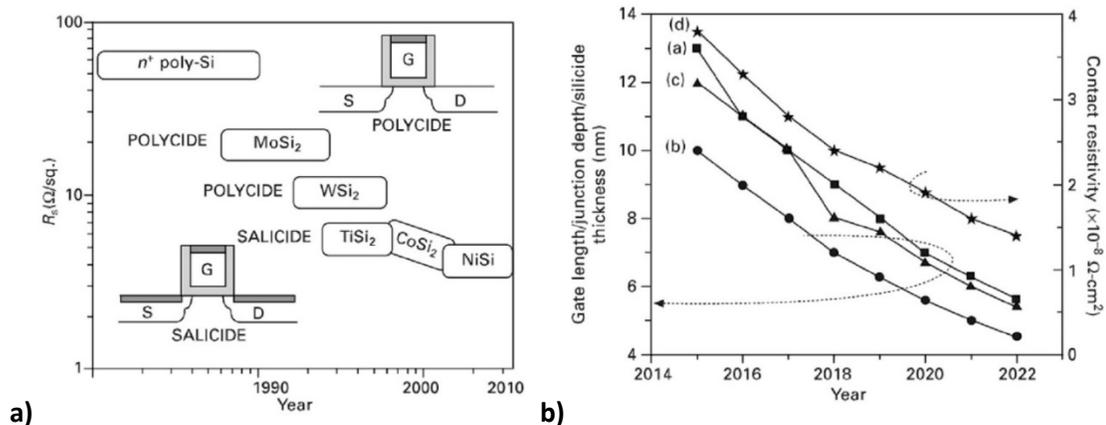


Figure 4.1.1 : a) Evolution des technologies CMOS basées sur différents processus de formation de siliciures pour des systèmes Me-Si ; b) Projections de la réduction de taille des dispositifs de microélectronique : a) longueur de grille, b) profondeur des jonctions sources/drains, c) épaisseur de siliciure, d) résistivité de contact [Zhang, 2014].

A ce titre, les siliciures de métaux (Me-Si) sont d'un intérêt technologique majeur [Zhang, 2003 ; Zhang, 2014] pour les dispositifs CMOS de par leur large utilisation en tant que contacts ohmiques, barrière Schottky, barrière de diffusion ou en tant qu'électrode de grille. Ils sont communément obtenus par réaction à l'état solide d'un film métallique déposé sur un substrat de silicium. Une description des technologies passées et actuelles est présentée sur la figure 4.1.1a. Les dépôts par voie physique en phase vapeur comme la pulvérisation magnétron sont des méthodes de choix pour la croissance de films minces métalliques grâce à leur capacité d'implémentation à l'échelle industrielle et à la possibilité d'obtenir des films denses à 25 °C, ce qui est indispensable pour la fabrication d'interconnexions d'architectures complexes.

Des avancées scientifiques majeures autour des siliciures métalliques ont été obtenues ces dernières années, concernant tant la compréhension de la réactivité d'interface, les mécanismes de diffusion, les séquences de formations de phases, la stabilité thermique, que les processus de développement/relaxation des contraintes [Zhang, 1992 ; Clemens, 2000 ; Labat, 2000 ; Thomas, 2002]. Il a ainsi été montré, lors de **réactions à l'état solide** de films minces métalliques le plus souvent déposés sur des monocristaux de Si, à l'aide de techniques de caractérisations allant historiquement de mesures RBS avec marqueurs inertes [Chu, 1975] aux couplages MET-EELS sur des coupes transverses [Thron, 2013], que suivant les siliciures de métaux étudiés **l'espèce diffusante majoritaire** pouvait être soit le métal (Ni_2Si , Co_2Si , Pt_2Si) soit le Si (CrSi_2 , TiSi_2 , ZrSi_2 , Fe_2Si).

Le **système Pd/Si** est un système modèle pour l'étude d'une réaction à l'interface car un seul siliciure cristallin (Pd_2Si) se forme en dessous de 800°C [Okamoto, 2007]. Dans ce système, de nombreuses études se sont intéressées aux propriétés électroniques de l'interface Pd/Si par STM, spectroscopie des électrons Auger (AES) ou diffraction des électrons de basse énergie (LEED) [Okada, 1980 ; Rubloff, 1981 ; Kohler, 1988]. Des études expérimentales ont montré que la diffusion dépendait de la microstructure du film mince et du type de substrat et que celle-ci était possible pour les deux espèces par diffusion de lacunes, d'interstitiels ou le long des joints de grains/interfaces [Comrie, 1988].

La caractérisation de ces réactions à l'état solide est complexe. En effet, la diffusion du Si et/ou du Pd, couplée à la variation de volume impliquée par la cristallisation du siliciure et à des changements de morphologie (croissance de grains, rugosité...) engendre une évolution complexe des contraintes. Il est donc nécessaire de coupler des mesures MOSS [Thomas, 2002] ou de résistivité électrique [Faber, 2011] *in-situ* à des mesures par RHEED et DRX [Gergaud, 2003b ; Molina-Ruiz, 2013], elles aussi *in-situ* et en temps réel pour être en mesure d'interpréter les résultats [Gergaud, 2000 ; Gergaud, 2003a ; Gergaud, 2003b ; Fouet, 2012b ; Richard, 2013]. En outre, il est indispensable pour des applications futures d'être en mesure de contrôler les fortes contraintes impliquées car celles-ci mènent à des défaillances prématurées (délaminations, diffusion et agglomération des espèces métalliques induite par les contraintes [Chen, 1995]).

Malgré ces nombreux travaux, l'étude des **processus dynamiques** à l'œuvre en cours de croissance (*i.e.* lorsque le métal est déposé de façon continue) reste jusqu'à aujourd'hui largement inexplorée. Pourtant avec la réduction continue de la taille des dispositifs de microélectronique (*cf.* Fig. 4.1.1b), il devient primordial de **comprendre et contrôler la formation en cours de croissance du siliciure à l'interface Me/Si et la morphologie associée dans le cas de films ultraminces (< 10 nm)**. Il serait particulièrement intéressant de révéler les interdépendances entre la réactivité d'interface (ségrégation dynamique vs mélange induit par le bombardement) et la croissance subséquente du film métallique (cristallisation, texture, contraintes).

Pour répondre à ces enjeux nous avons étudié la croissance de films minces de Pd sur différentes sous-couches à base de Si ou de Ge ($\alpha\text{-SiO}_x$, $a\text{-Si}$, $c\text{-Si}(111)$, $c\text{-Si}(001)$, $a\text{-Ge}$), à des températures allant de

l'ambiante à 263°C²⁷, de manière à modifier les phénomènes de diffusion. Les tous premiers stades de croissance liés à la réaction interfaciale sont au cœur de cette étude et un large éventail d'outils de caractérisations *in-situ* (MOSS, résistivité électrique) et *ex-situ* (DRX, XRR, AFM, MET, EELS) a été déployé pour caractériser les différentes interfaces.

La forte dissymétrie des interfaces Pd/Si et Si/Pd ainsi que la complexité d'évolution de la contrainte mises en évidence, surtout lors de dépôts aux plus fortes températures, rendent l'interprétation d'une partie de nos résultats non-univoque. Celle-ci nécessiterait un suivi *in-situ* et en temps réel de la cristallinité du film par DRX. En conséquence, un projet ANR permettant de compléter cette étude par des études couplées MOSS-DRX sur une ligne Synchrotron (en collaboration avec B. Krause, ANKA Beamline, KIT, Karlsruhe, Allemagne) et des calculs en Monte-Carlo cinétique (kMC) a été déposé.

4.1.2 Changements de volume induits par la formation du Pd₂Si

La formation d'une couche de siliciure de Pd₂Si stœchiométrique requiert l'alliance de deux atomes de Pd et d'un atome de Si qui peuvent diffuser de manière concertée ou bien impliquer un diffuseur majoritaire. Trois scénarii possibles de formation du siliciure peuvent être alors envisagés, comme décrits sur la figure 4.1.2. Chacun de ces scénarii entraîne une variation de volume relative et donc une contrainte liée à la formation du Pd₂Si différente :

- **Dans le cas n°1, le Pd₂Si se forme par cristallisation d'une interface Pd/Si dans laquelle deux atomes de Pd et un atome de Si diffusent simultanément**²⁸. Dans ce cas, la variation de volume relative, $\frac{\Delta V}{V}$ s'écrit :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{V_{final} - V_{initial}}{V_{initial}} = \frac{V_{Pd_2Si} - (2V_{Pd} + V_{Si})}{2V_{Pd} + V_{Si}} = -15,63 \% \quad (4.1.1)$$

En se reportant aux valeurs contenues dans le tableau 4.1.1, on obtient une contraction de maille de - 15,63%, légèrement inférieure à la valeur reportée par Gergaud *et al.* [Gergaud, 2003a] de 18 %, obtenue en calculant la variation de volume relative au volume final et non au volume initial. Ainsi, en suivant ce scénario, **la formation du Pd₂Si impliquera une contrainte de tension.**

- **Dans le cas n°2, le Pd₂Si se forme par diffusion, lorsque celle-ci est thermiquement activée, des atomes du film mince de Pd dans le substrat de Si au travers de l'interface de Pd₂Si.** Dans ce cas, la variation de volume relative s'écrit :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{V_f - V_i}{V_i} = \frac{V_{Pd_2Si} - V_{Si}}{V_{Si}} = +108 \% \quad (4.1.2)$$

Cette réaction à l'état solide a été largement étudiée en cours de recuit [Angilello, 1980 ; Chen, 1982 ; White, 1990a, b ; Baud, 1993 ; Gergaud, 2000 ; Gergaud, 2003b] et les auteurs observent bien **une contrainte de compression**. Néanmoins, certains auteurs [Gergaud, 2003a ; Gergaud, 2003b ; Richard, 2013] considèrent une variation de volume de + 209 % lors de cette réaction qui correspond à $\frac{V_{Pd_2Si}}{V_{Si}}$ et non à la variation relative de volume, comme ceci avait été présenté initialement par d'Heurle et Thomas [d'Heurle, 1996]. Cette précision n'affecte pas l'étude quantitative de la formation du siliciure mais nous préférons utiliser la

²⁷ Déjà à cette température, nous verrons que les films obtenus sont extrêmement rugueux et l'évolution des contraintes très complexe.

²⁸ Cette diffusion simultanée a été observée dans le cas du Pd₂Si [Murarka, 1983 ; Thomas, 2009].

variation de volume relative (+ 108 %) qui est le paramètre pertinent lors de l'étude des contraintes. Cette réaction a été *A priori*, rien n'empêche que cette réaction puisse avoir lieu aussi en cours de croissance.

- Dans le cas n°3, nous proposons que le Pd₂Si puisse se former directement durant le dépôt de Si sur un film mince de Pd. Ici, le Si est le diffuseur majoritaire au travers de la couche d'interface de Pd₂Si. Dans ce cas, la variation de volume induite s'écrit :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{V_f - V_i}{V_i} = \frac{V_{Pd_2Si} - 2V_{Pd}}{2V_{Pd}} = +42\% \quad (4.1.3)$$

La contrainte induite serait donc en compression, avec une amplitude théoriquement plus faible que dans le cas n°2. Néanmoins, l'amplitude de la contrainte induite dépend de la cinétique de la réaction et de la microstructure [Comrie, 1988] du film, ainsi, aucune prédiction sur l'amplitude de la contrainte de compression ne peut être faite *a priori*.

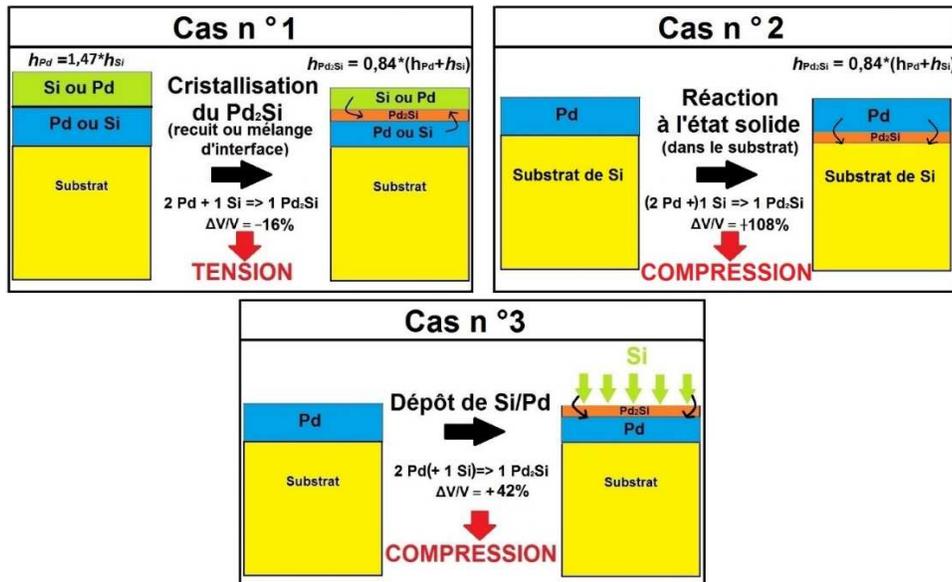


Figure 4.1.2 : Scénarii possibles de formation du siliciure Pd₂Si.

Élément	Pd	Pd ₂ Si	Si
Densité (g.cm ⁻³)	12,02 ^a	9,591 ^b	2,33 ^d (amorphe) 2,329 ^c (diamant)
Volume atomique, V (Å ³ /at)	14,675 ^a	41,706 ^b (3 atomes)	20 ^d 20,2 ^c (diamant)
Structure	CFC	hexagonale	diamant ou amorphe
Paramètre de maille (Å)	a = 3,890 ^a	a = 6,493 ^b ; c = 3,427 ^b ± 5 % ^e	a = 5,43088 ^c (diamant)
Module d'Young (GPa)	121	86 ± 8 ^f	47
Coefficient de Poisson	0,39	0,34 ± 0,05 ^f	
Coefficient de dilatation thermique (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	11,8 ^g	13,2 ^f	2,3 ^h

Réf. : ^aFiche JCPDS : 46-1043 ; ^bFiche JCPDS : 6-559 ; ^cFiche JCPDS : 27-1402 ; ^d[Fillon, 2010a] ; ^eLa variation de paramètre de maille de ± 5 % dans le cas du Pd₂Si est liée à la plage de stœchiométrie autorisée permettant la formation du composé [Thomas, 2009] ; ^f[Gergaud, 2003b] ; ^g[Lide, 2007] ; ^h[Maissel, 1960]

Tableau 4.1.1 : Quantités physiques relatives au Pd, au Si et au siliciure de Pd (Pd₂Si).

Sur la figure 4.1.2, dans le cas n°1, si $h_{Pd} = 1,47h_{Si}$, alors la réaction à l'état solide entre un film mince de Pd cristallin et un film mince de Si amorphe conduit à la formation d'un siliciure Pd₂Si stœchiométrique d'épaisseur $0,84(h_{Pd} + h_{Si})$ dans le cas d'une consommation totale des deux films. En effet, pour obtenir un nombre d'atomes de Pd, N_{Pd} , égal à deux fois celui du Si, N_{Si} , la différence de volume atomique entre les deux espèces implique que le rapport des épaisseurs de films $\frac{h_{Pd}}{h_{Si}}$ soit :

$$N_{Pd} = 2N_{Si} \Leftrightarrow \frac{h_{Pd}}{h_{Si}} = 2 \frac{V_{Pd}}{V_{Si}} = 1,47 \quad (4.1.4)$$

La contraction de maille due à la formation du siliciure Pd₂Si d'environ 16 % implique le facteur 0,84 sur son épaisseur finale. Précisons dès à présent que tout au long de ce chapitre, lorsque l'évolution de la force intrinsèque dans le film est représentée en fonction de son épaisseur, cette dernière ne prend pas en compte la possible formation d'un siliciure et la contraction d'épaisseur induite. Ainsi, bien que les évolutions qualitatives restent les mêmes, pour une interprétation quantitative des variations de contrainte, une correction de l'épaisseur devrait être calculée, comme cela a été proposé par Thomas *et al.* [Thomas, 2002].

4.2 Etude de la réactivité d'interface lors de la croissance de Pd sur des sous-couches à base Si et Ge

Pour des dépôts sur une sous-couche de Si cristalline (c-Si), le substrat est nettoyé à l'acétone puis à l'alcool, avant que la couche d'oxyde natif ne soit attaquée dans une solution d'acide fluorhydrique à 5 % pendant 30 secondes, passivant ainsi la surface par des liaisons Si-H, et rincée à l'eau distillée ($R_{eau} > 100 \text{ M}\Omega$). Ensuite, le substrat est directement introduit dans le bâti et mis sous vide. Sauf lorsque cela est précisé, l'épaisseur des films étudiés est systématiquement comprise entre 80 et 100 nm et les conditions de dépôt sont de 0,16 Pa et $\sim 0,08 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. Les substrats de Si recouverts d'oxyde natif ou sur lesquels une sous-couche amorphe a été déposée sont orientés dans la direction [001]. Tout au long de cette étude, aucune tension de polarisation n'a été appliquée.

4.2.1 Croissance de Pd sur des sous-couches à base Si et Ge

a) Croissance à 25 °C

L'évolution de la force intrinsèque lors de croissance de films minces de Pd déposés à 25 °C sur des sous-couches d' α -SiO_x, α -Ge, α -Si, c-Si(001) et c-Si(111) est présentée en figure 4.2.1a. Sur la courbe verte, nous retrouvons la croissance CTC d'un film de Pd sur une sous-couche d' α -SiO_x (cf. §3.2), avec une épaisseur de fin de coalescence d'environ 5,9 nm. Le film de Pd obtenu est alors texturé (111) (*i.e.* les plans denses sont les plans de croissance) avec une forte mosaïcité (14,3°) (cf. Fig. 4.2.1c), en accord avec les résultats de Chen *et al.* [Chen, 1982].

Lors de la **croissance de Pd sur une sous-couche amorphe de Si ou de Ge** (courbes bleues), l'évolution de la force dans les premiers stades ($h_f < 6 - 8 \text{ nm}$) est complexe ; toutefois, un scénario possible d'interprétation de ces courbes peut être proposé :

- pour $0 < h_f < 1 \text{ nm}$ (stade I), la forte réactivité à l'interface entre le Pd et la sous-couche amorphe impose une **croissance 2D** caractérisée en contrainte par un saut de la contrainte de surface [Müller, 2000b] et en résistivité par une conduction plus précoce ($\sim 0,3 \text{ nm}$) que lors de dépôts sur α -SiO_x ($\sim 1,6 \text{ nm}$) (cf. Fig. 4.2.1a-b et Fig. 3.5.1a) ;
- pour $1 < h_f < 2 \text{ nm}$ (stade II), un **siliciure (germaniure) de Pd amorphe se formerait par ségrégation dynamique du Si (Ge)**. Le siliciure de Pd amorphe le plus facilement formé semble être proche d'une stœchiométrie Pd₈₀Si₂₀ ou Pd₈₂Si₁₈²⁹ et possède une résistivité de seulement 74 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ [Kelton, 1984]

²⁹ Ces compositions correspondent effectivement à un eutectique sur le diagramme d'Okamoto [Okamoto, 2007].

en bon accord avec la valeur de $75 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ que nous obtenons à cette épaisseur d'après les mesures de résistivité *in-situ* présentées sur la figure 4.2.1b ;

- **pour $h_f \sim 2 \text{ nm}$** , le siliciure (germaniure) d'interface amorphe formé pourrait s'être enrichi en Pd. Dans le cas du Ge le pic transitoire de contrainte serait associé à **la cristallisation du germaniure d'interface** et à une première chute de résistivité ($R_f h_f = 40 \mu\Omega\cdot\text{cm}$). Dans le cas d'une sous-couche d' α -Si, un plateau de contrainte est observé et la résistivité chute à $50 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, une valeur supérieure à celle d'un Pd_2Si cristallin d'après la littérature ($21 - 23 \mu\Omega\cdot\text{cm}$) [Wittmer, 1978 ; Marani, 1989] mais similaire aux valeurs présentées dans le tableau 2.3.2 pour un Pd_2Si cristallin. Ainsi, **la réactivité d'interface semblerait plus forte sur α -Ge que sur α -Si** ;
- **pour $2 < h_f < 3,5 - 4 \text{ nm}$** (stade III), **le siliciure continuerait à croître**, impliquant une légère contrainte de croissance en tension sur α -Si, possiblement liée à sa cristallisation, et un plateau de force sur α -Ge ;
- **pour $h_f \sim 3,5 - 4 \text{ nm}$** , **un film de Pd commencerait à croître** et entraînerait la seconde chute de résistivité à $\sim 15 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. La transition d'une interface de Pd_2Si vers un film de Pd se déroule sans variation de contrainte marquée, suggérant ainsi un gradient de concentration en Si dans l'alliage d'interface ;
- **pour $3,5 - 4 \text{ nm} < h_f < 6 - 8 \text{ nm}$** (stade IV), **croissance d'un film de Pd** (cf. Fig. 4.2.1c). La contrainte de croissance bascule progressivement vers un régime en compression. Cette transition entre les deux régimes pourrait être due à une compétition entre la formation d'un siliciure (germaniure) d'interface, impliquant une contrainte de tension et le mécanisme de « remplissage » des joints de grains décrit par Chason [Chason, 2012a], impliquant une contrainte de compression ;
- **pour $h_f > 8 \text{ nm}$** , **la contrainte de croissance en compression du film de Pd se relaxe lentement pour atteindre un régime de contrainte stationnaire quasi-nulle**. Cette évolution est surprenante en comparaison à la contrainte de croissance en régime stationnaire observée lors de dépôts sur α - SiO_x et corrélée au mécanisme d'insertion d'atomes dans les joints de grains (cf. §3.2).

Les images de topographie de surface présentées figure 4.2.1d ne présentent pas de différence de microstructure majeure entre les deux films de Pd déposés sur α -Si et α - SiO_x , outre une rugosité plus faible pour le second. Une interprétation possible de ce phénomène, en tenant compte de l'excellente texture des films de Pd déposés sur α -Si (mosaïcité de 2.2° , voir fig.4.2.1c) et de la température homologue ($T_h = 0,16$) serait qu'une **compétition entre la croissance d'un film très colonnaire, impliquant des forces de tension entre colonnes et l'insertion d'atomes dans les joints de grains, impliquant des forces de compression**, ait lieu³⁰. Des expériences préliminaires semblent montrer qu'à forte vitesse de dépôt, la contrainte de croissance en régime stationnaire des films déposés sur des sous-couches amorphes bascule en tension, ce qui conforterait notre interprétation (*i.e.* il y aurait moins de temps pour que les adatoms s'insèrent dans les joints de grains et la compétition basculerait en faveur des forces de tension inter-colonnaires [Janssen, 2003]).

Notons que le siliciure (germaniure) d'interface supposément formé n'est pas visible sur les diffractogrammes de la figure 4.2.1c, ce qui n'est pas incompatible avec ce scénario, son épaisseur n'étant estimée qu'à quelques nanomètres seulement. **Dans la suite de cette étude, nous reviendrons régulièrement sur l'interprétation des premiers stades de croissance en regard des nouveaux résultats présentés.**

³⁰ Des images par METHR sur des coupes transverses de ces films pourraient sûrement nous permettre de voir les colonnes et ainsi confirmer ce scénario.

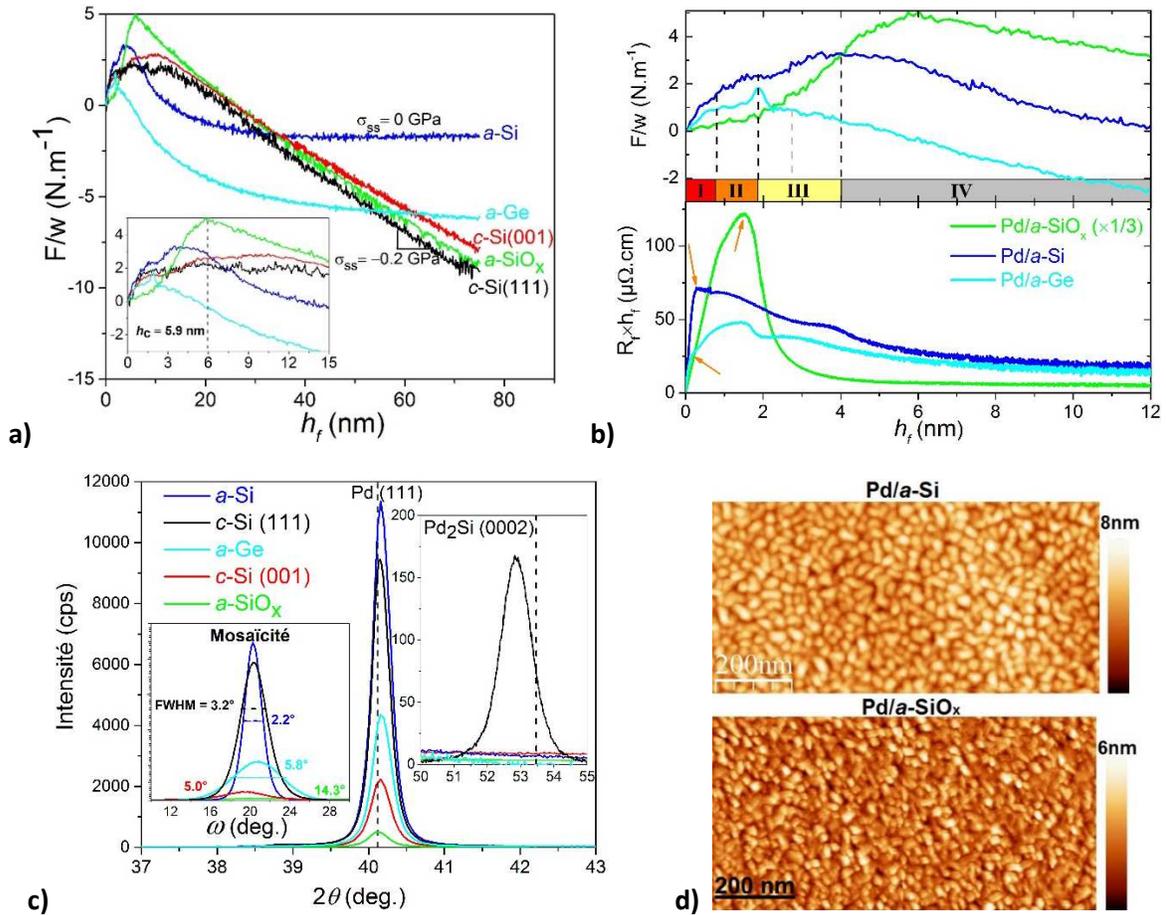


Figure 4.2.1 : **a)** Evolution de la force intrinsèque en fonction de l'épaisseur lors de la croissance de films minces de Pd déposés sur des sous-couches d' $a\text{-SiO}_x$, $a\text{-Ge}$, $a\text{-Si}$, $c\text{-Si}(001)$ et $c\text{-Si}(111)$. Zoom sur les premiers stades de croissance en insert ; **b)** Evolution de la résistivité en fonction de l'épaisseur de films minces de Pd déposés sur $a\text{-SiO}_x$ (courbe noire), $a\text{-Si}$ (courbe bleue) et $a\text{-Ge}$ (courbe cyan). Les flèches oranges marquent la percolation ; **c)** Diffractogrammes obtenus en géométrie ω - 2θ (ω - $\theta = 0,7^\circ$) des films de Pd suivis par MOSS. « Rocking-curves » associées en insert de gauche et zoom sur la position de diffraction du $\text{Pd}_2\text{Si}(0002)$ en insert de droite ; **d)** Images de topographie de surface de deux films de Pd de même épaisseur (~ 80 nm) déposés sur $a\text{-Si}$ et $a\text{-SiO}_x$.

Lors de la croissance d'un film de Pd sur une sous-couche de $c\text{-Si}(111)$, après une brusque variation de la contrainte au début du dépôt, un plateau de force est observé jusqu'à une épaisseur d'environ 15 nm. Les diffractogrammes de la figure 4.2.1c nous permettent de voir que le film obtenu n'est pas seulement constitué d'un **film de Pd(111) texturé** et avec une **faible mosaïcité ($3,2^\circ$)**, mais il existe aussi une couche de **Pd_2Si texturée (0002) de très faible mosaïcité ($1,8^\circ$, non présentée)**. Une **croissance épitaxiale de Pd_2Si sur le substrat de Si(111)** avec la relation d'orientation suivante : $(00.1)[110]\text{Pd}_2\text{Si} // (111)[110]\text{Si}$ est possible [Chen, 1995 ; Gergaud, 2003a ; Richard, 2013]. La contrainte d'épitaxie attendue est (cf. §1.3.1a) :

$$\sigma_{\text{épi}} = M_{\text{Pd}_2\text{Si}} \varepsilon_m = +1,6 \text{ GPa} \quad (4.2.1)$$

Avec, $M_{\text{Pd}_2\text{Si}}$: le module biaxial du Pd_2Si déduit du tableau 4.1.1 [Pa] ;

$\varepsilon_m = 1,8 - 2,06 \%$ [Chen, 1995 ; Gergaud, 2003a] : le désaccord paramétrique entre le film de Pd_2Si et le substrat de Si pour la relation d'orientation donnée.

D'aucuns peuvent remarquer que la formation du Pd_2Si sans contrainte (plateau de force) ne correspond à aucun des scénarii présentés figure 4.1.2. Une compétition entre la cinétique de cristallisation du Pd_2Si , impliquant une tension, et la cinétique de diffusion du Pd et/ou du Si, impliquant une contrainte de compression, pourrait-elle engendrer le plateau de force ? De plus, le décalage vers les petits angles ($\sim 0,6^\circ$) du pic de Bragg du $\text{Pd}_2\text{Si}(0002)$ formé indique que celui-ci est en forte compression, pourtant la relation

d'épitaxie impliquerait que celui-ci soit en tension. Néanmoins, la notion d'épitaxie n'est plus directe car ici la croissance « épitaxiale » n'est pas pseudomorphe, le siliciure se formant par diffusion à la surface du substrat cristallin.

Lors de la croissance d'un film de Pd sur une sous-couche de c-Si(001), l'évolution des contraintes est très similaire à celle observée lors d'une croissance sur c-Si(111). Néanmoins, les diffractogrammes obtenus pour des angles 2θ allant de 20 à 100° ne permettent pas de distinguer un siliciure d'interface, les films obtenus semblant uniquement composés de Pd texturé (111) avec une mosaïcité de l'ordre de 5° (cf. Fig. 4.2.1c). L'absence d'un siliciure d'interface est en désaccord avec les résultats obtenus par Fouet *et al.* [Fouet, 2012a] où celui-ci était mis en évidence post-dépôt à l'aide d'un diffractomètre de laboratoire. Lors de mesures par DRX effectuées sur Synchrotron par l'équipe d'O. Thomas sur nos échantillons de Pd/c-Si(001), un fin siliciure d'interface était observé³¹. Ainsi, plusieurs causes peuvent être à l'origine de l'absence de pics de Bragg caractéristiques du siliciure sur notre diffractomètre de laboratoire :

- une désorientation du Pd₂Si par rapport à la normale ;
- une différence de température de dépôt. En effet, pour les échantillons de Fouet *et al.*, le bâti de dépôt par pulvérisation magnétron utilisé a une géométrie qui entraîne un échauffement du substrat en cours de croissance de l'ordre de 80°C. A cette température, la diffusion et l'épaisseur de Pd₂Si formée à l'interface pourrait être favorisée, la barrière d'énergie à franchir pour activer l'interdiffusion dans ce système étant très basse : 0,9 – 1,5 eV suivant l'orientation du substrat de Si, la technique de dépôt utilisée et les auteurs [Bower, 1973 ; Cheung, 1981 ; Wittmer, 1983 ; Gergaud, 2003a].

A noter que les mesures SDRS *in-situ* lors de la croissance de Pd sur α -Si n'ont pas permis de fournir des informations quantitatives, mais permettent néanmoins d'infirmer une croissance Volmer-Weber, en outre observée sur α -SiO_x.

b) Croissance à 83°C

De manière à vérifier les interprétations des résultats obtenus lors de la croissance de Pd sur α -Si à 25 °C, des dépôts de Pd ont été effectués sur α -Si, c-Si(001) et α -SiO_x à 83°C³². En effet, une augmentation de la température de dépôt devrait favoriser les diffusions d'interface et permettre de discuter nos interprétations précédentes. La figure 4.2.2a présente l'évolution de la force en fonction de l'épaisseur pour ces films. **Lors du dépôt sur α -SiO_x**, l'évolution est qualitativement identique à celle obtenue à 25 °C, indiquant ainsi que l'oxyde natif fait toujours barrière à l'interdiffusion du Pd et du Si. Notons l'augmentation de l'épaisseur de coalescence qui passe de 5,9 nm à 6,3 nm, attribuable à l'augmentation de la diffusivité de surface des adatoms de Pd (cf. §1.3.3c). **Lors de dépôts sur α -Si et c-Si(001)**, le plateau de force du stade II se transforme en un pic transitoire de contrainte équivalent à ce que nous avons précédemment observé pour le film de Pd/ α -Ge. A noter que la contrainte de croissance en régime stationnaire du film de Pd déposé sur α -Si reste en compression, en accord avec une plus grande diffusivité des adatoms dans les joints de grains. Les diffractogrammes obtenus sur ces films montrent que ceux-ci sont constitués de Pd texturé (111) avec une mosaïcité plus faible sur c-Si(001) par rapport aux dépôts à 25 °C. En revanche, alors que la température de dépôt est équivalente à celle atteinte involontairement lors du dépôt des films étudiés par Fouet *et al.*, aucune contribution d'un siliciure d'interface n'est observée. Nous pouvons alors nous demander

³¹ L'épaisseur précise de ce siliciure n'a pas été obtenue mais elle est raisonnable estimée entre 1 et 5 nm.

³² Les températures données ont été corrigées à partir des températures de consigne (cf. §A).

si celui-ci est désorienté par rapport à la normale à la surface de l'échantillon ou alors s'il est trop fin pour pouvoir être observé en laboratoire ? Les différentes rocking-curves faites sur cet échantillon n'ont pas trahi la présence d'un siliciure d'interface.

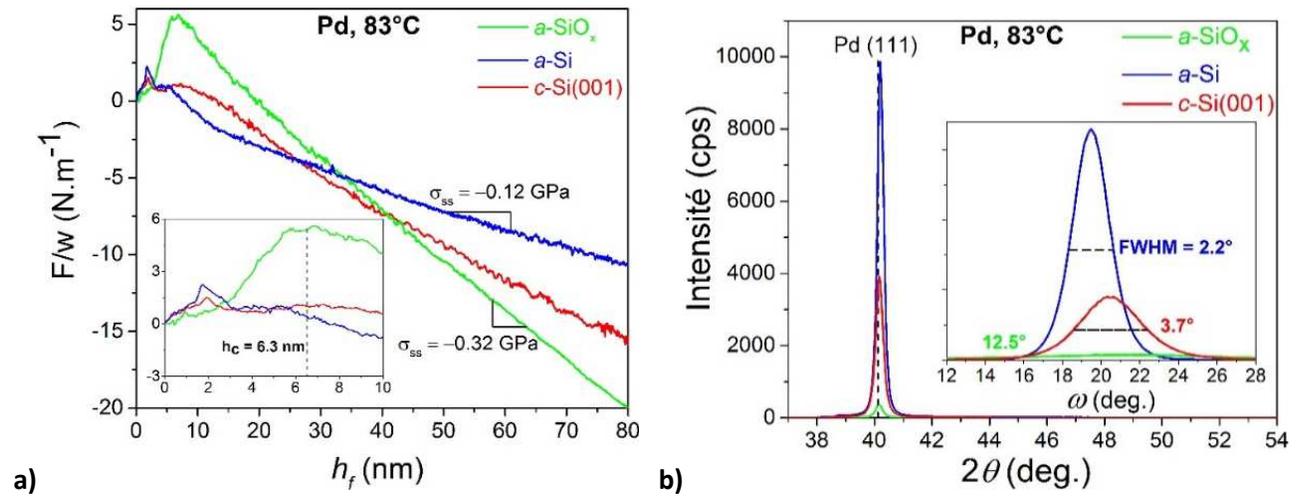


Figure 4.2.2 : a) Evolution de la force intrinsèque en fonction de l'épaisseur lors de la croissance de films minces de Pd sur des sous-couches d' $a\text{-SiO}_x$, $a\text{-Si}$ et $c\text{-Si}(001)$. Zoom sur les premiers stades de croissance en insert ; b) Diffractogrammes obtenus en géométrie ω - 2θ (ω - $\vartheta = 0,7^\circ$) des films de Pd suivis par MOSS. « Rocking-curves » associées en insert.

4.2.2 Caractérisations structurales et morphologiques des interfaces Pd/ $a\text{-SiO}_x$ et Pd/ $a\text{-Si}$

Pour étayer l'interprétation proposée des premiers stades de croissance complexes observés sur $a\text{-Si}$, des caractérisations par AFM, MET et EELS des interfaces Pd/ $a\text{-SiO}_x$ et Pd/ $a\text{-Si}$ ont été entreprises grâce au dépôt d'une épaisseur de Pd de 2,4 nm à 25 °C et à 83°C.

a) Croissance à 25 °C

Les images de topographie de surface obtenues par AFM et reportées sur la figure 4.2.3 nous permettent de voir que pour 2,4 nm de Pd déposé sur $a\text{-SiO}_x$, celui-ci forme des îlots qui n'ont **pas encore coalescé**, conformément aux mesures MOSS et de résistivité électrique, ce qui **confirme la croissance Volmer-Weber du Pd/ $a\text{-SiO}_x$** . En revanche, lors du dépôt sur $a\text{-Si}$, une topographie de surface en forme de « chou-fleur » et une rugosité RMS de 1 nm, contre 0,41 nm sur $a\text{-SiO}_x$ sont observées. La très forte rugosité de la surface en regard de l'épaisseur déposée soutient l'idée selon laquelle une forte réactivité d'interface existe avec le substrat de Si entraînant des rugosités plus importantes que la seule croissance en îlots !

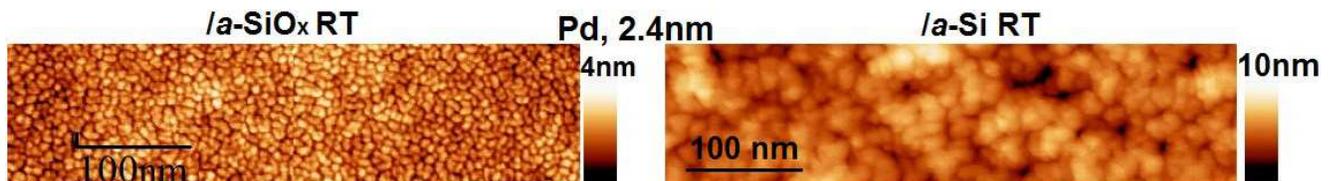


Figure 4.2.3 : Images de topographie de surface obtenues par AFM (500 × 125 nm) sur des films ultraminces de Pd ($h_f = 2,4$ nm) déposés sur $a\text{-SiO}_x$ et $a\text{-Si}$ à 25 °C.

Des dépôts équivalents ont été réalisés sur des grilles de microscopie revêtues d'une membrane d' $a\text{-SiO}_x$, avec ou sans dépôt préalable d'une sous-couche d' $a\text{-Si}$ et ont été imagés par **MET en vue plane**. Ces observations ont été faites dans le microscope JEOL3010 ARP du laboratoire, dont la tension d'accélération est de 300 kV. Le cliché obtenu en mode image **lors du dépôt sur $a\text{-SiO}_x$** (cf. Fig. 4.2.4a) expose un fort

contraste qui indique la présence d'îlots de Pd (contrastes sombres) qui n'ont pas encore coalescé, en accord avec les observations AFM. Sur l'image de haute-résolution (cf. Fig. 4.2.4b) une structure périodique à l'intérieur des îlots est observée et les paramètres de maille calculés à partir des distances des anneaux visibles sur le cliché de diffraction électronique en aire sélectionnée correspondant (cf. Fig. 4.2.4c) prouvent que ces îlots sont des **îlots cristallisés de Pd** sans orientation préférentielle³³.

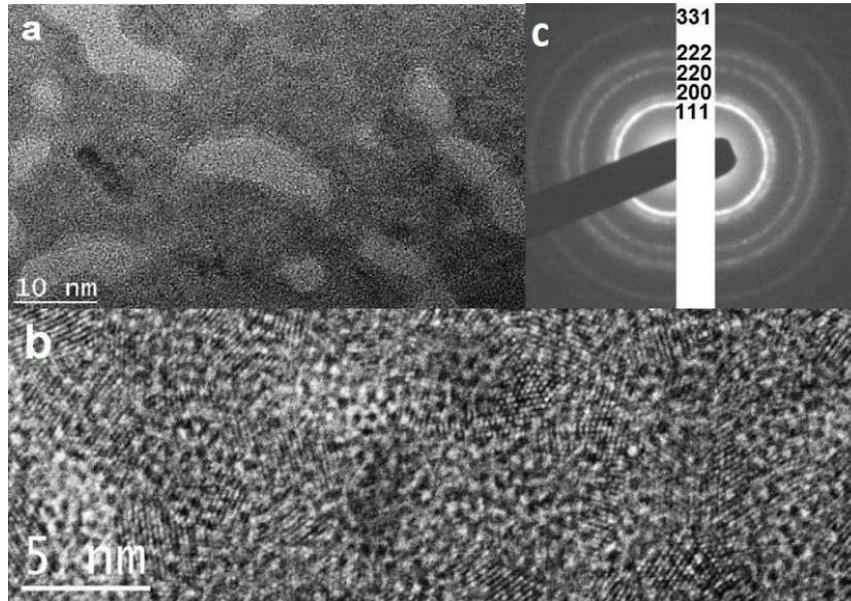


Figure 4.2.4 : a), b) Observations par MET en mode haute-résolution en vue plane du dépôt de 2,4 nm de Pd sur α -SiO_x; c) Cliché de diffraction électronique en aire sélectionnée indexé des cristallites de Pd.

Lors du dépôt **sur une sous-couche d' α -Si**, les contrastes observés en mode image sont très irréguliers et difficilement caractéristiques d'une croissance 2D ou 3D (cf. Fig. 4.2.5). En outre, les zones de contrastes clairs sont systématiquement délimitées par des zones de contrastes sombres très marqués, ce qui pourrait laisser penser que du Si de la sous-couche amorphe et/ou le Pd diffuseraient dans ces zones, en accord avec la très forte rugosité observée par AFM. Pour un dépôt de 2,4 nm de Pd, la structure d'interface obtenue est **amorphe** (cf. Fig. 4.2.6d). Lorsque le faisceau d'électrons est laissé plus de quelques dizaines de secondes sur la zone d'étude, en mode HR, l'énergie apportée par le faisceau entraîne **une cristallisation de l'interface** (cf. Fig. 4.2.6a-c). L'irradiation aux électrons sous une tension d'accélération de 300 kV apporte de fait une énergie supérieure à l'énergie seuil de déplacement des atomes de Si, mais l'exposition à un faisceau focalisé produit surtout un échauffement local de la lame mince (phonons) : dans les deux cas, une mobilité des atomes est induite. Cette cristallisation est clairement mise en évidence sur les clichés de diffraction électronique des figures 4.2.6d-e correspondant respectivement à la diffraction sur la zone d'étude à l'arrivée du faisceau (t_0), et à $t_0 + 2$ minutes. Les surintensités ponctuelles observées conjuguées à la largeur des anneaux indiquent que **l'interface est constituée, après cristallisation, de nanograins** qui ont une distribution de paramètre de maille non négligeable. Une transformée de Fourier effectuée sur une zone cristallisée par le faisceau d'électrons montre une symétrie d'ordre 6, qui serait compatible avec une maille hexagonale de Pd₂Si observée suivant l'axe de zone [0001], cependant, une transformée de Fourier obtenue sur de si petites échelles est très peu précise sur les distances inter-réticulaires, aussi une maille de Pd cristallin (axe de zone [111]) ne peut être exclue (cf. Fig. 4.2.7). Ainsi, **la distribution de paramètre de maille pourrait signifier une distribution de stœchiométrie des siliciures de Pd₂Si d'interface formés sous le faisceau** [Thomas, 2009].

³³ Précisons ici que ces îlots sont visibles dès l'instant où le faisceau d'électrons arrive sur la zone d'étude. Celui-ci n'est donc pas incriminé comme source de cristallisation, celle-ci est liée au dépôt.

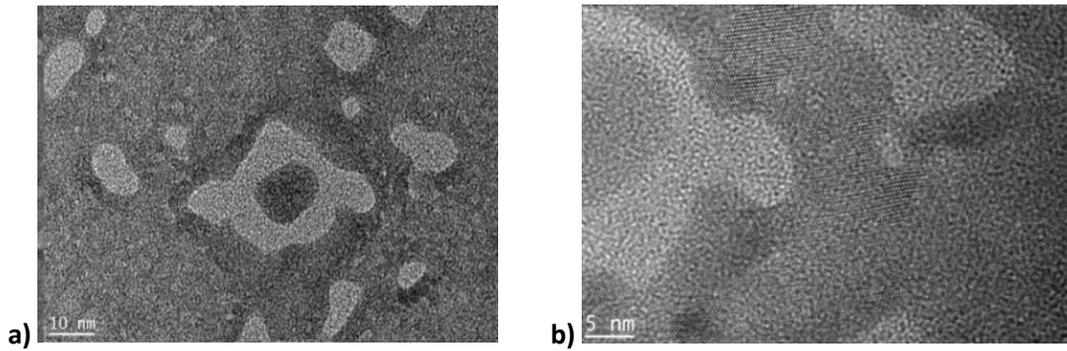


Figure 4.2.5 : a), b) Observations par METHR en vue plane du dépôt de 2,4 nm de Pd sur α -Si.

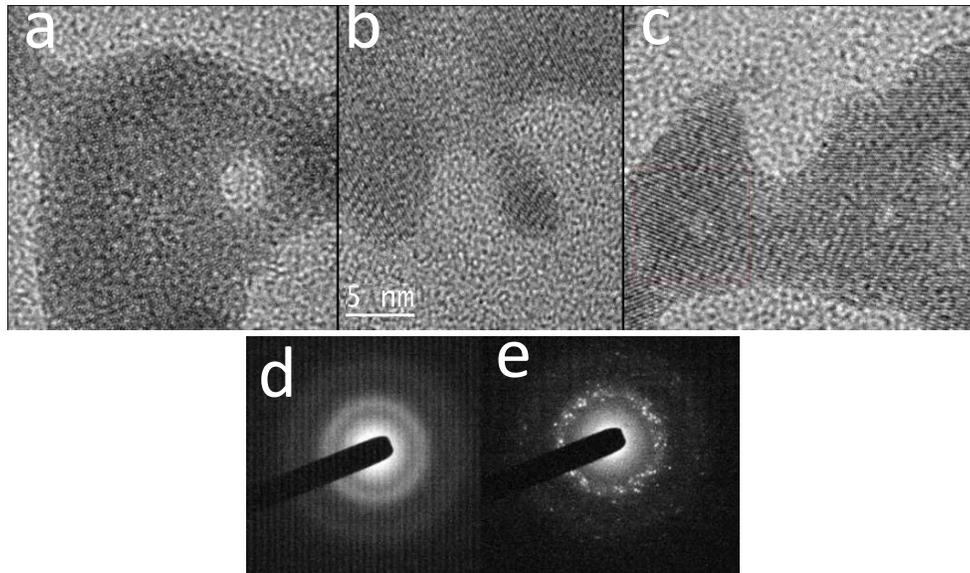


Figure 4.2.6 : Observations par METHR en vue plane du dépôt de 2,4 nm de Pd sur α -Si à ; **a)** t_0 ; **b)** $t_0 + 1$ minute ; **c)** $t_0 + 2$ minutes ; **d)** Clichés de diffraction électronique à t_0 ; **e)** A $t_0 + 2$ minutes.

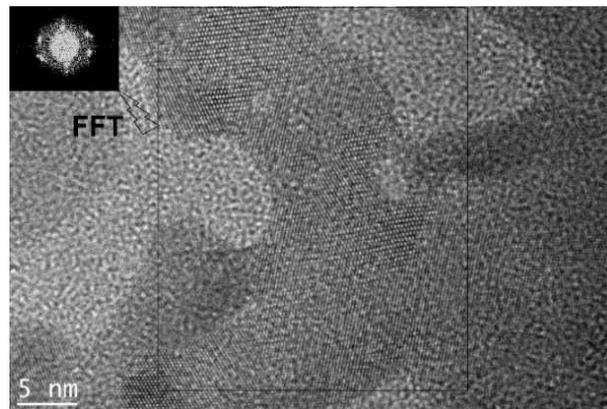


Figure 4.2.7 : Observations par METHR en vue plane du dépôt de 2,4 nm de Pd sur α -Si après 2 minutes d'exposition au faisceau d'électrons focalisé, avec en insert la transformée de Fourier correspondant à la zone délimitée par le carré noir.

b) Croissance à 83°C

Lors d'un **dépôt de Pd de 2,4 nm d'épaisseur sur α -SiO_x à 83°C**, les très faibles contrastes obtenus en mode image (cf. Fig. 4.2.8a) indiquent une meilleure homogénéité en épaisseur du film formé qu'à 25 °C. Les clichés en mode champ clair centré (cf. Fig. 4.2.8c) et champ sombre (cf. Fig. 4.2.8b), obtenus en sélectionnant une partie de l'anneau de diffraction Pd(111), permettent de dire que le film est constitué d'îlots cristallisés de Pd (cf. Fig. 4.2.8b et Fig. 4.2.8e).

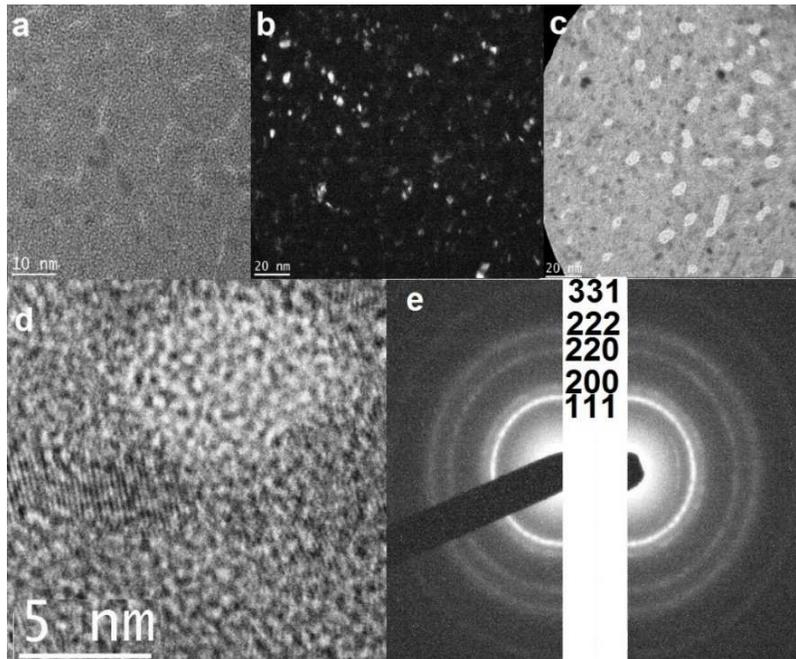


Figure 4.2.8 : a), d) Observations en METHR d'un film de Pd d'une épaisseur nominale de 2,4 nm déposé à 83°C sur α -SiO_x ; b) Image en champ sombre filtrée selon la direction (111) ; c) Image en champ clair centré sur l'anneau de Pd(111) ; e) Cliché de diffraction indexé des cristallites de Pd.

4.2.3 Croissance et caractérisation d'un film de siliciure Pd₂Si obtenu par un codépôt de Pd et de Si

L'apparente facilité avec laquelle semble se former un siliciure de Pd₂Si d'interface lors du dépôt de Pd sur des sous-couches de Si cristallines ou amorphes à 25 °C nous a conduit à l'étude d'un codépôt de Pd et de Si dont les flux ont été ajustés à la stœchiométrie Pd₂Si, ($R = 0,143 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$).

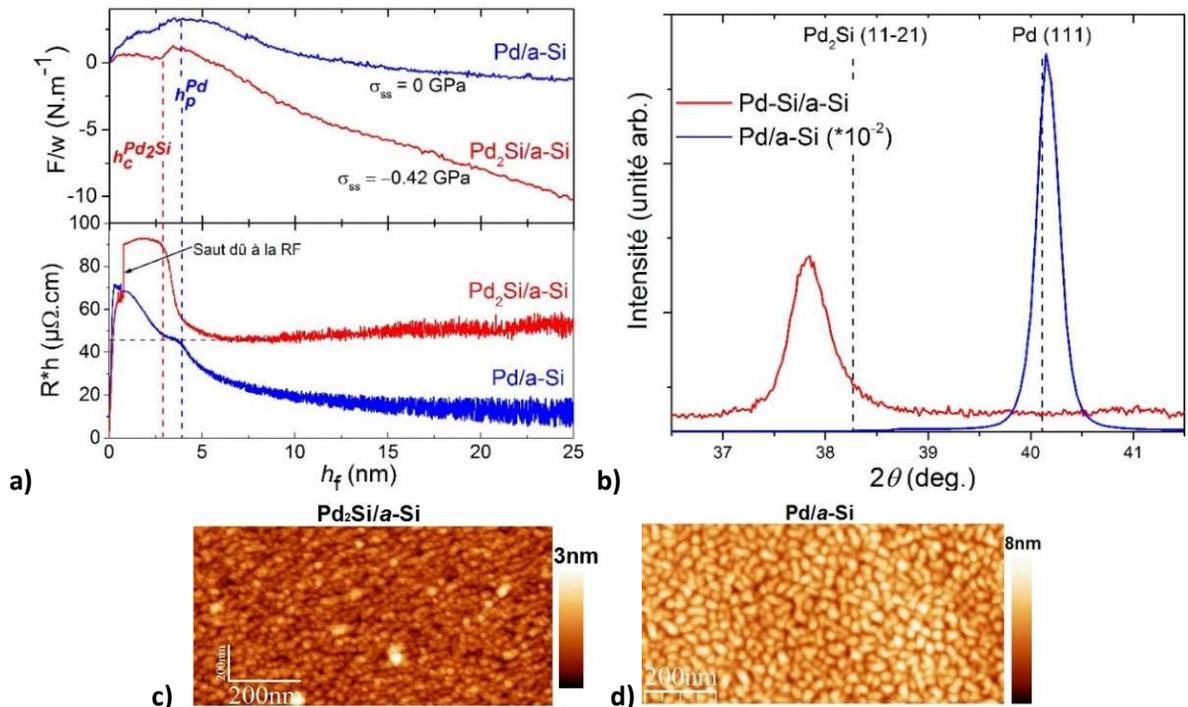


Figure 4.2.9 : a) Evolution de la force intrinsèque et de la résistivité électrique en fonction de l'épaisseur de films minces de Pd et de Pd₂Si déposés sur α -Si à 25 °C ; b) Diffractogrammes correspondants obtenus en géométrie ω -2 θ (ω - $\theta = 0,7^\circ$) ; c), d) Images de topographie de surface obtenues par AFM (1 $\mu\text{m} \times 500 \text{ nm}$) d'un film de Pd₂Si et d'un film de Pd déposés sur α -Si.

Les évolutions comparatives de la force par unité de longueur et de la résistivité électrique du codépôt par rapport au film de Pd/ α -Si sont présentées figure 4.2.9. Lors d'un codépôt, le saut de contrainte de surface observé est logiquement moins marqué, puis il est suivi d'un plateau de force jusqu'à une épaisseur de 2,6 nm. S'ensuit un pic transitoire de contrainte associé à une brusque chute de résistivité³⁴, qui pourrait être attribuée à une cristallisation du siliciure déposé. Lorsque le régime de contrainte stationnaire en compression est établi ($h_f > 5$ nm) la résistivité atteint simultanément une valeur stationnaire de l'ordre de 50 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ³⁵ (contre 21 – 23 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour des films de Pd₂Si obtenus par recuit de solutions solides Pd/Si [Wittmer, 1978 ; Marani, 1989]). Les diffractogrammes présentés sur la figure 4.2.9b montrent que pour le codépôt, un seul pic de Bragg est visible ; celui-ci correspond à une diffraction selon les plans Pd₂Si(11-21). **Le codépôt a donc permis d'obtenir un film de Pd₂Si cristallin et texturé de 9 nm d'épaisseur**, dont la morphologie de surface (cf. Fig. 4.2.9c) est faite de petits grains équiaxes. Cette microstructure serait liée à une limitation de la diffusivité de surface des adatoms de Pd par la présence de Si (cf. §3.5.1).

La croissance directe du Pd₂Si par codépôt nous permet de conforter l'hypothèse selon laquelle le premier plateau de résistivité (70 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$) observé lors du dépôt de Pd/ α -Si serait lié à la formation d'un alliage de Pd₂Si d'interface amorphe et que celui-ci recristalliserait et entraînerait ainsi la première chute de résistivité observée (50 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$). Cette caractérisation des films codéposés a été complétée par des observations MET, en utilisant le microscope JEOL 2200 FS du laboratoire, fonctionnant avec une tension d'accélération de 200 kV. Un film d'épaisseur nominale de 9 nm de Pd₂Si obtenu par codépôt sur α -Si a été déposé sur un cristal de NaCl ; après dissolution du sel, le film est recueilli sur une grille de microscopie pour observation en vue plane.

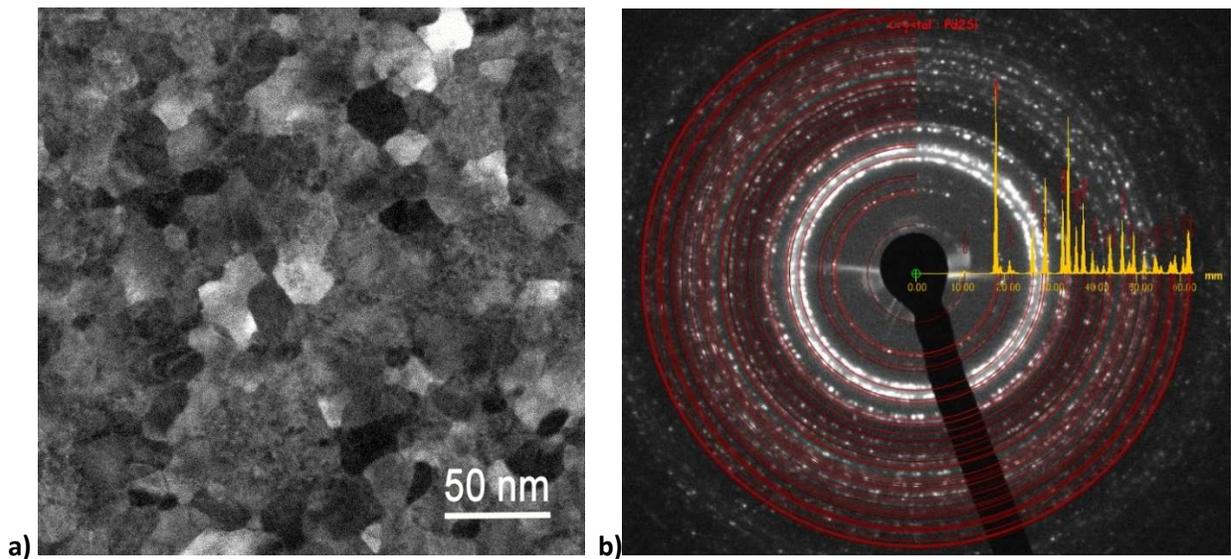


Figure 4.2.10 : Observation MET en vue plane d'un codépôt Pd₂Si ($h_f = 9$ nm), déposé sur α -Si ($h_{\alpha\text{-Si}} = 4$ nm) : **a**) Image de champ sombre annulaire permettant de visualiser les grains cristallins ; **b**) Cliché de diffraction électronique correspondant : le cliché de poudre a été entièrement indexé (anneaux rouges) à l'aide des raies de la structure Pd₂Si (JCPDS 6-559, [Nylund, 1966]). Le profil d'intensité en jaune correspond au diagramme théorique : le cliché expérimental indique donc une texture de fibre du film déposé.

La figure 4.2.10.a en champ sombre annulaire (ADF) révèle des grains cristallins de taille latérale moyenne ~ 20 nm ; la distribution en orientation fait apparaître toutes les raies attendues pour la structure

³⁴ Malheureusement, l'utilisation d'une source RF pour le dépôt du Si lors du codépôt Pd-Si entraîne un artefact sur la mesure de résistivité à l'origine du saut de résistivité à $h_f = 0,6$ nm et ainsi ne permet pas de discuter quantitativement de la chute de résistivité induite. Seule cette courbe dans ce manuscrit présente cet artefact car aucun des autres films déposés n'a nécessité l'utilisation de la source d'alimentation RF.

³⁵ Cette valeur est confirmée par une mesure de résistivité « 4 pointes » *ex-situ*.

cristalline hexagonale Pd₂Si, avec toutefois une orientation préférentielle des grains révélée par des surintensités des pics (11-21) et (20-21).

Enfin, la technique la plus fine de caractérisation des alliages accessibles en MET est la spectroscopie EELS. Nous avons donc naturellement entrepris une étude des raies de cœur, au seuil L ($L_{2,3}$ et L_1) du Si et au seuil $M_{4,5}$ du Pd. La figure 4.2.11 donne un aperçu de l'étude au seuil L du Si uniquement, car des difficultés expérimentales importantes apparaissent lors de l'étude au seuil du Pd (présence d'un seuil de C, proximité d'un seuil d'O). Cette figure présente le seuil de référence d' α -Si (courbe marron) et de SiO₂ (courbe violette), ainsi qu'un spectre obtenu sur un substrat de Si cristallin (courbe rouge) : les seuils obtenus sur l'échantillon de Pd₂Si obtenu par codépôt (courbe verte) sont comparés à ces références. Il apparaît alors qu'il semble très difficile d'extraire une signature de la phase Pd₂Si sauf peut-être en utilisant de façon combinée le pic $L_{2,3}$ présent de façon atténuée dans le Pd₂Si (absent dans l'oxyde) et la contribution à une énergie de l'ordre de 160 eV (absente du Si pur). Cette étude, encore très qualitative, sera poursuivie au-delà de ce travail de thèse dans l'espoir de définir une signature univoque et d'obtenir des résultats quantitatifs.

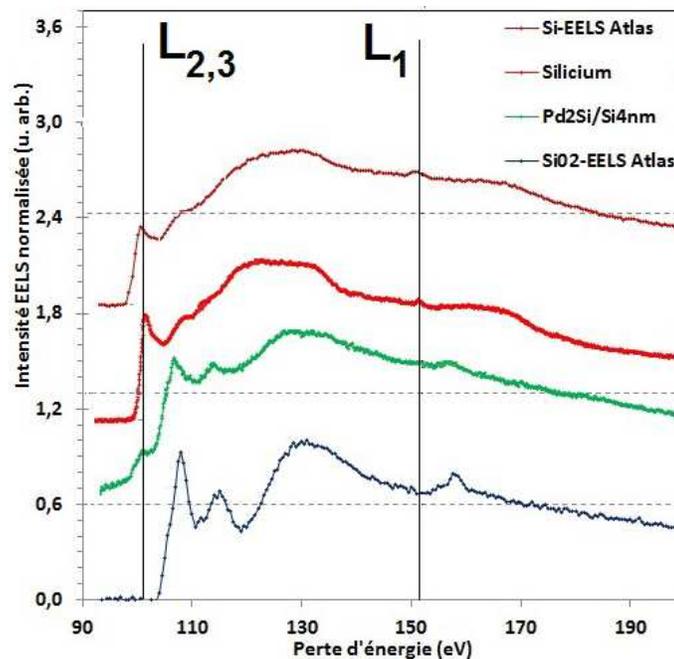


Figure 4.2.11 : Spectres EELS sur les seuils $L_{2,3}$ et L_1 du Si : référence du Si pur (Si-EELS Atlas, Si (substrat cristallin), référence du dioxyde de silicium (SiO₂-EELS Atlas) et codépôt Pd₂Si/ α -Si étudié.

Il faut noter que le spectre obtenu sur l'échantillon de Pd₂Si codéposé constitue une référence importante, puisque le seuil associé au Pd₂Si n'est pas répertorié de façon fiable dans les bases de données ou la littérature : on peut soupçonner la présence d'oxyde dans les spectres publiés à ce jour.

4.2.4 Caractérisations structurales, morphologiques et chimiques d'un film ultramince de Pd déposé sur une sous-couche d' α -Si à 25 °C

La preuve que le siliciure Pd₂Si est bien obtenu par codépôt à 25 °C pousse à prolonger l'étude en microscopie électronique des premiers stades de croissance de Pd sur α -Si pour des épaisseurs de Pd supérieures à celle étudiées section 4.2.2. Nous avons donc choisi d'étudier un film de Pd de 9 nm d'épaisseur, déposé sur α -Si ($h_{\alpha\text{-Si}} = 4$ nm) en utilisant comme ci-dessus un substrat de sel. Les résultats de l'observation (microscope JEOL 2200 FS) sont donnés en figure 4.2.12.

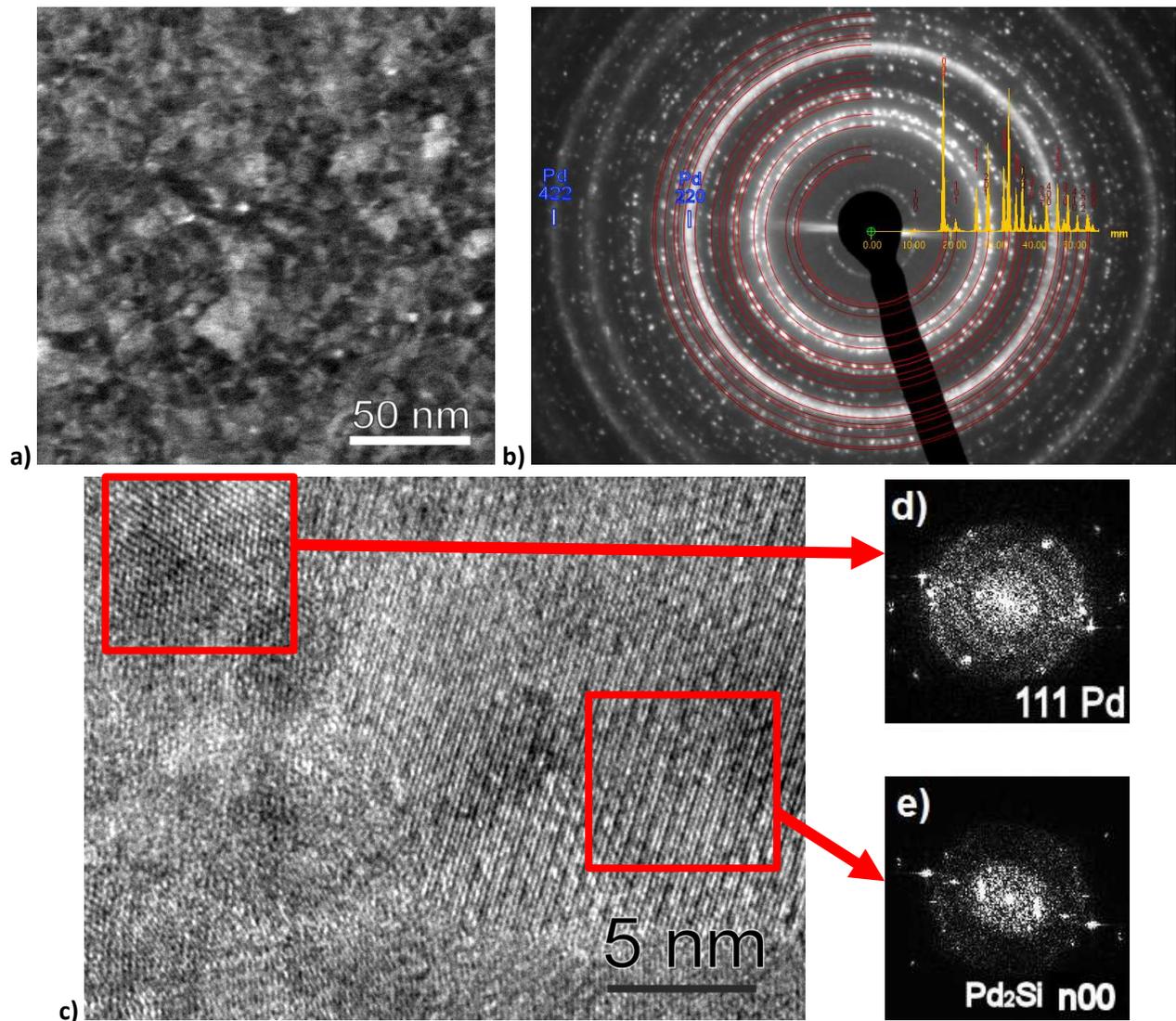


Figure 4.2.12 : Observations MET en vue plane d'un film de Pd ($h_{Pd} = 9$ nm) déposé sur a -Si ($h_{a-Si} = 4$ nm) : **a**) Image de champ sombre annulaire à grand angle (HAADF) ; **b**) Cliché de diffraction électronique correspondant : l'indexation comporte les anneaux rouges (le profil en jaune correspond aux intensités théoriques) représentant les raies associées à la structure hexagonale Pd₂Si, complétée par les raies (en bleu) Pd 220 et Pd 422, révélant la texture 111 du Pd cristallisé ; **c**) Image de haute résolution filtrée en énergie : les carrés rouges indiquent les zones analysées par transformée de Fourier numérique ; **d**) Transformée de Fourier correspondant à un grain de Pd suivant l'axe de zone [111] ; **e**) Transformée de Fourier d'un grain partiellement orienté : les taches correspondent à la ligne systématique 10.0, 20.0... de la structure Pd₂Si hexagonale.

La taille de grains déterminée à partir de la figure 4.2.12a est très dispersée pour ce film, allant de 5 à 20 nm. La figure 4.2.12c montre quelques grains nanométriques : l'étude en haute résolution révèle **la coexistence de la phase CFC du Pd et de la phase hexagonale Pd₂Si**. Cette coexistence est montrée quantitativement par le cliché de diffraction 4.2.12b : comme pour le codépôt Pd₂Si, toutes les raies associées à cette structure sont présentes, indiquant que le **siliciure d'interface Pd₂Si n'est pas texturé** ; par contre seules les raies Pd 220 et Pd 422 sont clairement distinguées, cela signifie que **le Pd adopte une texture (111)**, en parfait accord avec les études en DRX menées sur ce système. Les transformées de Fourier présentées (cf. Fig. 4.2.12d-e) ne sont qu'une aide pour l'identification simple des phases : on peut noter le fort contraste, très caractéristique, associé aux plans 10-10 du Pd₂Si hexagonal en HR.

Les premières mesures EELS menées sur cet échantillon sont reportées figure 4.2.13. Qualitativement, elles sont parfaitement similaires à celles obtenues pour le film de Pd₂Si obtenu par codépôt et confirment la formation d'un siliciure d'interface lors du dépôt de Pd(9 nm) sur a -Si(4 nm).

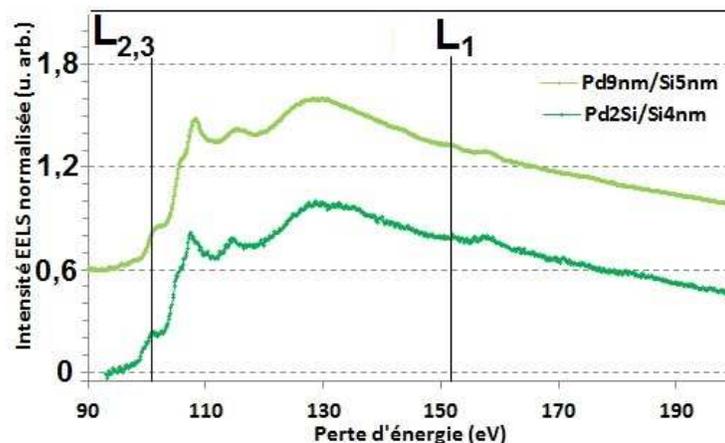


Figure 4.2.13 : Spectres EELS sur les seuils $L_{2,3}$ et L_1 du Si pour le codépôt Pd₂Si/ α -Si et pour l'échantillon Pd(9 nm)/ α -Si(4 nm).

Bien que les caractérisations chimiques, morphologiques et structurales présentées confirment l'interprétation des premiers stades de croissance de films minces de Pd/ α -Si et prouvent la présence d'un siliciure d'interface cristallin Pd₂Si non texturé sur lequel croît un film de Pd remarquablement texturé (111), la confirmation univoque de notre interprétation des courbes de force nécessiterait de pouvoir identifier par DRX la présence de ce siliciure et de suivre son évolution³⁶. Ainsi, la stratégie expérimentale envisagée consiste à étudier en MOSS *in-situ* et par DRX *ex-situ* la croissance de multicouches [Pd/Si]_n de différentes périodes. Ainsi, la suite de notre étude laissera de côté la croissance sur substrats cristallins pour se concentrer sur la compréhension des premiers stades de croissance sur α -Si, pour lesquels une stratégie expérimentale d'étude de l'interface est possible.

4.3 Caractérisation chimique et morphologique des interfaces dissymétriques Pd/Si et Si/Pd

L'étude de la croissance de multicouches [Pd/Si]_n s'est révélée encore une fois très complexe. En conséquence, de manière à conforter notre interprétation des évolutions observées, nous avons déposé des multicouches [Pd/Ge]_n. En effet, l'étude précédente (cf. §4.2.1) tend à montrer que les mécanismes à l'œuvre dans les premiers stades de croissance sont identiques avec simplement une plus forte réactivité d'interface lors du dépôt de Pd/ α -Ge.

4.3.1 Croissance de multicouches [Pd/Si]_n et [Pd/Ge]_n

a) Formation d'un siliciure d'interface lors de la croissance de multicouches [Pd/Si]_n et [Pd/Ge]_n

Sur la figure 4.3.1 sont reportées les évolutions de la force intrinsèque pour chaque bi-couche déposée lors du dépôt d'une multicouche avec une épaisseur de Pd de 5 nm [Pd(5 nm)/Si(3 nm)]_{x12} ([Pd(5 nm)/Ge(3 nm)]_{x12}), accompagnées des diffractogrammes obtenus pour différentes multicouches [Pd/Si]_n ([Pd/Ge]_n) dont l'épaisseur de Pd varie de 2,2 à 11 nm. A noter que pour la multicouche [Pd/Si]_n dont l'épaisseur de Pd est de 2,2 nm, l'épaisseur de Si n'est que de 2 nm.

³⁶ L'analyse de ce siliciure par rétrodiffusion Rutherford proposée par un des rapporteurs n'est pas envisagée car elle ne permet pas d'obtenir une résolution suffisante en profondeur.

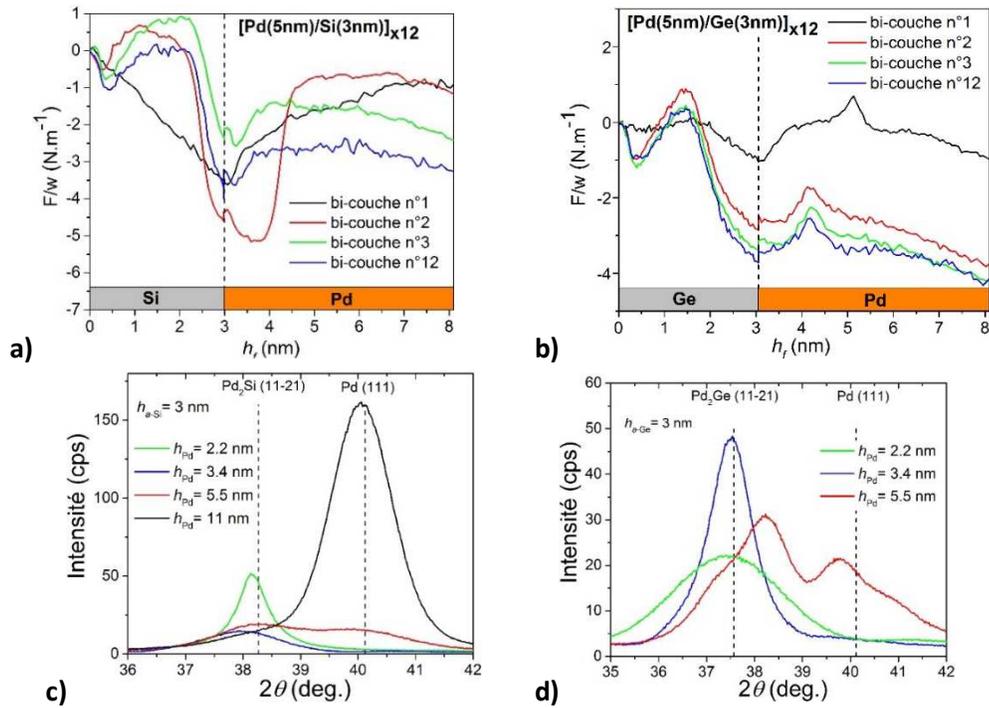


Figure 4.3.1 : Evolution de $F/w = f(h_j)$ lors de la croissance de multicouches : **a)** $[\text{Pd}(5 \text{ nm})/\text{Si}(3 \text{ nm})]_{x12}$; **b)** $[\text{Pd}(5 \text{ nm})/\text{Ge}(3 \text{ nm})]_{x12}$; Diffractogrammes de multicouches de différentes périodes avec une épaisseur totale de Pd de 55 – 60 nm : **c)** $[\text{Pd}/\text{Si}]_n$; **d)** $[\text{Pd}/\text{Ge}]_n$.

D'après les évolutions observées sur les figures 4.3.1a-b plusieurs remarques peuvent être faites :

- alors que la première bi-couche (pour laquelle le Si est déposé sur $\alpha\text{-SiO}_x$) montre naturellement une évolution des contraintes identique à celle observée figure 4.2.1 qui est différente des autres bi-couches, nous pouvons voir qu'une reproductibilité de l'évolution de la force entre chaque bi-couche est atteinte dès la 2^e couche pour la séquence Pd/Ge alors qu'il faut attendre la 3^e couche pour la séquence Pd/Si ;
- le dépôt de Si/Pd (ou Ge/Pd) est très différent de celui observé sur $\alpha\text{-SiO}_x$:
 - de 0 à 0,5 nm, il y a une forte contrainte de compression liée à la variation de la contrainte de surface Si/Pd (Si/Ge) ;
 - de 0,5 à ~ 2 nm, le film croît en tension ;
 - de 2 à 3 nm, la contrainte de croissance bascule violemment en compression.
- l'évolution de la force lors de la croissance du Pd/Si (ou Pd/Ge) est aussi altérée, avec un saut de la contrainte de surface beaucoup moins prononcé que lors de dépôts directement sur un substrat d' $\alpha\text{-Si}$ (d' $\alpha\text{-Ge}$). De plus, le stade II (plateau de force sur $\alpha\text{-Si}$ ou pic transitoire sur $\alpha\text{-Ge}$) est remplacé par un long plateau de force sur $\alpha\text{-Si}$ et par un régime transitoire plus précoce sur $\alpha\text{-Ge}$.

Lorsque ces films sont étudiés par DRX (cf. Fig. 4.3.1c-d), nous pouvons observer qu'un **siliciure (germaniure) d'interface Pd_2Si (Pd_2Ge) est formé**. Celui-ci est **parfaitement texturé avec les plans $\text{Pd}_2\text{Si}(11-21)$ ($\text{Pd}_2\text{Ge}(11-21)$) perpendiculaires à la direction de croissance**. Pour des épaisseurs de Pd déposées supérieures ou égales à 5,5 nm, un pic de diffraction correspondant à un film de Pd(111) apparaît.

Ces résultats peuvent être interprétés de la manière suivante :

- pour $2,2 < h_{\text{Pd}} < 3,4 \text{ nm}$, le Pd est entièrement consommé pour la fabrication du Pd_2Si (Pd_2Ge) ;
- pour $h_{\text{Pd}} > 5,5 \text{ nm}$, la croissance d'un siliciure (germaniure) aux interfaces est suivie de la croissance d'un film de Pd texturé (111). Notons que lorsque le rapport des épaisseurs de Pd/Si est de l'ordre de

1,5 les pics de diffraction obtenus sont très larges et traduisent une distribution de paramètre de maille (*i.e.* un gradient de composition des alliages) (*cf.* Fig. 4.2.6e).

Ainsi, la croissance de la couche de Si (Ge) correspondrait à la croissance d'un **siliciure** (germaniure) **d'interface cristallisé** (par mélange Pd-Si (Pd-Ge)) jusqu'à une épaisseur de 2 nm, entraînant une **contrainte de tension** (*cf.* Fig. 4.1.1, cas n°1). Ce siliciure se formerait ensuite par diffusion du Si au travers de l'interface de Pd₂Si, ce qui entraînerait une contrainte de compression (*cf.* Fig. 4.1.1, cas n°3). A noter que l'épaisseur de Si (Ge) déposée n'est pas suffisante pour retrouver la contrainte de croissance stationnaire observée lors d'une croissance de Si (Ge) sur α -SiO_x. La réaction d'interface est aussi plus prononcée sur Ge.

b) Etude quantitative de la dissymétrie des interfaces Pd/Si et Si/Pd

La **dissymétrie des interfaces** observée peut être quantifiée par une simulation des mesures XRR faites sur les différentes multicouches [Pd/Si]_n et présentées en figure 4.3.2. La procédure d'ajustement utilisée est la suivante :

- la **densité** des couches de Pd, Pd₂Si et Si est fixée à leur **valeur théorique** (*cf.* Tab. 4.1.1) ;
- la **rugosité** des couches est laissée variable avec des valeurs pouvant être **supérieures à l'épaisseur de la couche** elle-même de manière à pouvoir **reproduire les gradients de densité** des films.
- la première couche, différente par le dépôt du Si/ α -SiO_x et la dernière couche, pour laquelle le Pd n'est pas recouvert de Si sont ajustées indépendamment des autres bi-couches ;
- toutes les bi-couches centrales sont simulées par une **quadri-couche Pd₂Si/Pd/Pd₂Si/Si** ;
- l'épaisseur des couches est d'abord ajustée au mieux par l'utilisateur de manière à pouvoir ajuster numériquement les valeurs de rugosité. Ensuite, l'épaisseur de chaque couche est optimisée par une procédure d'ajustement en utilisant le logiciel Analyze®.
- La quantité totale de Pd et Si déposée est conservée³⁷.

Echantillon	$\langle h_{Pd_2Si} \rangle \pm 0,1$ (nm)	$\langle h_{Pd} \rangle \pm 0,1$ (nm)	$\langle h_{Si} \rangle \pm 0,1$ (nm) ³⁸	$\Delta V/V \pm 3$ %	$\frac{1 - \langle h_{Pd} \rangle}{1 - \langle h_{Si} \rangle}$	$\frac{h_{Pd_2Si}(Si/Pd)}{h_{Pd_2Si}(Pd/Si)}$
[Pd(2,2 nm)/Si(2,0 nm)] _{x30}	3,1	0,1	0,2	- 19	1,2	4
[Pd(3,4 nm)/Si(2,9 nm)] _{x20}	4,5	0,1	0,6	- 18	1,4	6
[Pd(5,5 nm)/Si(2,9 nm)] _{x12}	4,9	1,8	0,1	- 23	1,3	4
[Pd(11,5 nm)/Si(2,9 nm)] _{x6}	5,0	7,3	0,2	- 22	1,4	6

Tableau 4.3.1 : Epaisseurs de couches utilisées pour la simulation des mesures XRR de la figure 4.3.2 et calculs de la contraction de maille, des rapports des épaisseurs de Pd et de Si consommées et des épaisseurs de siliciure formées aux interfaces Si/Pd et Pd/Si.

Les valeurs reportées dans le tableau 4.3.1 correspondent à/au :

- l'épaisseur moyenne totale de Pd₂Si obtenue par quadri-couche, $\langle h_{Pd_2Si} \rangle$;
- l'épaisseur restante moyenne de Pd par quadri-couche, $\langle h_{Pd} \rangle$;
- l'épaisseur restante moyenne de Si par quadri-couche, $\langle h_{Si} \rangle$;
- la contraction de maille, $\Delta V/V$ lorsqu'on totalise les épaisseurs de Pd et de Si consommées en comparaison de l'épaisseur de Pd₂Si produite (*cf.* Eq. 4.1.1) ;
- rapport des épaisseurs de Pd/Si ayant réagi $\frac{1 - \langle h_{Pd} \rangle}{1 - \langle h_{Si} \rangle}$, théoriquement égal à 1,47 (*cf.* Eq. 4.1.4) ;

³⁷ En tenant compte de la contraction de maille lors de la cristallisation du siliciure et une composition Pd₂Si, même si nous savons et nous montrons par la nécessité d'avoir un gradient de densité (*i.e.* rugosité supérieure à l'épaisseur de la couche) qu'il existe un gradient de composition.

³⁸ L'épaisseur de Si pur restante n'est pas significative, elle tend vers 0. Néanmoins, cette couche doit persister de manière à pouvoir lui appliquer une rugosité forte (quelques nm) et reproduire le gradient de densité du Pd.

- rapport de la quantité de siliciure formé à l'interface Si/Pd, $h_{\text{Pd}_2\text{Si}} \left(\frac{\text{Si}}{\text{Pd}} \right)$, sur la quantité de siliciure formé à l'interface Pd/Si, $h_{\text{Pd}_2\text{Si}} \left(\frac{\text{Pd}}{\text{Si}} \right)$.

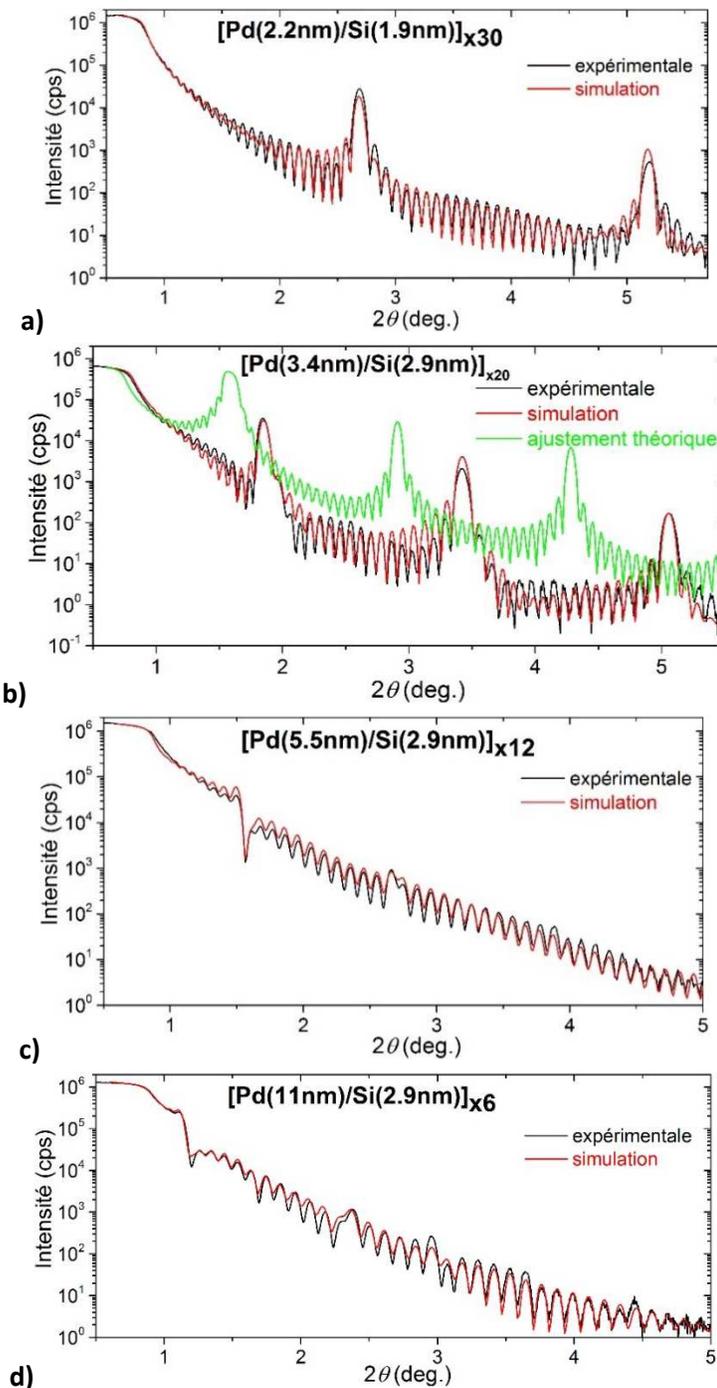


Figure 4.3.2 : Mesures XRR et simulations associées de multicouches [Pd/Si]_n avec ; **a)** $h_{\text{Pd}} = 2,2 \text{ nm}$ et $h_{\text{Si}} = 2,0 \text{ nm}$; **b)** $h_{\text{Pd}} = 3,4 \text{ nm}$ et $h_{\text{Si}} = 2,9 \text{ nm}$; **c)** $h_{\text{Pd}} = 5,5 \text{ nm}$ et $h_{\text{Si}} = 2,9 \text{ nm}$; **d)** $h_{\text{Pd}} = 11 \text{ nm}$ et $h_{\text{Si}} = 2,9 \text{ nm}$.

La figure 4.3.2b permet de mettre en évidence la forte différence d'épaisseur et de composition entre le spectre calculé pour une multicouche Pd/Si nominale (sans aucune interdiffusion, courbe verte) le spectre expérimental (courbe noire) et le meilleur ajustement obtenu à l'aide du logiciel Analyze® (courbe rouge) (cf. §B.1). Le spectre expérimental possède un angle critique de réflexion totale situé à une valeur supérieure à celle du spectre théorique, impliquant une densité moyenne plus élevée, ce qui correspond à une contraction de volume et témoigne de la présence d'un siliciure d'interface. Les épaisseurs des différentes couches de Pd

et Si ainsi que des couches d'interfaces formées sont reportées dans le tableau 4.2.1 pour les différentes multicouches étudiées. Dans tous les cas, la couche de Si (d'épaisseur nominale 2 ou 2,9 nm) est quasi-intégralement consommée. C'est le cas également de la couche métallique aux plus faibles épaisseurs (2,2 et 3,4 nm). Les résultats obtenus pour des épaisseurs nominales de Pd supérieures à 5 nm montrent que la réaction mise en jeu consommerait une épaisseur de Pd équivalente à environ 4 nm. Il apparaît aussi clairement que les interfaces Si/Pd et Pd/Si ont une réactivité très dissemblable, si on se réfère au ratio de l'épaisseur de siliciure formé à chaque interface respective : ce dernier varie entre 4 et 6. A ce stade nous pouvons nous demander **si l'origine de cette dissymétrie est due à des énergies de diffusion différentes entre le Pd et le Si, à un rôle de la microstructure de la sous-couche, le Pd étant polycristallin et le Si amorphe, à un impact du caractère dynamique et hors équilibre de la croissance plus important sur Si que sur Pd** (i.e. la différence de potentiel chimique entre la surface et les joints de grains pousserait facilement le Si en cours de dépôt au travers de la couche de Pd) ? Une contraction de volume de l'ordre de 20 % est déduite de ces simulations, en accord qualitatif avec le scénario n°1 de formation du composé Pd₂Si pour lequel la valeur théorique est de - 16 %. Cette hypothèse est confortée par le calcul du rapport d'épaisseur de Pd sur Si consommé qui avoisine 1,3 – 1,4³⁹. Les écarts éventuels par rapport aux valeurs théoriques pourraient provenir d'un écart de stœchiométrie, mais il faut garder à l'esprit que les effets de gradient de composition (ou la présence de rugosité) sont pris en compte de manière très artificielle dans le modèle choisi.

Nous avons mené une étude complémentaire sur une série de multicouches à épaisseur de Si variable (2,9, 9 et 15 nm), pour une épaisseur nominale de Pd fixée à 11 nm. Les figures 4.3.3a-b présentent l'évolution de la force intrinsèque pour les différentes bi-couches des deux multicouches [Pd(11,5 nm)/Si(9 nm)]_{x6} et [Pd(11,5 nm)/Si(15 nm)]_{x6}.

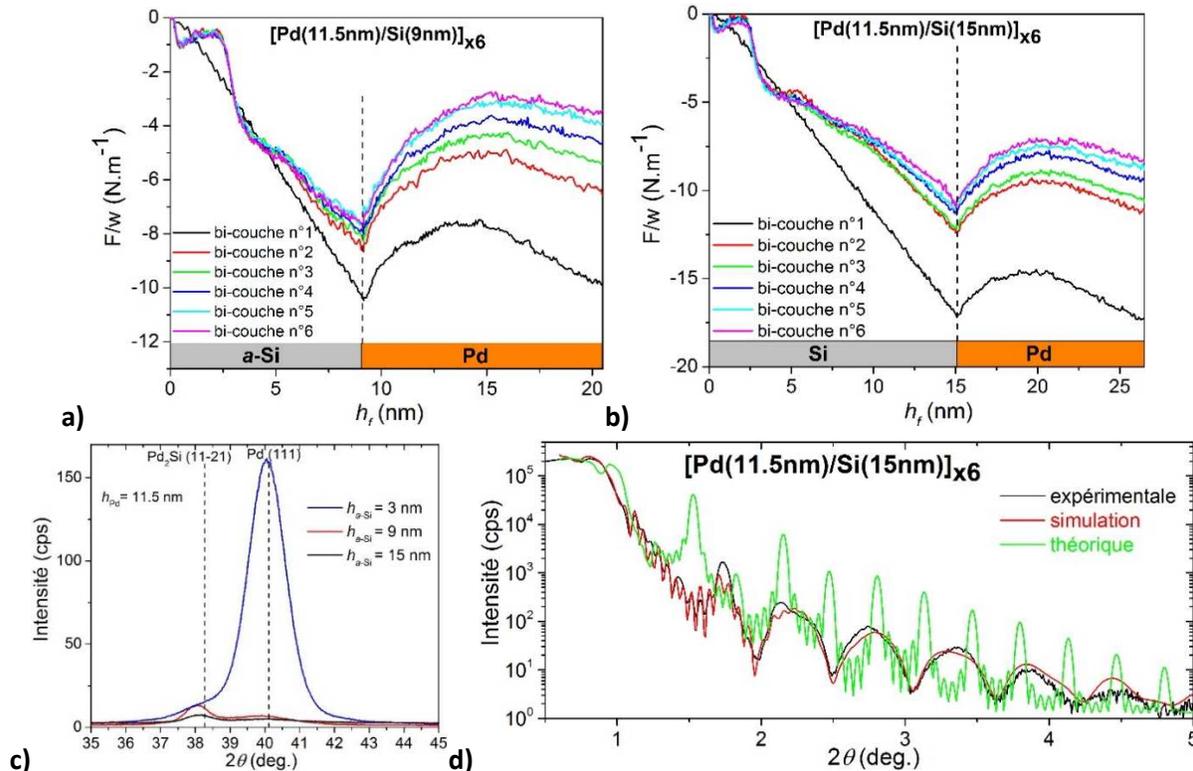


Figure 4.3.3 : Evolution de la force intrinsèque en fonction de l'épaisseur des différentes bi-couches lors de la croissance de multicouches : **a)** [Pd(11,5 nm)/Si(9 nm)]_{x6} ; **b)** [Pd(11,5 nm)/Si(15 nm)]_{x6} ; **c)** Diffractogrammes correspondants ; **d)** Courbes XRR expérimentales, simulées et théoriques de la multicouche [Pd(11,5 nm)/Si(15 nm)]_{x6}.

³⁹ Mis à part le cas pathologique de la très faible épaisseur de bi-couche.

De nouveau, la contrainte associée à la croissance de la première bi-couche est différente des autres, mais cette fois l'évolution des contraintes lors du dépôt de la couche de Si est reproductible dès la croissance de la seconde bi-couche. Les différents stades de croissance observés jusqu'à 3 nm sont en accord avec ceux de la figure 4.3.1a. On retrouve en particulier le développement d'une contrainte de compression entre 2 et 5 nm, qui semble s'atténuer par la suite. En revanche après environ 10 – 11 nm de Si déposé, **on retrouve une valeur de contrainte de – 1,2 GPa, caractéristique de la contrainte stationnaire (intrinsèque) d'une couche d' α -Si. Ceci suggère que la couche d' α -Si réagit sur environ 11 nm avec la sous-couche de Pd et confirme la très forte réactivité de l'interface Si/Pd.** Les diffractogrammes correspondants (cf. Fig. 4.3.3c-d) nous permettent de confirmer que les films obtenus sont composés de Pd₂Si(11-21) et de Pd(111). Néanmoins, il est évident qu'augmenter l'épaisseur de Si entraîne une chute drastique de l'intensité du pic de Pd, sans modification des valeurs de mosaïcité et plaide en faveur d'une consommation de métal plus importante.

Un exemple de spectre XRR obtenu sur la multicouche [Pd(11,5 nm)/Si(15 nm)]₆ est représenté figure 4.3.3d. Par rapport au spectre théorique (sans interdiffusion), on constate une position de l'angle critique inférieure et une modification de l'allure des franges. En particulier, l'élargissement significatif des pics de Bragg et la perte des franges de Kiessig témoignent de la présence d'une forte rugosité, comparativement à la série de multicouches à faible épaisseur d' α -Si (cf. Fig. 4.3.2). Les données issues des meilleurs ajustements du modèle aux données expérimentales sont reportées dans le tableau 4.3.2. Les résultats obtenus sur les multicouches avec 9 et 15 nm d' α -Si montrent la formation d'un composé Pd₂Si sur une forte épaisseur (11,7 – 13,3 nm) ainsi qu'une consommation importante de la couche métallique, dont l'épaisseur restante varie entre 2,1 et 3,1 nm. Quant à la couche d' α -Si, on observe qu'une quantité équivalente de l'ordre de 6 – 7 nm a réagi, en bon accord avec les évolutions MOSS. Néanmoins, la faible intensité du pic de diffraction Pd₂Si(11-21) est étonnante, d'autant plus que des mesures DRX sur une plage allant de 20 à 100° n'ont montré la présence d'aucun autre pic de Bragg du siliciure. Les contractions de maille calculées (– 16,2 et – 16,5 %) et le rapport $\frac{1-\langle h_{Pd} \rangle}{1-\langle h_{Si} \rangle}$ voisin de 1,4 sont en accord avec la formation d'un siliciure Pd₂Si. Il est intéressant de remarquer que le facteur de dissymétrie de formation du Pd₂Si aux interfaces Si/Pd et Pd/Si atteint ici un facteur 10, mettant ainsi en évidence l'extrême réactivité du dépôt de Si sur une sous-couche de Pd.

Echantillon	$\langle h_{Pd_2Si} \rangle \pm 0,1$ (nm)	$\langle h_{Pd} \rangle \pm 0,1$ (nm)	$\langle h_{Si} \rangle \pm 0,1$ (nm)	$\Delta V/V \pm 3$ %	$\frac{1-\langle h_{Pd} \rangle}{1-\langle h_{Si} \rangle}$	$\frac{h_{Pd_2Si}(Si/Pd)}{h_{Pd_2Si}(Pd/Si)}$
[Pd(11,5 nm)/Si(2,9 nm)] _{x6}	5,0	7,3	0,2	– 22	1,4	6
[Pd(11,5 nm)/Si(9 nm)] _{x6}	11,7	3,1	3,3	– 16	1,4	10
[Pd(11,5 nm)/Si(15 nm)] _{x6}	13,3	2,1	8,4	– 17	1,4	10

Tableau 4.3.2 : Epaisseurs de couches utilisées pour la simulation des mesures XRR des multicouches [Pd(11,5 nm)/Si(2,9 nm)]_{x6}, [Pd(11,5 nm)/Si (9 nm)]_{x6} et [Pd(11,5 nm)/Si(15 nm)]_{x6} et calculs de la contraction de maille, du rapport des épaisseurs de Pd et de Si consommées et du rapport des épaisseurs de siliciure formé aux interfaces Si/Pd et Pd/Si.

Ces résultats complexes obtenus sur les multicouches ont été complétés et confortés par une étude en microscopie électronique sur l'une des multicouches présentées ci-dessus : [Pd(11,5 nm)/Si(9 nm)]_{x6}. L'observation a été effectuée en section transverse sur une lame mince préparée par polissage mécanique puis amincissement ionique. Des observations en haute résolution (JEOL3010) ont été combinées à une étude utilisant le champ sombre à grand angle (STEM-HAADF) pour obtenir un contraste uniquement lié à l'absorption (contraste dit de « de Z »).

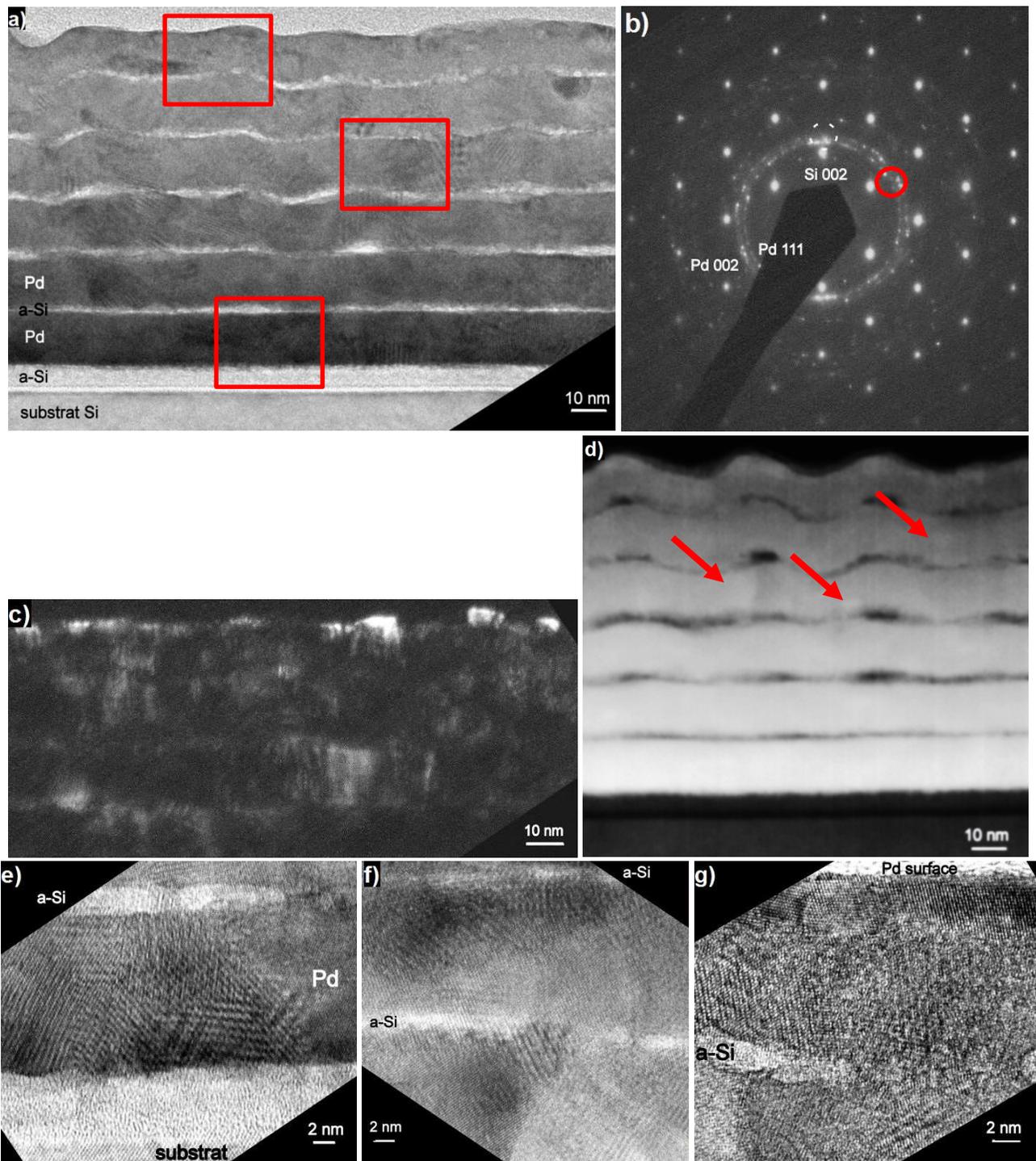


Figure 4.3.4 : Observations MET en section transverse de la multicouche $[\text{Pd}(11,5 \text{ nm})/\text{Si}(9 \text{ nm})]_6$: **a)** Image en champ clair de l'ensemble de la multicouche. Les carrés rouges sur cette figure indiquent approximativement les zones sur lesquelles ont été obtenues (du bas vers le haut) les images de haute résolution **e)**, **f)** et **g)** respectivement ; **b)** Cliché de diffraction électronique en aire sélectionnée correspondant. Le cercle rouge indique la position du diaphragme choisi pour le cliché de champ sombre en **d)** ; **c)** Cliché en champ sombre, sélectionnant la contribution $\langle 111 \rangle_{\text{Pd}}$ dans la direction de croissance ; **d)** Image STEM-HAADF de la multicouche. Les flèches rouges indiquent des variations brutales de contraste à l'intérieur d'une même couche (zones plus claires) ; Clichés de haute résolution : **e)** En bas ; **f)** Au milieu ; **g)** En haut de la multicouche.

Sur la figure 4.3.4a présentant une vue d'ensemble de la multicouche obtenue en mode champ clair, nous pouvons voir la **forte rugosité cumulative** des couches et la **disparition, parfois totale, des couches d'a-Si**. Il est à noter que la période de la multicouche mesurée ($\sim 17 \text{ nm}$) est en bon accord avec les résultats XRR précédemment décrits. Sur le cliché de diffraction électronique correspondant (*cf.* Fig. 4.3.4b), le réseau de

points intenses correspond à la diffraction du substrat de Si(004) monocristallin. Les deux anneaux les plus visibles au centre du cliché correspondent respectivement à une diffraction selon les plans Pd(111) et Pd(200). D'après l'image en champ sombre (cf. Fig. 4.3.4c) obtenue en sélectionnant la contribution $\langle 111 \rangle$ Pd (cf. cercle rouge, Fig. 4.3.4b) c'est essentiellement la **couche terminale de Pd en surface**, décelée par les contrastes clairs observés, **qui contribue aux anneaux de diffraction du Pd**, ce qui est en accord avec la consommation quasi-totale du métal pour la formation du siliciure dans les couches centrales. Les autres anneaux moins visibles, plus larges et avec des surintensités marquées sont associés aux diffractions des grains de Pd₂Si. Sur l'image STEM-HAADF (cf. Fig. 4.3.4d) les flèches rouges pointent de forts contrastes de « Z », signatures de **l'existence de grains de composition chimique différente** dans un même plan parallèle à la surface du substrat. Les images HR correspondant aux rectangles rouges de la figure 4.3.4a présentées sur les figures 4.3.4e-g permettent de retrouver la présence de grains cristallins de Pd dans la dernière couche déposée (cf. Fig. 4.3.4g) mais permettent aussi de confirmer la **très forte réactivité de l'interface Si/Pd dès la première couche d' α -Si déposée** (cf. Fig. 4.3.4e), ainsi que **la croissance de grains cristallisés de siliciure Pd₂Si au travers de la couche d' α -Si** (cf. Fig. 4.3.4f).

En conclusion, cette étude en microscopie électronique permet de prouver les résultats déduits des mesures XRR tout en justifiant le fait d'utiliser des rugosités de couches parfois égales ou supérieures à l'épaisseur nominale de la couche. D'aucuns pourront confirmer la très forte réactivité aux interfaces de la multicouche [Pd(11,5 nm)/Si(9 nm)]_{x6} qui induit un fort désordre morphologique, des gradients de densité, la coexistence de grains de différentes compositions chimiques dans une même couche... en un mot l'allure chaotique de tels films.

4.3.2 Recuits de deux bi-couches symétriques Pd/Si et Si/Pd

a) Caractérisation des bi-couches Pd/Si et Si/Pd post-dépôt à 25°C

Nous avons déposé des bi-couches Pd/ α -Si et α -Si/Pd ($h_{Pd} = 31 \text{ nm} = 1,47h_{Si}$) pour étudier le recuit à 250°C de deux bi-couches symétriques Pd/Si et Si/Pd. Au préalable, il est nécessaire que celles-ci soient caractérisées après leur dépôt à 25 °C. Les mesures XRR obtenues sont présentées en figure 4.3.5.

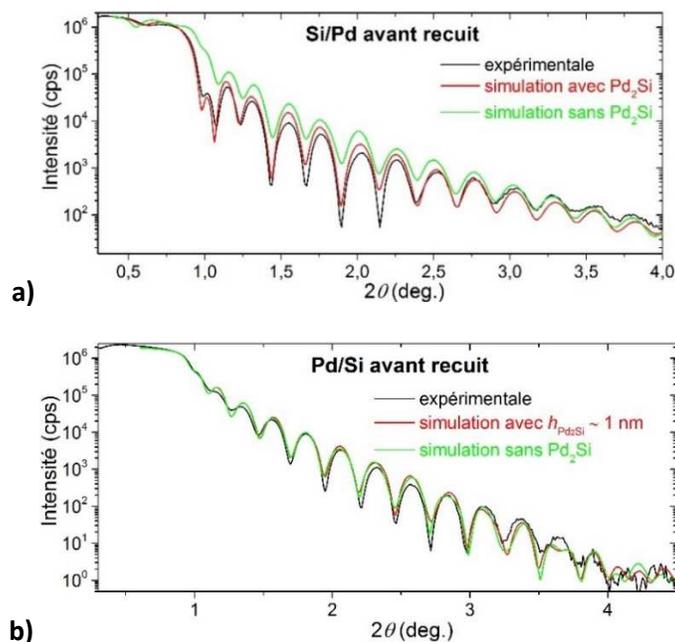


Figure 4.3.5 : Courbes XRR expérimentales et simulées avec et sans Pd₂Si d'interface de bi-couches : a) Si/Pd ; b) Pd/Si.

Pour la **bi-couche Si/Pd** aucun ajustement correct ne peut être obtenu sans inclure une couche d'interface de Pd₂Si dans la simulation, que ce soit pour reproduire la position des deux angles critiques (~ 0,6 et ~ 0,9°) ou l'irrégularité d'amplitude des franges de Kiessig (cf. Fig. 4.3.5a). Après ajustement, on obtient une épaisseur de la **couche d'interface de Pd₂Si d'environ 7,6 nm**, en accord avec la très forte réactivité quantifiée dans la section précédente. A l'inverse, pour la **bi-couche Pd/Si**, un ajustement de très bonne qualité peut être obtenu en introduisant une couche d'interface dans la simulation. Néanmoins, nous ne pouvons exclure la présence d'un siliciure d'interface d'environ 1 nm d'épaisseur, théoriquement présent d'après nos analyses de la section précédente, car l'ajustement n'y est pas sensible (cf. Fig. 4.3.5b) Les paramètres optimaux obtenus lors de la simulation des deux bi-couches sont donnés dans le tableau 4.3.3.

Echantillon	Elément	$\rho_{exp} \pm 0,2 (\rho_{th}) (\text{g.cm}^{-3})$	Rugosité (nm)	Epaisseur (nm)
Pd/Si	Pd	12,1 (12,02)	0,90	31,2
	Pd ₂ Si	9,6 (9,591)	≤ 1	≤ 1
	Si	2,33 (2,33)	0,88	20,9
	α -SiO _x	2	0,8	0,9
	Si	2,33 (2,329)	0,1	∞
Si/Pd	Si	2,33 (2,33)	2,1	18,0
	Pd ₂ Si	9,6 (9,591)	4,8	7,60
	Pd	12,1 (12,02)	0,8	24,3
	α -SiO _x	2	0,8	0,9
	Si	2,33 (2,329)	0,1	∞

Tableau 4.3.3 : Densité, rugosité et épaisseur des différentes couches utilisées pour la simulation des mesures XRR de la figure 4.3.5.

Ainsi, de simples mesures XRR sur des bi-couches Pd/Si et Si/Pd théoriquement symétriques ont permis de mettre en évidence la **très forte dissymétrie des interfaces**. Ces mesures serviront de référence afin de discuter les évolutions de la contrainte moyenne dans le film observées lors du recuit dans le bâti de dépôt « PUMA » de deux autres bi-couches déposées dans les mêmes conditions.

b) Caractérisation de bi-couches Pd/Si et Si/Pd après recuit à 250°C

Dans la littérature (cf. §4.1.2), la formation du Pd₂Si est systématiquement reliée à une évolution de la contrainte dans le film en compression. D'après nos premières interprétations des différents stades de croissance de films minces de Pd/ α -Si (α -Ge) cette formation de l'alliage semble plutôt reliée au **développement d'une contrainte en tension**. Pour étudier cette apparente divergence entre nos résultats et la littérature, nous proposons de suivre le recuit de deux bi-couches Pd/Si et Si/Pd⁴⁰ pour se placer dans un cas sensiblement identique à celui de la littérature, c'est-à-dire un recuit, tout en se rappelant que dans notre cas nos films sont déposés sur α -Si (ou recouverts d' α -Si). La figure 4.3.6 présente les évolutions de la contrainte moyenne dans le film en fonction du temps pour deux bi-couches symétriques Si/Pd et Pd/Si ($h_{Pd} = 1,47h_{Si}$, $h_f \sim 50$ nm) lors de recuits sous vide à 250°C⁴¹. Pour les deux échantillons, l'augmentation de la température jusqu'à 163°C entraîne le développement d'une contrainte en compression due à la différence de coefficient de dilatation thermique entre le film (composé de Pd et/ou de Pd₂Si) et le substrat de Si (cf. Tab. 4.1.1). Le court régime transitoire de contrainte en tension observé juste après le palier de température est attribué à un défaut de régulation lors de la montée en température du bâti qui arrive systématiquement au-dessus de la température visée (ex : 185°C atteint pour une consigne de 163°C) avant d'y redescendre.

⁴⁰ Les deux cas sont étudiés ici pour s'affranchir de l'effet dû à la dissymétrie des interfaces.

⁴¹ La montée en température est effectuée jusqu'à 126°C puis par pas de 40°C environ. Ce profil de montée en température est arbitraire.

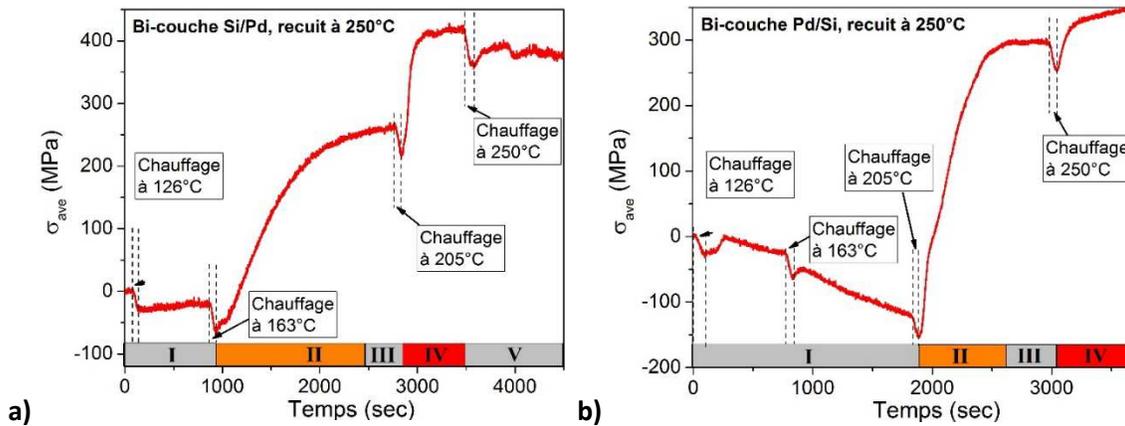


Figure 4.3.6 : Evolution de σ_{ave} en fonction du temps lors du recuit à 250°C des bi-couches : a) Si/Pd ; b) Pd/Si.

Pour la bi-couche **Si/Pd** (cf. Fig. 4.3.6a), une fois la température de 163°C atteinte, la contrainte moyenne dans le film évolue violemment en **tension**. Cette contrainte de tension est attribuée à la formation d'un siliciure Pd_2Si cristallin qui ne peut s'expliquer que par le scénario n°1 (cf. Fig. 4.1.1). Augmenter la température jusqu'à 205°C semble permettre de compléter la transition de phase avec une cinétique plus rapide qu'à 163°C, car la cinétique de diffusion (serait vrai pour Pd aussi) augmente avec la température. Enfin, continuer à augmenter la température jusqu'à 250°C n'a plus d'autres effets que l'apparition d'une contrainte thermique. Pour la bi-couche **Pd/Si** (cf. Fig. 4.3.6b), il faut atteindre 205° pour que la transition de phase, avec une variation de la contrainte moyenne en forte **tension**, ait lieu, avec une cinétique très rapide. Augmenter la température à 250°C semble permettre de compléter là-encore cette transition.

La différence de température de transition de phase entre les deux bi-couches peut être reliée à la dissymétrie des interfaces Si/Pd et Pd/Si pour lesquelles l'épaisseur de formation d'un siliciure d'interface est très largement supérieure lors du dépôt de Si/Pd ; nous pouvons ainsi supposer une énergie d'activation de la diffusion plus faible dans ce cas⁴². En revanche, la **transition de phase implique toujours une contrainte de tension** correspondant au cas n°1 de la figure 4.1.1, contrairement à ce qui a pu être observé par d'autres auteurs lors de réactions à l'état solide (cf. Fig. 4.1.1, cas n°2) [d'Heurle, 1996 ; Gergaud, 2003b ; Richard, 2013] sur Si monocristallin.

Les diffractogrammes et images AFM présentés figure 4.3.7 permettent d'étudier la structure et la topographie de surface des films formés :

- Pour la bi-couche **Si/Pd**, nous observons :
 - la présence de deux pics de siliciures attribués aux orientations $Pd_2Si(11-21)$ et $Pd_2Si(0002)$;
 - une très forte mosaïcité du $Pd_2Si(11-21)$ ($\sim 15^\circ$) ;
 - la consommation totale de la couche de Pd ;
 - la topographie de surface en « chou-fleur », déjà observée sur des films ultraminces de Pd/a-Si, accompagnée d'une forte rugosité de surface (cf. échelle de hauteur Fig. 4.3.7c).
- Pour la bi-couche **Pd/Si**, nous observons:
 - la subsistance d'un pic de Pd texturé (111) de très faible intensité ;

⁴² La détermination quantitative de cette énergie d'activation requerrait que les recuits soient faits dans un four dédié avec une meilleure maîtrise de la rampe en température. Toute discussion quant à la valeur alors obtenue devrait tenir compte de la microstructure différente des interfaces

- la possible présence d'un siliciure $\text{Pd}_2\text{Si}(11-21)$ qui semblerait désorienté de $\pm 10^\circ$ par rapport à la normale à la surface de l'échantillon (cf. courbe orange, la légère et large augmentation d'intensité à $\omega \sim 10$ et 30° Fig. 4.3.6b) ;
- une topographie de surface rappelant celle d'un film de Pd/a-Si, mais ici la rugosité de surface est extrêmement élevée et une échelle de hauteur de même épaisseur que le film doit être utilisée !⁴³

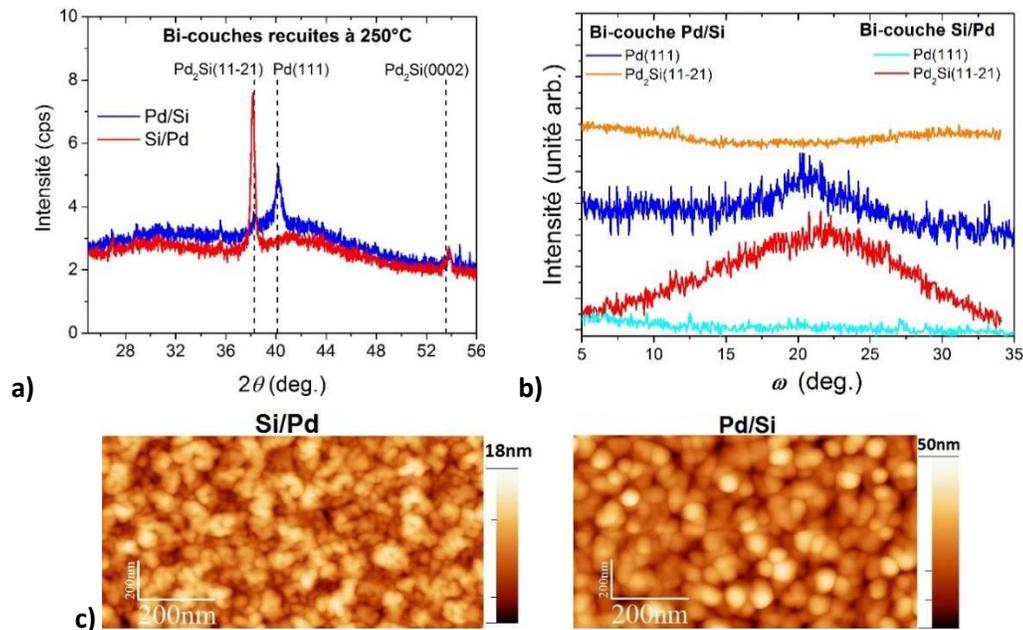


Figure 4.3.7 : a) Diffractogrammes des bi-couches Pd/Si et Si/Pd recuites à 250°C ; b) « Rocking-curves » associées des pics Pd(111) et $\text{Pd}_2\text{Si}(11-21)$; c) Topographie de surface obtenue par AFM ($1\ \mu\text{m} \times 500\ \text{nm}$).

Des mesures faites par DRX en géométrie très asymétrique ω - 2θ avec $\omega = 1^\circ$ sur la bi-couche **Pd/Si** confirment la **présence d'un Pd_2Si non texturé et très désorienté** par rapport à la normale à la surface de l'échantillon. Notons que la **forte rugosité de surface** des échantillons détériore la qualité des mesures par XRR et rend toute discussion sur la texturation du Pd_2Si formé inutile. Néanmoins, des simulations des mesures XRR faites sur ces bi-couches après recuit confirment la formation de Pd_2Si et une contraction de maille de -16% (Si/Pd) et de -19% (Pd/Si) avec, dans le cas de la bi-couche Pd/Si la persistance d'une fine couche de Pd de $3\ \text{nm}$ d'épaisseur en surface et d'une fine couche de Si amorphe de $4,6\ \text{nm}$ d'épaisseur à l'interface avec le substrat ; ce qui confirme que la réaction a été initiée à l'interface Pd-Si mais que la transformation n'est pas totale, comme l'indiquait la persistance du pic de Pd(111) en DRX.

4.4 Influence de la température sur la formation du siliciure d'interface

4.4.1 Prérequis expérimentaux à l'étude en température

a) Défauts de régulation de la température

Lors du dépôt de films minces de Pd à haute température ($T > 126^\circ\text{C}$), nous avons observé une oscillation de la contrainte moyenne dans le film après dépôt pouvant atteindre une amplitude de $20\ \text{MPa}$

⁴³ Cette très forte rugosité empêche toute analyse par XRR car l'intensité acquise est trop faible.

(cf. Fig. 4.1.1). L'origine d'une telle oscillation régulière ne pouvant être liée à une évolution du film post-dépôt, nous en avons cherché une cause expérimentale. Nous avons mis en évidence un défaut de régulation de la température dans le bâti « PUMA », celle-ci varie périodiquement de $\pm 4^\circ$ environ autour de la température de consigne (cf. Fig. 4.4.1). Cette variation de température a une période identique à l'oscillation de la contrainte et en est donc la source.

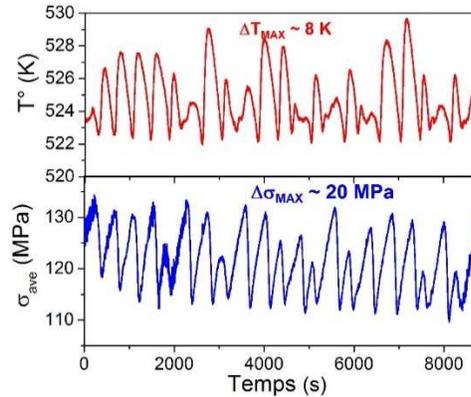


Figure 4.4.1 : Défaut de régulation de la température dans « PUMA » et variation associée de la contrainte moyenne dans le film.

En utilisant le coefficient de dilation thermique du Pd_2Si (cf. Tab. 4.1.1), une variation de température de 8° devrait engendrer (cf. Eq. 1.3.2) une contrainte thermique de l'ordre de 12 MPa. La différence par rapport aux variations observées (~ 20 MPa) peut s'expliquer, soit par un coefficient de dilation différent de la valeur reportée par Gergaud *et al.*, soit par un écart de température plus important au niveau du substrat par rapport à la valeur donnée par le thermocouple permettant la régulation de consigne de température. A noter qu'en cours de dépôt, sur une représentation de l'évolution de la force intrinsèque en fonction de l'épaisseur déposée habituelle, pour un film de 50 nm d'épaisseur, cette contrainte thermique entraîne une oscillation de la force par unité de longueur de l'ordre de 1 N.m^{-1} , **très inférieure aux oscillations de force que nous mettrons en évidence dans la suite de ce chapitre.**

b) Efficacité de la couche d'oxyde natif comme barrière de diffusion à haute température

Avant d'étudier la croissance de films minces de Pd à haute température, il est nécessaire de savoir jusqu'à quelle température la couche d'oxyde natif fait barrière à la diffusion d'interface entre le film de Pd et le substrat de Si. Pour répondre à cette question, des dépôts de films minces Pd/ α - SiO_x ont été faits avec des températures de dépôt allant jusqu'à 250°C . L'évolution de la force intrinsèque et les diffractogrammes correspondants aux différents films sont reportés figure 4.4.2.

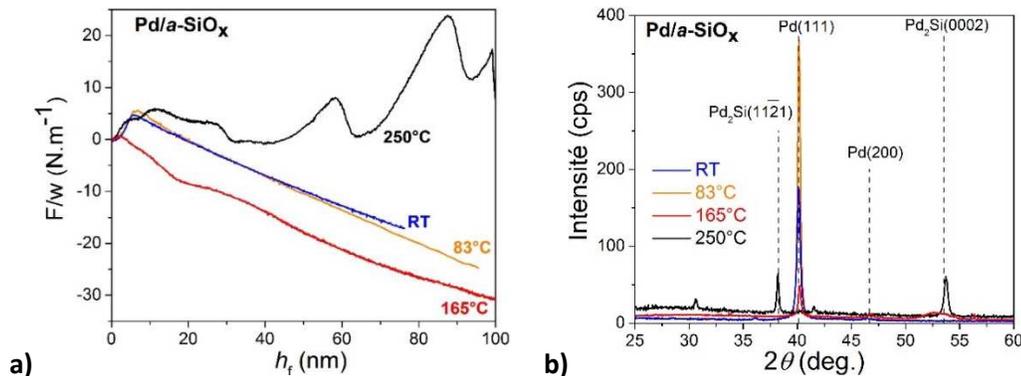


Figure 4.4.2 : a) Evolution de la force intrinsèque en fonction de l'épaisseur lors du dépôt de films minces de Pd/ α - SiO_x à différentes températures ; b) Diffractogrammes associés.

A 83°C, l'évolution de la force et la structure du film formé sont les mêmes qu'à 25 °C. Lorsque la température augmente à 165°C, les premiers stades de croissance évoluent, la croissance n'est visiblement plus 3D et le film bascule très rapidement ($h_f \sim 2$ nm) en compression avec une contrainte de croissance stationnaire qui oscille autour de celle obtenue à plus basse température. Un pic de diffraction du Pd texturé (111) est toujours présent bien que peu intense et on distingue un signal peu intense et très large aux environs de $2\theta \sim 53,4^\circ$ (cf. Fig. 4.4.2b), qui pourrait correspondre à un Pd₂Si orienté (0002) composé de nanograins avec une distribution en composition autour de 33% de Si dans le Pd. A 250°C, les premiers stades de croissance sont marqués par un saut de la contrainte de surface semblable à celui observé lors du dépôt d'un film mince de Pd sur *a*-Si à 25 °C (cf. Fig. 4.2.1) et suivi par le développement d'une contrainte de croissance oscillante autour d'un régime stationnaire moyen en tension (+ 0,3 GPa). Le film obtenu est un siliciure Pd₂Si peu texturé avec néanmoins deux orientations préférentielles : Pd₂Si(11-21) et Pd₂Si(0002). Ainsi, nous en concluons qu'à partir d'une température autour de 165°C, l'effet barrière de diffusion de la couche native d'*a*-SiO_x commence à s'estomper, celle-ci rompant complètement pour une température de 250°C.

c) Recuit d'un film de Pd/*c*-Si(001)

Nous présentons figure 4.4.3 l'évolution de la contrainte moyenne dans le film et l'élévation de la température en fonction du temps lors d'un recuit à 320°C⁴⁴ d'un film de Pd ($h_f = 92$ nm) déposé sur un substrat de *c*-Si(001) ; ainsi que le diffractogramme associé. Sur la figure 4.4.3a, l'évolution de la contrainte moyenne dans le film en fonction du temps mesurée (courbe pointillée bleue foncée) est subdivisée en deux contributions⁴⁵ : celle due à la différence de coefficient de dilatation thermique entre le film (supposé être du Pd pur) et le substrat de Si (courbe pointillée bleue claire) et celle due à la formation du Pd₂Si (courbe pleine bleue foncée). C'est cette dernière qui nous intéresse ici :

- en dessous d'une température de 105°C (stade I), la contrainte de compression mesurée est uniquement liée à la dilatation thermique ;
- de 105 à 248°C (stade II), la faible contribution en tension est attribuée à la cristallisation du Pd₂Si à l'interface Pd/*c*-Si(001) ;
- de 248°C à 275°C (stade III), le basculement transitoire en compression pourrait être lié à la diffusion du Si dans le film de Pd sans pour autant atteindre une concentration critique⁴⁶ permettant la cristallisation du Pd₂Si. Les joints de grains pourraient être un chemin de diffusion préférentiel. Ces hypothèses feront l'objet de discussions dans la suite de cette section.
- entre 275°C et 320°C (stade IV), une violente contrainte de tension (en deux temps) est observée, celle-ci peut être attribuée à la cristallisation du Pd₂Si, orienté (0002) (cf. Fig. 4.4.3b).

La contrainte de tension observée durant le changement de phase correspond au cas n°1 de la figure 4.1.1. Étonnamment, ces résultats ne corroborent pas⁴⁷ les observations faites par l'équipe d'O. Thomas qui obtient une forte contrainte de compression lors de la réaction à l'état solide attribuée à une diffusion du Pd dans le substrat de Si. Cette différence est surprenante et nécessite les études complémentaires qui vont suivre pour émettre des hypothèses sur son origine.

⁴⁴ La montée en température est effectuée sans paliers.

⁴⁵ Cette subdivision est rendue possible par le suivi en temps réel de la variation de température au niveau du substrat et en appliquant l'équation 1.3.2.

⁴⁶ En se référant au diagramme de phase d'Okamoto [Okamoto, 2007] (cf. Fig.4.4.3c) la valeur critique serait de 25%.

⁴⁷ Comme dans le cas des recuits des bi-couches Pd/*a*-Si et Si/Pd.

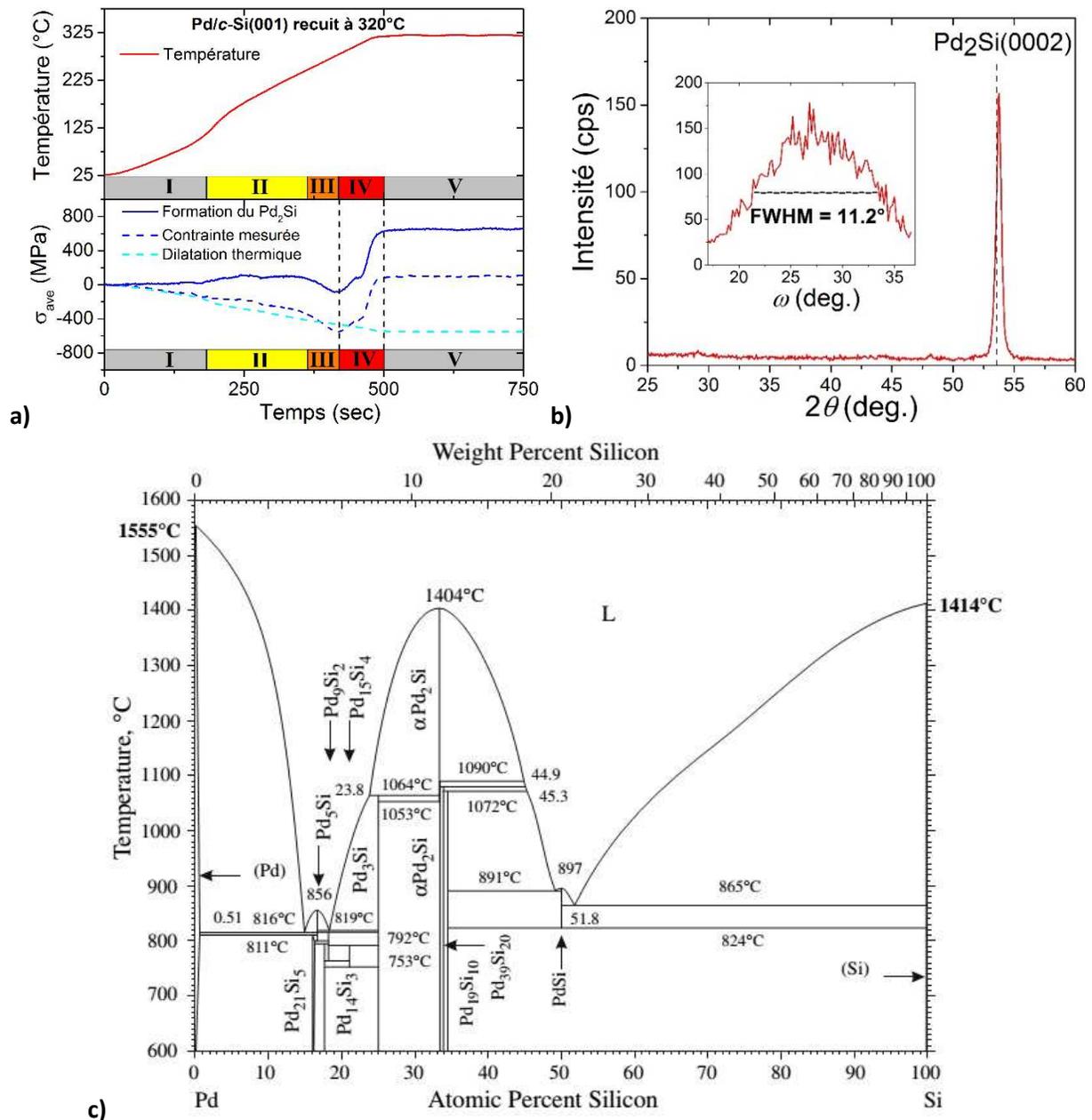


Figure 4.4.3 : a) Evolution de la température et de la force en fonction du temps lors du recuit à 320°C d'un film de Pd déposé sur c-Si(001) ; b) Diffractogramme correspondant et « rocking-curve » associée du pic Pd₂Si(0002) ; c) Diagramme de phase du système Pd-Si [Okamoto, 2007].

4.4.2 Influence de la température lors de dépôts sur *a*-Si

La figure 4.4.4 rassemble les différents suivis et caractérisations faits lors de la croissance de films minces de Pd sur une sous-couche d'*a*-Si de 9 nm d'épaisseur pour des températures de dépôt allant de l'ambiante à 250°C. Plusieurs observations peuvent être faites :

- lorsque la température de dépôt augmente, le pic de contrainte à $h_f = 1,8$ nm, déjà observé à 83°C en lieu et place du plateau de force observé à 25 °C (cf. Fig. 4.2.2), persiste et le régime de contrainte en tension s'étale d'autant plus que la température de dépôt est élevée ;
- pour des températures allant jusqu'à 126°C, un court plateau de force suit le régime de tension initial avant qu'un régime de contrainte de croissance stationnaire en légère compression (< 0,1 GPa) ne soit atteint. La figure 4.4.4c permet de mettre en évidence que le premier plateau de résistivité à

environ $50 \mu\Omega.cm$ associé à la croissance d'une couche de Pd_2Si cristalline s'étale d'autant plus que la température de dépôt augmente ;

- pour des températures de dépôt supérieures à $163^\circ C$, une forte contrainte de compression suit le régime de contrainte initial en tension (à $h_f \sim 8$ nm pour $T = 250^\circ C$) avant que la contrainte de croissance ne bascule de nouveau en légère tension (à $h_f \sim 18$ nm pour $T = 250^\circ C$) sans qu'aucun régime stationnaire ne soit clairement atteint.

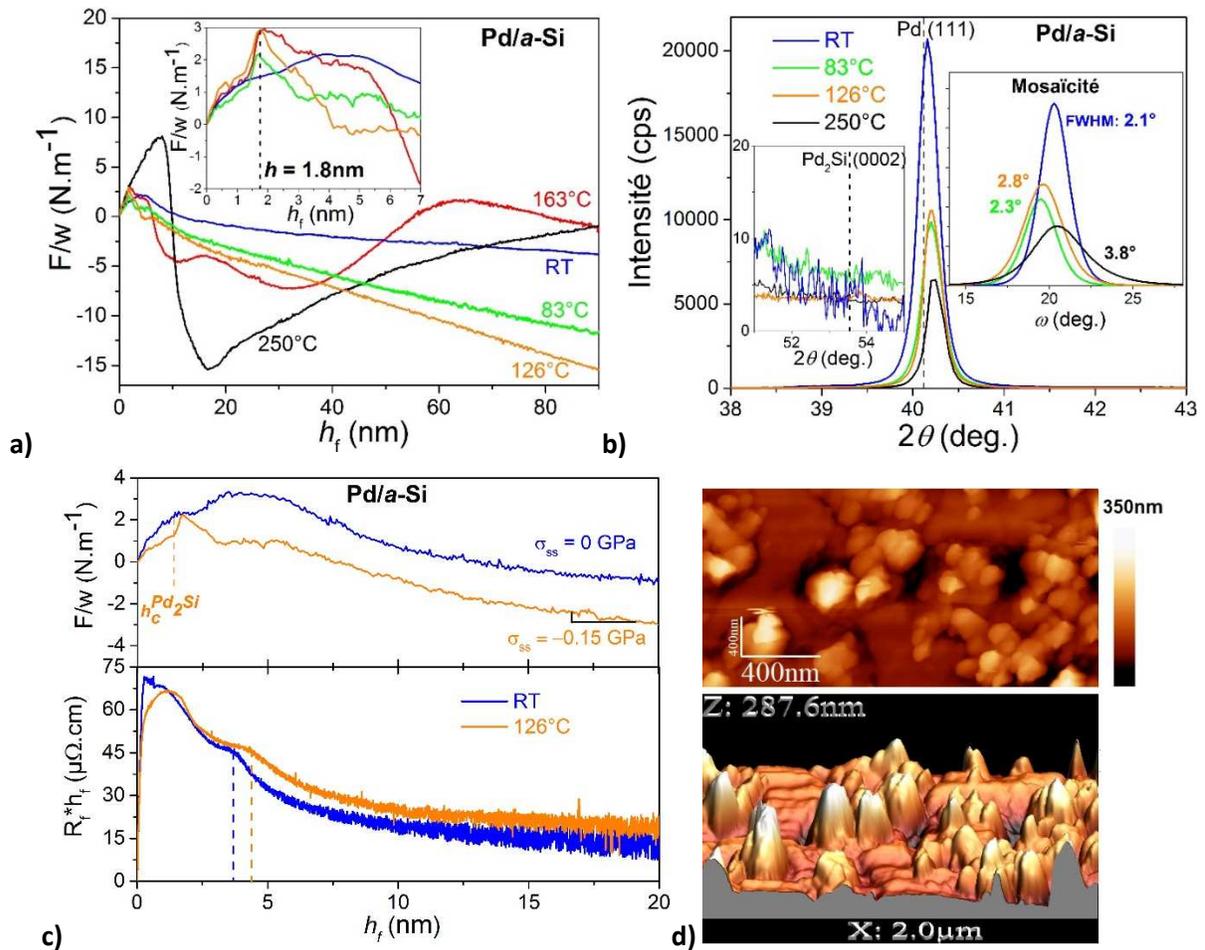


Figure 4.4.4 : a) Evolution de la force intrinsèque lors de la croissance de films minces de Pd/a-Si à différentes températures ; b) Diffractogrammes et « rocking-curves » correspondants (sauf pour le film déposé à $163^\circ C$) ; c) Evolution comparative de la force intrinsèque et de la résistivité électrique lors de la croissance de films minces de Pd/a-Si à $25^\circ C$ et à $126^\circ C$; d) Images AFM ($2 \times 1 \mu m$) de la topographie de surface en vue 2D et en vue 3D d'un film mince de Pd/a-Si de 85 nm d'épaisseur déposé à $250^\circ C$.

La figure 4.4.4d présente la topographie de surface obtenue par AFM du film déposé à $250^\circ C$. La représentation en 3D ainsi que les forts contrastes observés, malgré l'échelle de hauteur (350 nm) utilisée pour la représentation 2D, mettent en évidence l'extrême rugosité⁴⁸ du film déposé, dont l'épaisseur initiale n'était que de seulement 85 nm. Enfin, dans tous les cas, les diffractogrammes présentés figure 4.4.3b ne montrent qu'un seul pic de diffraction correspondant à un film de Pd texturé (111) et dont l'intensité diminue et la mosaïcité augmente avec la température de dépôt.

⁴⁸ Cette rugosité extrême est sûrement la cause de l'échec des suivis par SDRS effectués lors de la croissance de Pd/a-Si en température pour lesquels l'intensité reçue chutait drastiquement au moment même où la forte contrainte de croissance en compression était observée.

Les mesures *in-situ* (principalement la mesure de résistivité) semblent confirmer l'hypothèse de formation d'une couche de siliciure d'interface plus épaisse lorsque la température de dépôt augmente. L'extrême rugosité (supérieure à l'épaisseur du film !) obtenue pour l'échantillon déposé à 250°C confirme une très forte réactivité entre le film et la sous-couche d'*a*-Si. En revanche, l'absence d'une signature en DRX du Pd₂Si supposément formé à l'interface laisse perplexe. Néanmoins, le recuit à 250°C de la bi-couche de Pd/*a*-Si (cf. §4.3.2b) nous avait montré que le siliciure formé, bien que non détecté en géométrie ω -2 θ quasi-symétrique, était décelé lors de mesures en géométrie très asymétrique. Ici, la très forte rugosité des films empêcherait même toute discussion sur la texture du siliciure formé même si celui-ci était détecté, le plan de surface n'étant plus défini.

4.4.3 Influence de la taille du réservoir de Si

A 250°C, le pic de contrainte en **tension** initial s'étend jusqu'à environ 8 nm lorsque le Pd est déposé sur une sous-couche de Si amorphe de 9 nm. L'épaisseur de cette sous-couche serait-elle limitante pour la formation du siliciure d'interface ? Pour répondre à cette question, nous présentons sur la figure 4.4.5 les résultats obtenus lors de la croissance de films minces de Pd déposés sur des sous-couches d'*a*-Si d'épaisseurs variables (2 – 19,5 nm) à 25 °C et à 250°C.

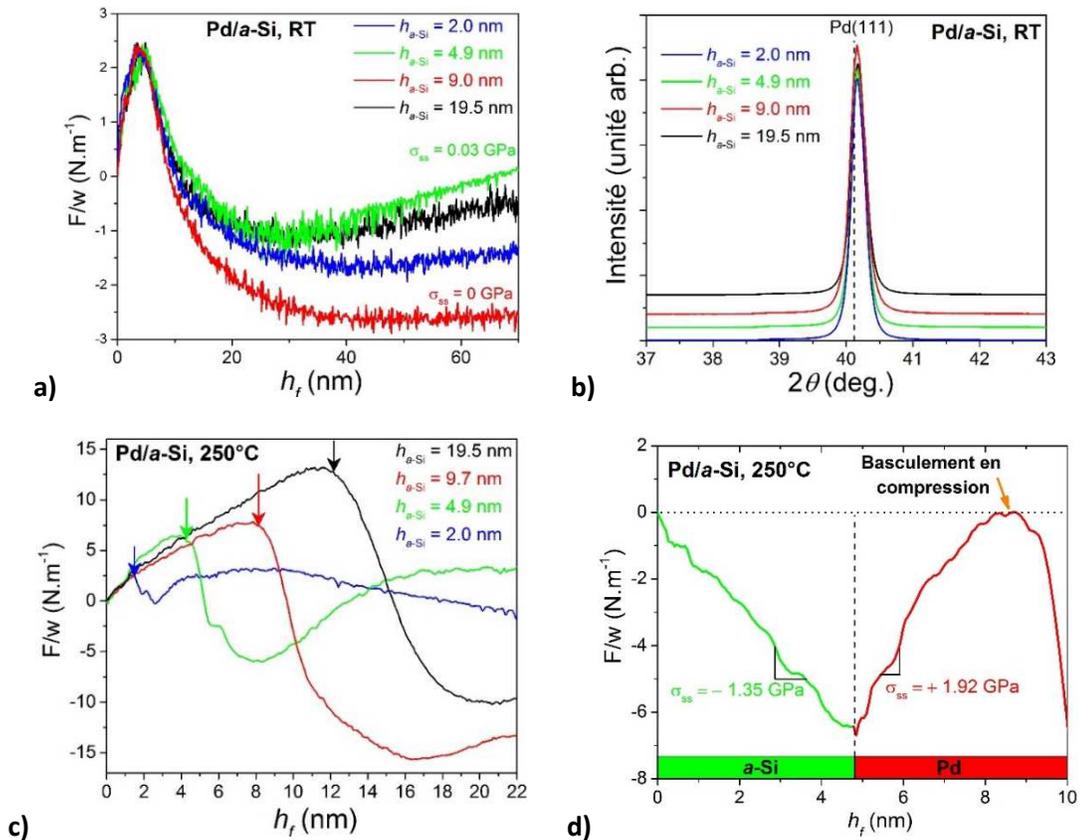


Figure 4.4.5 : a) Evolution de la force intrinsèque en fonction de l'épaisseur lors de la croissance de films minces de Pd déposés à 25 °C sur des sous-couches d'*a*-Si d'épaisseur variable ; b) Diffractogrammes correspondants ; c) Evolution de la force intrinsèque lors des premiers stades de croissance de films minces de Pd déposés à 250°C sur des sous-couches d'*a*-Si d'épaisseur variable (les flèches indiquent le basculement de la contrainte de croissance vers un régime en compression) ; d) Evolution de la force intrinsèque lors de la croissance de la sous-couche d'*a*-Si ($h_{a-Si} = 4,9$ nm) et des premiers stades du film de Pd.

A 25 °C, la taille du réservoir d'*a*-Si n'a aucun impact sur le développement des contraintes ou sur la structure du film formé (cf. Fig. 4.4.5a-b). En revanche, lorsque la température de dépôt est de 250°C, la contrainte de tension ($\sigma_{ss} \sim +1,2$ GPa) persiste sur une plus forte épaisseur avant de basculer en forte

compression (cf. Fig. 4.4.5c). On peut remarquer qu'en dessous d'une épaisseur d' α -Si de 10 nm, ce régime de contrainte de tension s'étend sur une épaisseur équivalente à la sous-couche d' α -Si, ce qui signifierait qu'elle est entièrement consommée. Ce faisant, il n'est pas étonnant que sa disparition entraîne une modification de l'état de contrainte global du système, car il faut bien garder à l'esprit que les variations de force peuvent résulter d'un réarrangement (*i.e.* d'une modification des couches enterrées) ; ici, la diffusion des atomes de Si du réservoir d' α -Si. Ainsi, la **contrainte de compression emmagasinée lors du dépôt de la couche d' α -Si s'annule** lorsque celle-ci est consommée pour former le composé Pd₂Si, ce que tend à démontrer la figure 4.4.5d. Lorsque l'épaisseur d' α -Si atteint 19,5 nm, ce phénomène semble être limité, car la contrainte bascule en compression aux environs de 12 nm. La couche d' α -Si n'est alors pas totalement consommée, car la diffusion thermique du Si est limitée à cette température. En déposant la couche de métal à plus faible vitesse ou en augmentant la température de dépôt, on devrait observer un basculement plus tardif. La présence d'un deuxième pic de tension vers 25 nm (cf. Fig. 4.4.6a) plaiderait en faveur de ce scénario.

Ce pic de tension peut donc légitimement être attribué à la croissance d'un siliciure à l'interface dynamique Pd sur α -Si. Il semble que cette signature soit caractéristique de l'interface Pd sur α -Si, car sur les autres substrats, c -Si(001) et c -Si(111), à 25 °C, ou sur α -SiO_x, en température, la variation de contrainte induite par la formation du siliciure d'interface était faible voire nulle. La disparition de la contrainte initiale de compression dans la sous-couche pourrait être la source de cette signature, mais ceci pourrait aussi se comprendre par une plus forte réactivité des atomes de Si en phase amorphe (n -valent), par rapport à un arrangement cristallin (« tétravalent ») ou la présence de liaisons Si-O.

Aux plus fortes épaisseurs, l'évolution des courbes de force est non monotone, complexe et dépend de l'épaisseur de la sous-couche (cf. Fig. 4.4.6a). La structure cristalline dépend elle aussi de l'épaisseur de la sous-couche d' α -Si (cf. Fig. 4.4.6b) :

- si $h_{\alpha\text{-Si}} = 2 \text{ nm}$, un très faible pic correspondant au Pd(111) est visible, mais la contribution majoritaire est celle du Pd₂Si(0002) ;
- si $h_{\alpha\text{-Si}} = 4,9 \text{ nm}$ et $9,7 \text{ nm}$, seul un pic de Bragg très intense correspondant au Pd(111) est présent ;
- si $h_{\alpha\text{-Si}} = 19,5 \text{ nm}$, deux contributions peu intenses du Pd(111) et du Pd(002) existent.

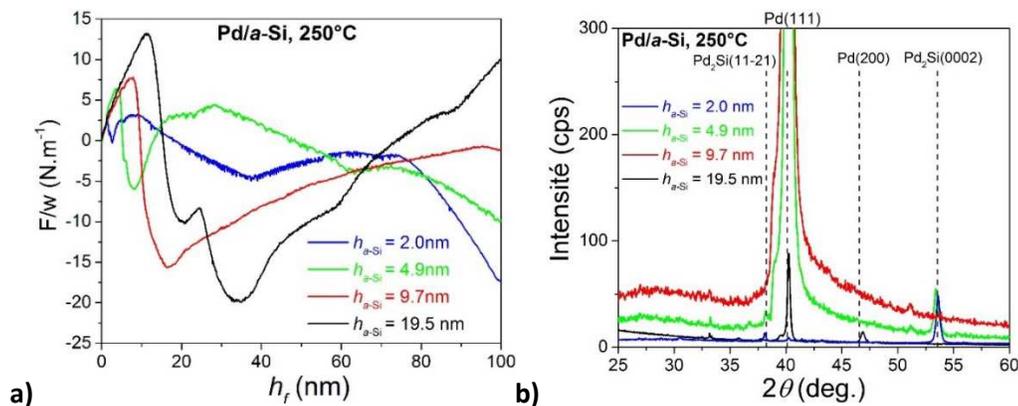


Figure 4.4.6 : a) Evolution de la force en fonction de l'épaisseur lors de la croissance de films de Pd déposés à 250°C sur des sous-couches d' α -Si de différentes épaisseurs ; b) Diffractogrammes correspondants.

Des « rocking-curves » effectuées pour les quatre échantillons aux positions des pics attendus du Pd(111), Pd₂Si(11-21) et Pd₂Si(0002), non présentées ici, n'ont montré aucune autre contribution désorientée supplémentaire. Néanmoins, la mosaïcité du pic Pd(111) passe de 2,3° ($h_{\alpha\text{-Si}} = 4,9 \text{ nm}$) à 12° ($h_{\alpha\text{-Si}} = 19,5 \text{ nm}$) permettant d'expliquer la faible intensité du pic de diffraction Pd(111) observé pour $h_{\alpha\text{-Si}} = 19,5 \text{ nm}$.

L'interprétation de ces résultats est loin d'être aisée en raison de la complexité du système étudié. Nous sommes ici en présence de deux réservoirs de Si, celui constitué par la couche d'*a*-Si (d'épaisseur finie) et celui constitué par le substrat (infini), et d'un réservoir dynamique de Pd (couche en cours de croissance). En température, la diffusion des deux espèces étant thermiquement activée, on peut alors s'attendre à des processus de diffusions complexes suivant la température, l'épaisseur de la sous-couche d'*a*-Si, la vitesse de dépôt du métal⁴⁹, engendrant des évolutions de contraintes **non monotones** en fonction de l'épaisseur déposée (*i.e.* du temps de dépôt), comme observé figure 4.4.6a. La formation du siliciure, la ségrégation dynamique du Si dans le métal, mais également l'incorporation d'atomes en excès par diffusion thermiquement activée dans les joints de grains ou dans le substrat, sont autant de sources de contrainte possibles, de signes et d'amplitudes différents. Si on peut attribuer **l'évolution initiale en tension à la formation d'un composé Pd₂Si à l'interface Pd/*a*-Si** (*cf.* cas n°1, Fig. 4.1.1), l'origine de la **forte compression** qui s'ensuit reste sujet à questionnement. Les scénarii envisagés seraient les suivants :

- la diffusion d'atomes de Si, en provenance du substrat, au travers de la couche d'interface de Pd₂Si, puis dans la couche de Pd, préférentiellement dans les joints de grains ;
- la croissance du film métallique sur le siliciure Pd₂Si ;
- la diffusion d'atomes de Pd dans le substrat monocristallin de Si, bien que contre-intuitive en regard des résultats développés jusqu'ici, ne peut être exclue.

4.4.4 Influence de la nature de la sous-couche à 250 °C

L'interprétation de l'évolution des contraintes lors de la croissance de films minces de Pd à 250°C sur des substrats de Si cristallins devrait être plus directe dans le sens où un seul réservoir de Si entre en jeu et aucune évolution de contrainte dans une sous-couche n'est possible. Celle-ci est présentée figure 4.4.7a et accompagnée des diffractogrammes correspondants aux différents films (*cf.* Fig. 4.4.7b). Forts de nos analyses précédentes, l'évolution non monotone des contraintes observée lors de dépôts de Pd sur *c*-Si(001) et *c*-Si(111) peut être attribuée à la compétition entre la croissance d'une couche de Pd₂Si cristalline et la cinétique de diffusion du Si (et/ou du Pd) au travers de la couche de siliciure d'interface pendant que le film de Pd continuerait à croître.

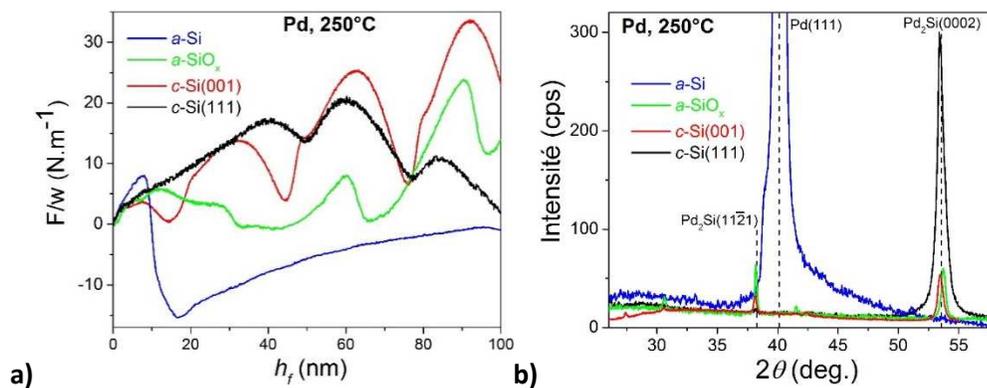


Figure 4.4.7 : Evolution de la force en fonction de l'épaisseur pour des films de Pd déposés à 250°C sur différentes sous-couches.

Notre proposition est la suivante : nous pouvons penser qu'au début du dépôt du film de Pd, la formation du Pd₂Si à l'interface serait facilitée par la proximité des atomes de Pd et de Si. Après qu'une certaine épaisseur de Pd₂Si ait été formée, la cinétique de diffusion du Si au travers de l'épaisse couche

⁴⁹ Et aussi la microstructure (taille des grains) qui en résulte.

d'interface n'est plus suffisante pour former avec le Pd qui arrive de façon continue à la surface du film un film de Pd₂Si. Nous aurions alors d'un côté la croissance d'un film de Pd en surface et de l'autre **la diffusion continue du Si au travers de la couche d'interface, puis dans le métal, entraînant une contrainte de compression. Au-delà d'une certaine concentration critique en Si dans la couche de métal, la formation du siliciure serait thermodynamiquement possible et la contrainte basculerait en tension.** De nouveau, la couche d'interface devenant trop épaisse face à la cinétique de diffusion du Si, la concentration en Si repasserait sous la concentration critique nécessaire à la cristallisation du Pd₂Si et celle-ci s'arrêterait, avant de reprendre lorsque la concentration en Si serait suffisante, et ainsi de suite. Ce scénario, bien qu'hypothétique, a le mérite d'expliquer pourquoi la contrainte de tension initiale se poursuit à plus forte épaisseur lors d'un dépôt sur *c*-Si(111) par rapport à un dépôt sur *c*-Si(001). En effet, le Pd₂Si qui se forme sur *c*-Si(111) est parfaitement texturé (0002) et épitaxié (cf. Fig. 4.2.1, Fig. 4.4.7b et résultats de l'équipe d'O. Thomas), alors que sur *c*-Si(001) le Pd₂Si se forme plus difficilement et est mal texturé (Pd₂Si(11-21) et Pd₂Si(0002) principalement) (cf. Fig. 4.2.1. et Fig. 4.4.7b). Ainsi, la diffusion du Si au travers du siliciure d'interface serait facilitée sur *c*-Si(111) et permettrait la croissance ininterrompue d'un film homogène de Pd₂Si et donc la persistance à plus forte épaisseur du régime de contrainte en tension initial.

Bien sûr, il convient de noter l'insuffisance de ce scénario, en particulier pour les plus fortes épaisseurs déposées (*i.e.* plus long temps de recuit pour les couches enterrées) : la microstructure du film, en continue évolution par réaction à l'état solide, va s'éloigner du modèle en couches supposé ici. De plus, si la diffusion du Si est ralentie, le rôle diffuseur du Pd ne peut plus être omis. Dans cette mesure, nous n'avons pas cherché à expliquer la forme ou l'amplitude des oscillations de contraintes pour différents substrats. Ce scénario apporte indéniablement des clés de compréhension aux faibles épaisseurs de dépôt, et de plus, il inclut la différenciation, lors d'un dépôt sur *a*-Si, de deux réservoirs de Si pour lesquels le coefficient de diffusion est différent. Mais ce n'est que le premier élément d'une interprétation complète de ces évolutions de contraintes complexes, qui reste encore inaccessible. L'obtention de courbes $R_f/h_f = f(h_f)$ sont à prévoir car elles pourraient nous aider à y voir plus clair.

4.5 Conclusion et perspectives

La compréhension des mécanismes de **croissance** d'un système métallique à **forte réactivité d'interface** tel Pd/Si et des évolutions de **contraintes** associées, a nécessité la mise en œuvre expérimentale d'une panoplie de diagnostics *in-situ* (MOSS, résistivité électrique) et de caractérisations structurales et chimiques (DRX, XRR, METHR, STEM-HAADF, EELS) *ex-situ*. La formation du siliciure Pd₂Si en cours de croissance s'est avérée être très complexe, en particulier lors des dépôts en température. Notre travail s'est concentré principalement à caractériser l'interface Pd sur *a*-Si, mais il a pu être établi grâce à l'étude sur des bi-couches ou multicouches que l'interface *a*-Si sur Pd est bien plus réactive. Les principales conclusions que l'on peut tirer de cette étude sont les suivantes :

Sur une couche barrière, telle ***α*-SiO_x**, la **croissance du Pd** se produit selon le mode **Volmer-Weber**, avec une très forte densité d'îlots lors de l'étape de nucléation, à l'origine de la formation de colonnes de faibles dimensions latérales (~ 25 nm). Dans tous les autres cas, sur une sous-couche *a*-Si (*a*-Ge) ou sur Si monocristallin, une **forte réactivité** est observée dans les premiers stades, conduisant à une croissance bidimensionnelle, mais aussi à une **forte rugosité**.

La formation du **siliciure** et la qualité cristalline des films de Pd est fortement influencée par la nature (amorphe vs monocristal) et l'orientation cristalline du substrat. De manière surprenante, la plus faible

mosaïcité (2,2°) des films de Pd texturés selon la direction [111] est obtenue sur une sous-couche d' α -Si. La croissance du composé Pd₂Si selon une orientation préférentielle (0002) n'a pu être mise en évidence par DRX que sur c -Si(111). Dans tous les autres cas, aucun pic de diffraction n'a pu être observé, traduisant soit l'existence d'une couche interfaciale de nature amorphe, soit une couche cristallisée sur une très faible épaisseur ou fortement désorientée ?

Sur α -Si, à 25 °C, les mesures MOSS, couplées aux observations METHR et EELS sur des échantillons de Pd de différentes épaisseurs, montrent qu'un siliciure amorphe se forme initialement pour une faible épaisseur déposée (< 2 nm), puis cristallise sous la phase hexagonale Pd₂Si pour de plus fortes épaisseurs (9 nm). La formation de ce siliciure d'interface est liée à une consommation d'une partie de la sous-couche d' α -Si, suggérant que l'espèce diffuseur majoritaire est le Si suivant un processus de **ségrégation dynamique**. Les résultats obtenus en **température** mettent clairement en évidence que la sous-couche agit en tant que **réservoir** pour la diffusion du Si, et que son épaisseur est **limitante**. Ce phénomène est accompagné du développement d'une **contrainte en tension**, qui est attribuée à la contraction de volume mise en jeu lors de la réaction de formation du siliciure par mélange des deux éléments. Un phénomène similaire mais d'amplitude plus marquée est observé au-delà de 200°C lors de **recuits** sous vide d'une bicouche Pd/ α -Si ou d'un film Pd/ c -Si(001).

La croissance d' α -Si sur Pd, étudiée dans le cas d'une bicouche ou de multicouches, montre qu'un siliciure Pd₂Si se forme également à cette interface mais sur une épaisseur bien plus importante, estimée à 6 – 7 nm d'après les mesures MOSS et les analyses des spectres XRR. Là encore, la réaction est marquée par une **contrainte en tension** qui se manifeste de façon très significative et brutale au-delà de 163°C par réaction à l'état solide lors d'un **recuit** sous vide post-dépôt. On observe dans ce cas la formation d'un siliciure orienté selon les plans (11-21). Ainsi, il existe une forte **dissymétrie des interfaces** Pd/Si et Si/Pd lors de la croissance à 25 °C de **multicouches**. Quelle que soit la **période** ou le ratio d'**épaisseur**, le siliciure qui se forme est systématiquement orienté selon les plans (11-21) et se forme préférentiellement à l'interface α -Si sur Pd. La réaction est maximisée pour la plus faible période, correspondant à un ratio [Pd(2,2 nm)/Si(2 nm)]. Des résultats similaires sont obtenus sur des multicouches Pd/ α -Ge. Les multicouches Pd/Si sont caractérisées par une forte rugosité d'interface, celle-ci étant cumulative lorsque l'épaisseur déposée augmente. Le composé Pd₂Si peut également se former par codépôt de Pd et Si à 25 °C. Il possède aussi une orientation préférentielle selon (11-21).

De façon moins univoque, les études MOSS réalisées à plus haute **température** (250°C) montrent des **évolutions de force** non monotones et complexes, qui **oscillent** entre tension et compression en fonction de l'épaisseur déposée. Ceci traduit la compétition entre différents mécanismes de génération/relaxation de contrainte, liés à la formation du siliciure, la croissance du métal mais aussi à la diffusion thermiquement activée du Si et/ou du Pd, et l'incorporation de défauts. Dans le cas de la croissance de Pd sur α -Si, une fois le réservoir de la sous-couche consommé, le siliciure peut croître par réaction au niveau de l'interface du substrat monocristallin. Mais il faut également garder à l'esprit que la microstructure du film, en continuelle évolution par réaction à l'état solide, va s'éloigner d'une simple description par un modèle en couches et des diffusions latérales (modèle 3D) seraient à considérer. Un certain nombre de questions restent à l'heure actuelle sans réponses, comme l'orientation préférentielle du siliciure en fonction de l'épaisseur d' α -Si à 250°C, l'impact de la rugosité du film sur la diffusion du Si et sur le développement des contraintes ou l'origine exacte de la brutale contrainte de compression. Pour aller plus loin et confirmer ou infirmer les scénarii proposés, il sera nécessaire de coupler aux mesures MOSS des mesures par DRX et/ou XRR *in-situ* et en temps réel. Un projet ANR en collaboration avec l'équipe de B. Krause a été déposé en ce sens.

Chapitre 5 : Sur l'origine de la stabilisation de la phase Ta- β lors de la croissance de films minces de tantale par pulvérisation

L'objectif de ce chapitre est en premier lieu de comprendre les mécanismes conduisant à la formation préférentielle de la phase métastable Ta- β pour des films réalisés avec la technique de pulvérisation magnétron sur des substrats neutres, comme par exemple : α -SiO_x, α -Si et α -SiN_x. Une attention particulière sera apportée aux premiers stades de la croissance qui jouent un rôle décisif pour la nucléation préférentielle entre les phases Ta- β et Ta- α . A cette fin, des mesures MOSS seront couplées à des observations METHR et DRX sur des multicouches Ta/ α -Si.

Ce chapitre débutera par un bref rappel des principaux travaux reportés dans la littérature à ce sujet ; nous mettrons en exergue les questions non élucidées et certaines **incohérences sur les conditions de stabilisation des phases** Ta- α (stable) et Ta- β (métastable).

Puis, nous présenterons les **premiers stades de croissance** de films minces de Ta à **25 °C**, tout d'abord sur substrats neutres puis sur une sous-couche cristalline (*c*-Mo(110)) permettant la croissance du Ta- α par hétéroépitaxie. Le rôle d'une incorporation d'oxygène en cours de dépôt sera discuté. α

Viendra en troisième partie une étude comparative sur la **création de défauts et la stabilité des phases** Ta- β et α lors d'un apport d'énergie en cours de dépôt ou par irradiation aux ions de moyenne énergie (Kr²⁺, 360 keV) post-dépôt.

La quatrième partie permettra de prendre du recul sur l'ensemble des résultats et de présenter une **description thermodynamique de la nucléation préférentielle de la phase** Ta- β sur substrats neutres à 25 °C. Cette description thermodynamique sera mise à l'épreuve de la **température** du point de vue théorique comme du point de vue expérimental.

5.1 Introduction

Les processus mis en jeu lors de la croissance par pulvérisation cathodique magnétron sont plus complexes que ceux impliqués lors de la croissance par évaporation thermique : la forte énergie des espèces pulvérisées peut être à l'origine de la création de défauts sous la surface, induire la formation de phases désordonnées, voire, sous certaines conditions, favoriser une mise en ordre.

La technique de dépôt par pulvérisation offre la possibilité de faire croître des films polycristallins constitués de matériaux réfractaires, donc de très basse mobilité atomique. Les restrictions cinétiques imposent alors une croissance de type 2D qui en majorant le rôle des effets d'interfaces peut favoriser la stabilisation transitoire de phases métastables amorphes durant les premiers stades de la croissance (*cf.* Chap. 3). **Dans le cas du Ta, les films obtenus par pulvérisation magnétron sont formés d'une phase métastable cristalline (Ta- β) et aucune transformation vers la phase d'équilibre (Ta- α) n'est observée** lorsque le film devient plus épais. C'est justement ce comportement singulier qui a motivé une étude spécifique sur ce système métallique. Outre l'intérêt fondamental guidant ce travail, les films de Ta présentent de nombreux intérêts applicatifs :

- en tant que revêtement protecteur des aciers, principalement pour une utilisation dans des barillets d'armes à feu [Matson, 2000 ; Gladczuk, 2004 ; Myers, 2013] ;
- en optique des rayons X [Jankowski, 1989] ;
- en microélectronique [Read, 1965 ; Baker, 1972 ; Westwood, 1973 ; Holloway, 1990 ; Catania, 1992 ; Kwon, 1997 ; Stavrev, 1999], en tant que barrière de diffusion dans les circuits intégrés avec des interconnexions de Cu, ou encore en tant qu'électrode dans les technologies « MOSFET » ;
- plus récemment, sa biocompatibilité en tant que revêtement de prothèse favorisant la reconstruction osseuse directionnelle ou pour des dispositifs implantables sur l'homme (HID) en fait un métal d'intérêt médical [Balla, 2010a ; Balla, 2010b].

La phase cristalline d'**équilibre** Ta- α possède une structure cubique centrée ($a_0 = 3,3058 \text{ \AA}$) (cf. Fig. 5.1.1a). Cette phase possède des propriétés intéressantes du point de vue électrique (faible résistivité, 15 – 25 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$) et du point de vue mécanique (ductile). C'est cependant la phase Ta- β qui est couramment formée lors de dépôts en films minces [Baker, 1972 ; Feinsein, 1972 ; Westwood, 1973 ; Holloway, 1990 ; Catania, 1992 ; Kwon, 1997 ; Stavrev, 1999]. Ses caractéristiques sont les suivantes :

- structure cristalline quadratique ($a_0 = 10,211 \text{ \AA}$; $c_0 = 5,306 \text{ \AA}$, groupe d'espace $P\bar{4}2_1m$) ;
- maille élémentaire complexe, composée de 30 atomes. L'arrangement spécifique des atomes a été déterminé par Arakcheeva *et al.* [Arakcheeva, 2002, Arakcheeva, 2003] (cf. Fig. 5.1.1b). A noter que la maille décrite par ces auteurs est légèrement différente de la structure quadratique isomorphe de la structure β -uranium préalablement proposée par Moseley *et al.* [Moseley, 1973] ;
- absente du diagramme de phase P-T du Ta [Young, 1991] ;
- dure, fragile, fortement résistive (170 – 210 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$) et thermiquement instable au-dessus de 500 – 600 °C.

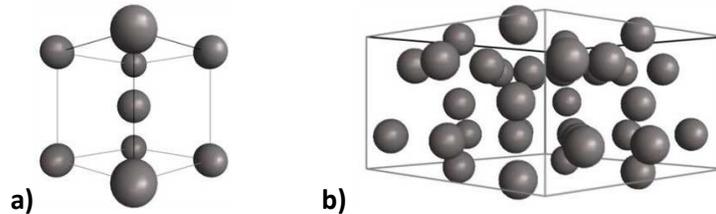


Figure 5.1.1 : Représentation schématique des mailles cristallines : **a)** Ta- α ; **b)** Ta- β .

Les caractéristiques structurales et propriétés connues des deux phases sont reportées en annexe D.

Depuis les années 1960 de nombreuses études se sont penchées sur la définition de conditions de dépôt optimales pour obtenir des films minces constitués uniquement de la phase Ta- α , car la présence de la phase β diminue les performances des dispositifs microélectroniques. Néanmoins, les mécanismes exacts conduisant à la nucléation et à la stabilisation de la phase métastable Ta- β n'ont toujours pas été élucidés.

Les premières études ont été menées sur des films de Ta déposés par procédé de pulvérisation diode nécessitant de très hautes puissances et de fortes pressions en gaz (Ar) ; elles étaient généralement réalisées dans des bâtis pour lesquels le vide résiduel était d'une relative piètre qualité (10^{-4} à 10^{-3} Pa). Le rôle des impuretés, en particulier celui de l'O, était invoqué comme étant à l'origine de la formation de la phase Ta- β [Mills, 1966 ; Baker, 1972 ; Feinsein, 1972 ; Westwood, 1973 ; Sato, 1982]. Néanmoins, alors que Knepper *et al.* [Knepper, 2006] ont récemment réaffirmé le rôle de l'O sur la nucléation-croissance de la phase métastable, la très grande majorité des études récentes, menées en utilisant la technique de pulvérisation magnétron ($P_{Ar} = 0,04 - 1 \text{ Pa}$) et par ailleurs en réalisant les dépôts dans des enceintes à haut ou ultra-haut vide initial ($7 \cdot 10^{-8}$ à $5 \cdot 10^{-6}$ Pa) démontraient que la phase Ta- β est favorisée même lorsque l'incorporation d'O

dans le film est négligeable, voire indétectable par des mesures par rétrodiffusion Rutherford (RBS) [Catania, 1993 ; Ino, 1997 ; Ren, 2008].

La sensibilité de la mesure RBS pour détecter de l'O, un atome léger, dans des concentrations inférieures à 5 %, au sein d'un film mince de Ta, un atome lourd, n'est pas suffisante. Ainsi, les valeurs de taux d'impuretés de l'ordre de 0,5 % données dans la littérature à partir de mesures RBS peuvent être considérées comme excessivement optimistes. Pour obtenir une meilleure sensibilité, l'énergie des atomes d'He incidents a été choisie de manière à obtenir une **diffusion résonnante** des atomes d'O. Ces mesures, présentées en annexe E, permettent d'obtenir une sensibilité sur la concentration en O dans le film de Ta de l'ordre de 1 %.

D'autres travaux mettent en évidence la croissance de la phase Ta- α sur substrats neutres (wafers de Si avec ou sans couche d'oxyde natif, verre...), à 25 °C, en utilisant des conditions de dépôt très spécifiques :

- **une assistance ionique de flux assez intense et de très basse énergie**⁵⁰, liée à l'utilisation d'une cathode creuse⁵¹, sur un substrat mis à la masse ou sur un substrat laissé à un potentiel flottant de 30 V [Catania, 1993]. La figure 5.1.2a, tirée de cet article, met en évidence la proportion de phase Ta- α obtenue en fonction de la quantité de mouvement par atome de Ta incident pour différentes techniques de dépôt. Ici, Catania *et al.* mettent en avant qu'il existe une quantité de mouvement optimale pour laquelle les films sont quasi purement formés de la phase Ta- α ;
- **un bombardement ionique très intense** produit par un double dispositif d'excitation RF du plasma avec des ions de très basse énergie⁵² [Ino, 1997] (cf. Fig. 5.1.2b) ;
- **une polarisation négative du substrat** dans une étroite fenêtre de la tension de polarisation⁵³ [Ren, 2008] (cf. Fig. 5.1.2c) ;
- **une pression de travail bien ajustée** [Clevenger, 1992 ; French, 2004] avec pour les expériences de Navid *et al.* [Navid, 2011, 2012] l'existence d'une très étroite fenêtre en pression de travail⁵⁴ pour la nucléation de la phase stable Ta- α sur un substrat mis à la masse.

Malheureusement, **aucun paramètre pertinent** (quantité de mouvement transférée aux atomes, énergie cinétique des particules...) n'a pu être dégagé de ces travaux. Le seul paramètre qui rendrait compte d'une manière très approximative des divers résultats serait l'énergie totale déposée par atome de Ta. Mais comme cela a été souligné par Ren et Sosnowski, il est difficile d'admettre que N ions d'énergie ε aient un effet comparable à un ion d'énergie $N\varepsilon$. A noter que l'existence d'une borne supérieure en énergie au-dessus de laquelle la phase Ta- α n'est plus observée est attribuée à l'instabilité de celle-ci à une forte concentration en défauts et par conséquent à une meilleure tolérance à l'incorporation de défauts de la phase Ta- β . Enfin, citons les récents travaux de Myers *et al.* [Myers, 2013] qui observent une transition de phase Ta- β \rightarrow Ta- α en cours de croissance pour des épaisseurs de films de l'ordre de 5 – 7 μm lors de dépôts par pulvérisation magnétron à l'aide d'une alimentation pulsée et modulée. Ils soupçonnent qu'une augmentation de la température en cours de dépôt en soit à l'origine. A cette brève et sélective revue bibliographique, il convient d'ajouter les diverses études ayant permis de mettre en évidence la possibilité de faire croître la phase Ta- α sur certains substrats cristallins, en particulier sur des métaux de structure CC (Nb, W) [Face, 1987 ; Sajovec,

⁵⁰ Simple effet du potentiel plasma (~ 10 V).

⁵¹ Rapport ions/atomes, n_i , $\sim 0,5$.

⁵² $n_i = 10 - 26$ et $E_i < 20 - 30$ eV.

⁵³ $V_s = -150$ à -200 V.

⁵⁴ $P_{ar} = 0,5 - 0,7$ Pa.

1992 ; Morohashi, 1995 ; Lee, 1998], CFC (Cu) [Hoogeveen, 1996], hexagonale (Ti) [Chen, 2001 ; Bernoulli, 2013] ou sur le composé nitruré (TaN) [Chen, 2001 ; Gladczuk, 2005].

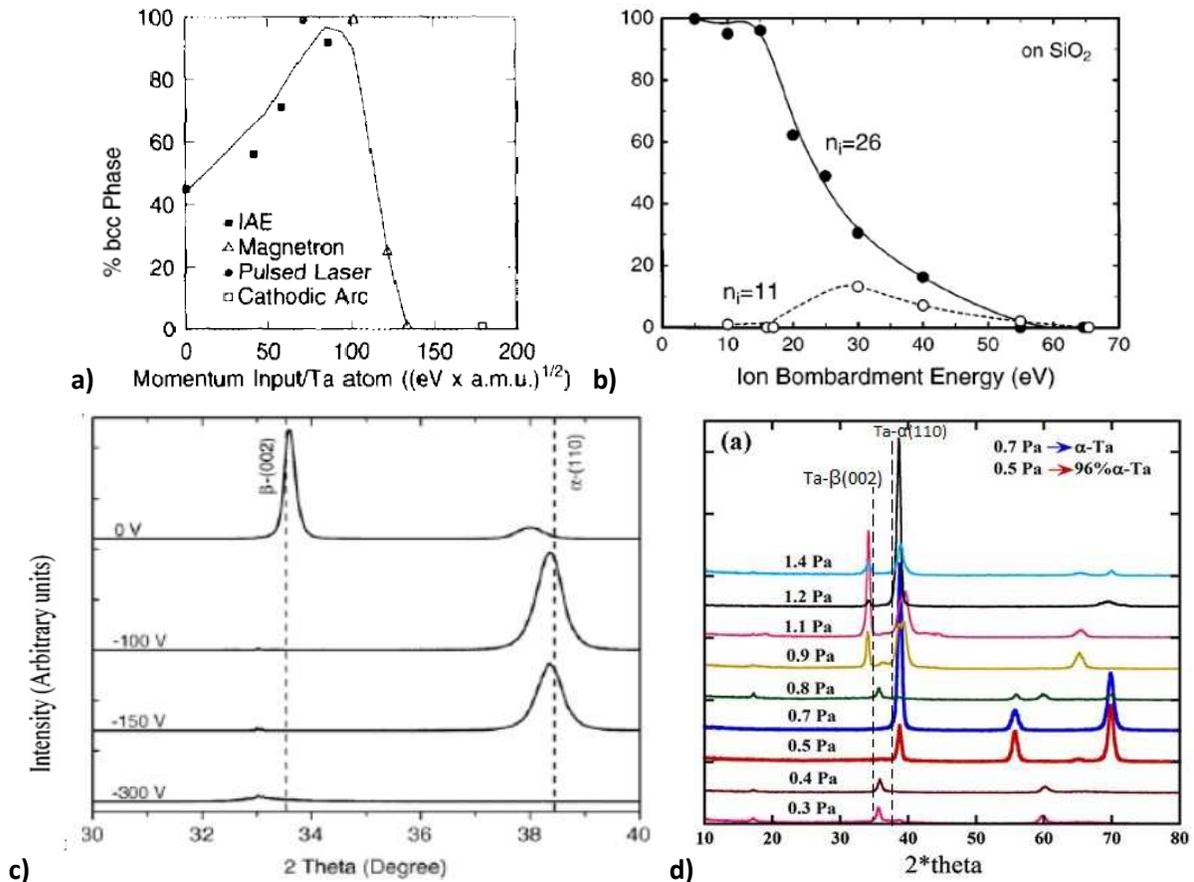


Figure 5.1.2 : Proportion de phase Ta- α en fonction de : **a)** La quantité de mouvement déposée par atome de Ta incident [Catania, 1993] ; **b)** L'énergie déposée par assistance ionique [Ino, 1997] ; **c)** Diffractogrammes obtenus pour des films de Ta déposés : **c)** Avec des tensions de polarisation allant de 0 à -200 V [Ren, 2008] ; **d)** A des pressions allant de 0,3 à 1,4 Pa [Navid, 2012].

La stratégie expérimentale utilisée pour comprendre l'origine de la stabilisation de la phase métastable Ta- β repose sur l'utilisation *in-situ* et en temps réel de la mesure MOSS pour détecter avec une très haute sensibilité de subtils changements se produisant au cours de la croissance, couplée à des caractérisations microstructurales *ex-situ*.

5.2 Premiers stades de croissance de films minces de Ta

5.2.1 Croissance de la phase métastable Ta- β sur substrats neutres à 25 °C

Dans cette partie, tous les dépôts de Ta sont réalisés à 25 °C, $R \sim 0,075 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. Les sous-couches d' α -SiN_x de 9 nm utilisées tout au long de ce chapitre ont été obtenues dans des conditions proches de celles permettant d'obtenir une stœchiométrie Si₃N₄ ; tel que décrit dans la thèse de V. Antad [Antad, 2011].

- **Influence de sous-couches neutres**

L'évolution de la force intrinsèque en fonction de l'épaisseur déposée lors de la croissance de films minces de Ta sur α -Si, α -SiO_x et α -SiN_x est présentée figure 5.2.1a. Sur cette figure, il est clairement visible que ces sous-couches, neutres, n'influencent pas la contrainte de croissance en régime stationnaire ($h_f > 10 \text{ nm}$).

Les premiers stades de croissance ($h_f < 10$ nm) sont eux aussi qualitativement très similaires mais avec une amplitude du saut de la contrainte de surface dépendante de la sous-couche. La sous-couche d' α -SiN_x ayant la plus forte énergie de surface (*i.e.* la plus faible différence d'énergie de surface avec le Ta), le saut de la contrainte de surface a la plus faible amplitude (*cf.* §1.3.2a). Pour les trois sous-couches neutres utilisées les films obtenus ($h_f = 100$ nm) sont cristallins, de structure Ta- β et parfaitement texturés selon les plans denses (002) (*cf.* Fig. 5.2.1b). La différence d'intensité diffractée pour le film déposé sur α -SiO_x est liée à une plus forte mosaïcité ($\sim 7^\circ$ contre $\sim 4,5^\circ$ pour α -Si et α -SiN_x).

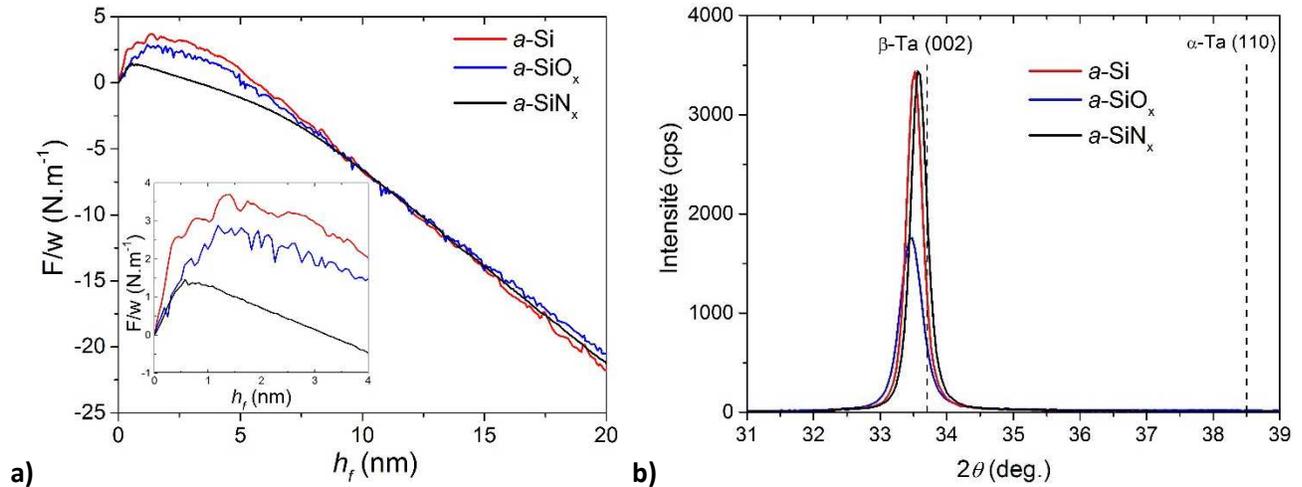


Figure 5.2.1 : a) Evolution de la force par unité de longueur en fonction de l'épaisseur déposée lors de la croissance de films minces de Ta sur des sous-couches d' α -Si, α -SiO_x et α -SiN_x ; b) Diffractogrammes correspondants ($h_f = 100$ nm). Les lignes pointillées indiquent les positions théoriques des pics de diffraction correspondant aux plans Ta- β (002) et Ta- α (110).

Dans la suite de ce chapitre, des sous-couches d' α -Si pour les dépôts à 25 °C et d' α -SiN_x pour les dépôts en température seront utilisées ; dans les deux cas nous parlerons indifféremment de sous-couches neutres.

• Premiers stades de croissance de films minces de Ta sur substrats neutres

L'évolution de la force intrinsèque en fonction de l'épaisseur déposée sur α -Si lors de la croissance de films minces de Ta déposés à des pressions allant de 0,12 à 0,75 Pa est représentée sur la figure 5.2.2a. Les courbes de force présentent une évolution en trois stades :

- le **stade I** ($h_f < 1,2$ nm), est dominé par la formation de l'interface (*i.e.* la **variation de la contrainte de surface** (*cf.* §1.3.2a)). Ce stade est identique quelle que soit la pression de travail ;
- le **stade II** ($1,2 < h_f < h_c = 2,2$ nm), correspondant à un plateau sur la courbe de force à $F/w \sim 3,5$ N.m⁻¹ ; plateau traduisant une contrainte incrémentale nulle qui semble insensible à l'énergie déposée ;
- le **stade III** ($h_f > h_c$), où l'influence des conditions de pression sur la contrainte de croissance en régime stationnaire du film est notable : à basse pression de travail celle-ci est compressive, alors qu'à haute pression (0,75Pa) celle-ci est en tension.

L'interprétation de ces courbes de force est facilitée en s'appuyant sur les résultats du chapitre 3. A la lumière de cette étude, il est fort probable que **le plateau observé au stade II correspond à l'obtention d'une phase amorphe**, jusqu'à une épaisseur critique de 2,2 nm, car il est généralement admis que la contrainte en phase amorphe est peu sensible à l'énergie déposée à cause de la difficulté d'y nucléer des défauts. Puis, comme il n'y a pas de changement abrupt de la force intrinsèque entre les stades II et III, il est raisonnable de proposer **qu'une transformation du Ta vers la phase cristalline ait lieu, sans variation de volume et sans recristallisation de la couche amorphe**. Pour rappel, nous avons aussi montré qu'aucune

variation de résistivité n'accompagnait la transition entre les stades II et III (cf. Fig. 3.3.3b). Concernant l'amplitude de la contrainte de croissance en régime stationnaire (stade III), la sensibilité à l'énergie déposée est bien connue et très caractéristique de la formation de défauts en phase cristalline (cf. §1.3.1c) : défauts de type interstitiels à basse pression (correspondant à une forte énergie des adatoms de Ta et Ar rétrodiffusés) et défauts lacunaires, interaction attractive entre grains colonnaires voire formation de nanovides, à haute pression (faible énergie des adatoms) (cf. §1.1.2b). La compétition entre ces différents mécanismes dictant l'amplitude de la contrainte de croissance en régime stationnaire.

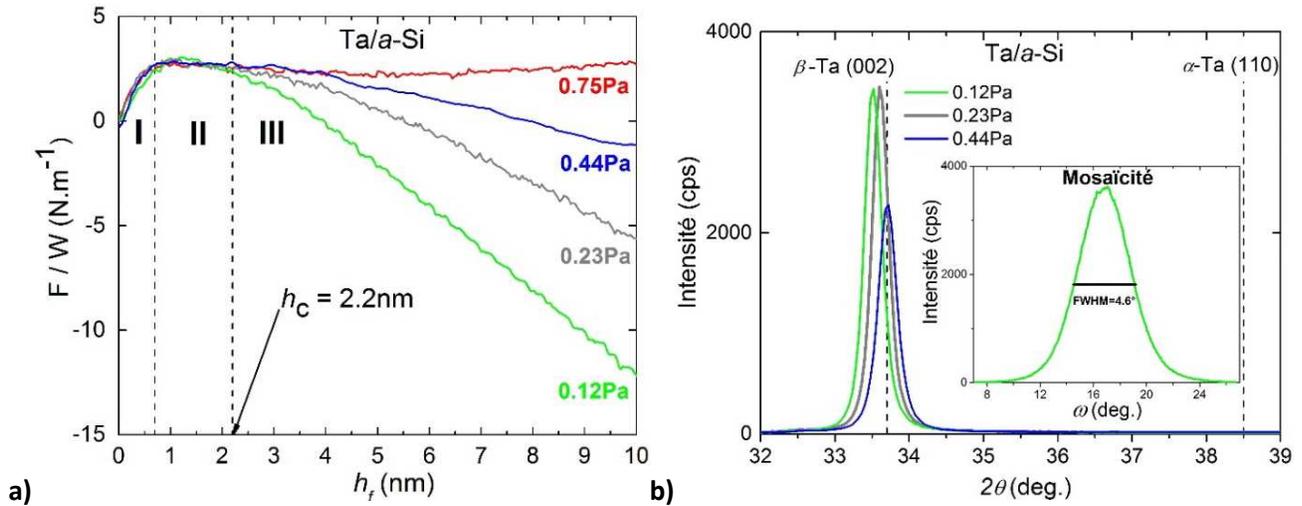


Figure 5.2.2 : a) Evolution de la force intrinsèque par unité de longueur lors de la croissance de films de Ta à différentes pressions sur une sous-couche d' α -Si. Les lignes pointillées verticales délimitent les différents stades ; b) Diffractogrammes correspondants.

Les diffractogrammes correspondants aux films étudiés en MOSS, obtenus en géométrie asymétrique ω - 2ϑ avec un décalage $\vartheta - \omega = 0,7^\circ$, sont présentés en figure 5.2.2b⁵⁵. Ceux-ci révèlent la croissance du Ta selon la phase quadratique Ta- β avec une orientation exclusivement selon les plans (002) parallèlement à la surface du substrat : en effet, sur l'ensemble de la gamme angulaire étudiée en ϑ ($14 - 100^\circ$), seuls les pics de diffraction correspondant aux plans d'indices de Miller ($00l$) apparaissent. La distribution d'intensité observée en effectuant un balayage en ω sur le pic (002) du film de Ta- β déposé à 0,16 Pa est très étroite (cf. insert), indiquant que le film est fortement texturé et ceci a été vérifié quelles que soient les conditions de dépôt. L'ajustement à une gaussienne indique une largeur à mi-hauteur d'environ $4,6^\circ$ centrée à la position $2\vartheta_{\beta(002)}/2$. La largeur du pic en balayage ω diffère peu entre deux ordres de cette famille ($00l$), ce qui prouve que celle-ci provient de la mosaïcité bien plus que de la taille latérale des domaines diffractant. Il est intéressant d'examiner plus finement à quelle structure exacte s'apparente la phase Ta- β obtenue par pulvérisation magnétron. Pour cela, des diffractogrammes ont été réalisés autour des différentes réflexions possibles ($00l$) d'un film de Ta déposé à 0,11 Pa et sous assistance ionique d'ions Ar de 100 eV (cf. Fig. 5.2.3). L'observation des réflexions impaires (001) et (003), même de faibles intensités, indique la formation d'une phase Ta- β selon la structure quadratique proposée par Arakcheeva *et al.* [Arakcheeva, 2002 ; Arakcheeva, 2003]. Ceci est en bon accord avec les observations de Jiang *et al.* [Jiang, 2005] pour des films déposés également par pulvérisation magnétron. La valeur du paramètre c , ajustée sur les distances $d_{00l} = c/l$ est de 5,332 Å, légèrement plus élevée que la valeur théorique, 5,306 Å, mais il faut considérer ici que le film est soumis à une contrainte de compression.

⁵⁵ Le film déposé à 0,75 Pa n'est pas montré car sa forte contrainte de tension (visible sur les courbes MOSS à plus forte épaisseur) entraîne, lors de sa mise à l'air, une incorporation majeure d'oxygène qui se traduit par une position du pic de Bragg (002) qui ne correspond pas à son état de contrainte en tension mais plutôt à un état de contrainte quasi-nul.

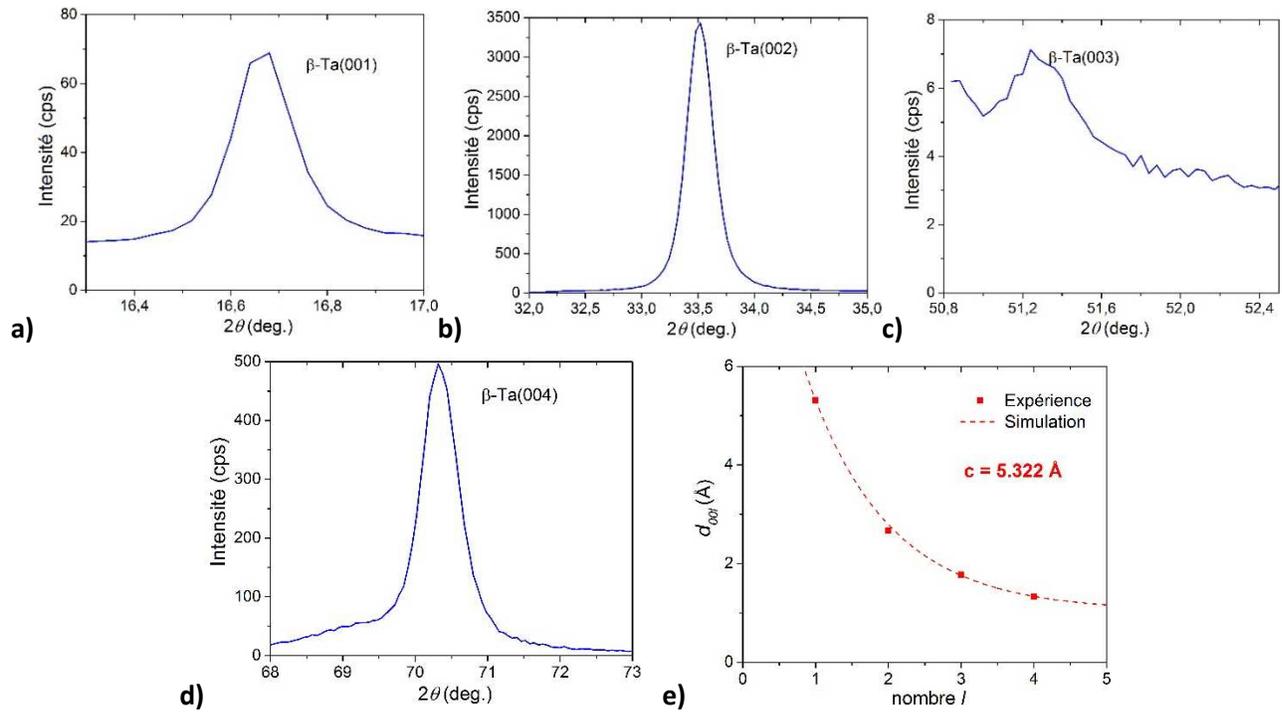


Figure 5.2.3 : Diffractogrammes obtenus pour un film de Ta déposé à 0,11 Pa sous une tension de polarisation de -100 V : **a – d)** Pics correspondants aux diverses réflexions $(00l)$; **e)** Evolution de la distance inter planaire d_{00l} versus l .

De manière à **éliminer le rôle de l'O sur la croissance préférentielle de la phase β** , des mesures par RBS à des énergies des He incidents permettant d'obtenir une section efficace de diffusion résonnante pour les atomes d'O ont été faites. Pour rappel, dans notre bâti, la pression partielle d'O dans le vide résiduel est inférieure à 1.10^{-8} Pa (*cf.* Fig. A.2). Les mesures par RBS en diffusion résonnante, sur des films recouverts d'une couche protectrice de Si avant la mise à l'air et reportées en annexe E, mettent en évidence une concentration en O dans les films minces de Ta inférieure à 1 % environ, ce qui supporte l'idée selon laquelle la présence d'O n'est pas le facteur décisif contrôlant la nucléation préférentielle de la phase métastable. Un résultat déjà proposé par Croset *et al.* [Croset, 1972] et régulièrement remis en cause par la suite [Baker, 1972 ; Westwood, 1973 ; Sato, 1982 ; Knepper, 2006 ; Navid, 2011]. Les mesures par RBS ont aussi permis de révéler une **concentration en Ar maximale**, pour les films déposés dans les conditions les plus favorables à son incorporation (*i.e.* avec une forte tension de polarisation), **inférieure à 3 %**, dont l'origine provient du piégeage des Ar rétrodiffusés.

- **Validation de l'interprétation des premiers stades de croissance**

L'étude bibliographique faite pour tenter d'étayer notre hypothèse d'interprétation des courbes de force intrinsèque en termes de transition de phase amorphe-cristal (*i.e.* du caractère amorphe du film de Ta déposé sur substrats neutres jusqu'à une épaisseur critique, $h_c \sim 2,2$ nm) n'a fourni aucune information à ce sujet : la croissance en phase amorphe du Ta n'a jamais été reportée et les caractéristiques de cette phase, tel que son volume spécifique, ne sont pas connues. Par conséquent, il a été décidé de réaliser des expériences permettant de confirmer cette hypothèse.

La première approche consiste à déposer des multicouches Ta/a-Si avec des épaisseurs de Ta allant de 2,1 à 10 nm, puis de les étudier par DRX. Dans tous les cas, l'épaisseur cumulée de Ta est de l'ordre de 60 nm. Cette approche est présentée figure 5.2.4a. Notons que la couche de Si amorphe ne contribue pas au diffractogramme dans la plage angulaire d'intérêt. Lorsque l'on regarde en détail ces diffractogrammes, présentés en échelle semi-logarithmique, il est possible de relever la présence :

- pour $h_{Ta} = 2,1$ nm, d'un pic très diffus, de très faible intensité, dont le maximum est situé à $2\theta \sim 38,5^\circ$. Cette contribution est tout à fait caractéristique d'une phase amorphe (sans pouvoir écarter la possibilité d'une phase nanocristalline ou très mal cristallisée)⁵⁶ ;
- pour $h_{Ta} = 3,3$ nm, ce pic persiste avec cependant un léger déplacement vers les bas angles ;
- pour $h_{Ta} = 4,6$ nm, on voit apparaître de manière bien discernable le pic correspondant à la réflexion (002) de la phase Ta- β , la contribution « amorphe » reste cependant présente ;
- pour une épaisseur de Ta de 10 nm, la réflexion (002) de la phase Ta- β présente un pic très intense et plus fin accompagné de modulations de l'intensité tout à fait caractéristiques du profil de diffraction de couches cohérentes d'épaisseur finie (fonction de Laue) ; on note toujours la persistance de la contribution du Ta « amorphe ».

La présence d'un bosse liée à la diffraction par un amorphe ne peut être attribuée qu'aux couches de Ta puisque le Si amorphe donne un pic diffus à des valeurs $2\theta_m \sim 29^\circ$, à peine détectable, non représenté sur cette figure. La position de la bosse « amorphe » est très proche de la valeur $2\theta_m \sim 38,47^\circ$ caractéristique d'une diffraction sur les plans denses (110) de la phase d'équilibre Ta- α , ce qui pourrait plaider pour la formation de cette phase sous une forme nanocristalline. Il semble cependant assez difficile de retenir cette hypothèse puisqu'à de plus fortes épaisseurs nous détectons sans ambiguïté l'apparition de la phase Ta- β , sans aucune transition visible sur les mesures MOSS ou de résistivité *in-situ* (cf. §3.3.3). Il est intéressant dans ce contexte de rappeler que dans les alliages métalliques amorphes la position du premier anneau amorphe coïncide avec la position angulaire caractéristique des plans denses d'une structure CC. En considérant une description de la phase amorphe selon un empilement désordonné de sphères dures, on peut en effet relier la distance entre atomes premiers voisins R_1 à l'angle θ_m (cf. Eq. 5.2.1) [Guinier, 1994] :

$$R_1 = \frac{1,23\lambda}{2\sin(\theta_m)} \quad (5.2.1)$$

L'application de cette relation indique une valeur $R_1 = 2,875$ Å, valeur très proche de la distance caractéristique des atomes premiers voisins dans la phase Ta- α qui est de 2,863 Å, ce qui appuie l'idée d'une croissance initiale du Ta en phase amorphe lorsqu'il est déposé sur un substrat neutre.

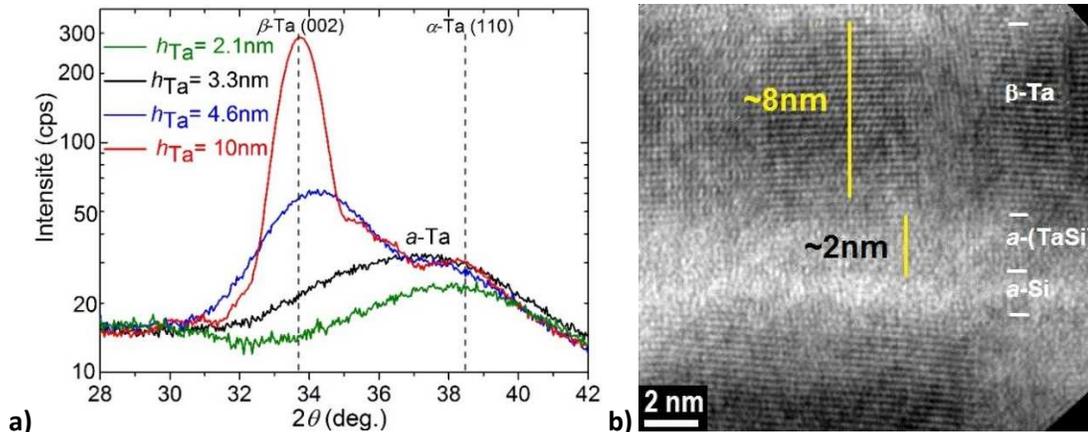


Figure 5.2.4 : a) Diffractogrammes de multicouches [Ta/a-Si]_n d'épaisseur totale de Ta constante (60 nm) et d'épaisseur de bicouche variable avec $2,1 < h_{Ta} < 10$ nm ; b) Micrographie METHR sur une coupe transverse d'une multicouche [Ta/a-Si]_n avec $h_{Ta} = 10$ nm.

La seconde approche consiste en l'observation par METHR d'une coupe transverse d'une multicouche [Ta/a-Si]_{x6} avec $h_{Ta} = 10$ nm à l'aide du microscope JEOL3010-ARP (cf. §B). La micrographie de la figure 5.2.4b est orientée de telle sorte que la direction de croissance de l'échantillon est verticale vers le

⁵⁶ Aucune rocking-curve n'a été mesurée sur ces échantillons. Le caractère amorphe de cette couche est validé par MET.

haut, ainsi les couches de l'empilement sont facilement identifiables. Un grain de Ta- β est correctement orienté pour l'observation des plans cristallins, son orientation correspond à un axe de zone de type $\langle 110 \rangle$. Une forte **dissymétrie** est observée entre les interfaces Ta/ α -Si et α -Si/Ta, sûrement liée à la différence d'impact à la surface du film entre les atomes de Ta, plus lourds et énergétiques, et les atomes de Si, plus légers et moins énergétiques. Le contraste de numéro atomique Z permet de révéler les couches riches en Si (clair) et de constater que l'épaisseur de Si amorphe « pur » n'est que de 1,5 nm, contre 2,5 nm déposés nominale. S'ensuit un contraste plus sombre d'une couche toujours amorphe d'environ 1,8 nm d'épaisseur, correspondant à la partie amorphe de la couche de Ta déposée, possiblement alliée à du Si⁵⁷. Cet alliage peut être une cause de la non rétro cristallisation de la partie amorphe lors du basculement en phase cristalline du film de Ta. Notons que la largeur des colonnes de la partie cristalline est d'environ 5 nm, avec une forte désorientation entre deux grains adjacents et que chaque colonne s'étend sur toute l'épaisseur de la couche de Ta. La croissance du Ta en phase β est donc colonnaire.

Ces deux approches nous permettent donc de conclure que le second stade identifié lors du suivi de l'évolution de la force intrinsèque lors de la croissance de Ta sur substrats neutres correspond bien à **la croissance d'une couche de Ta en phase amorphe sur environ 2 nm**, celle-ci étant sans doute favorisée par une ségrégation dynamique du Si en cours de dépôt. Cette couche d' α -Ta est suivie par **la croissance d'un film de structure métastable Ta- β sans rétro cristallisation de la couche amorphe**.

5.2.2 Croissance de la phase stable Ta- α sur une sous-couche de c-Mo

- Premiers stades de croissance

De manière à pouvoir étudier comparativement la croissance, la création de défauts ou la stabilité des deux phases du Ta, nous avons tenté d'obtenir la croissance forcée de la phase stable Ta- α à l'aide d'une hétéroépitaxie sur une sous-couche cristalline de 9 nm⁵⁸ de Mo(110). L'évolution de la force en fonction de l'épaisseur comparativement à la phase β est présentée figure 5.2.5a. Les conditions de dépôts des films sont identiques (0,24 Pa, 0,078 nm.s⁻¹, 25 °C).

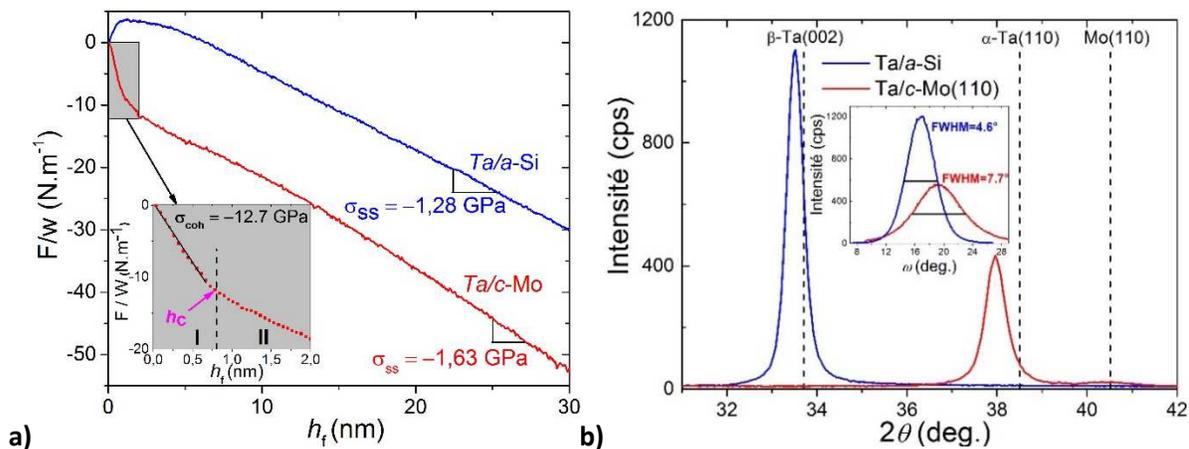


Figure 5.2.5 : a) Evolution de la force par unité de longueur lors de la croissance de films de Ta sur une sous-couche de c-Mo(110) (courbe rouge) et d' α -Si (courbe bleue), en fonction de l'épaisseur déposée ; b) Diffractogrammes et « rocking-curve » correspondants.

⁵⁷ Contrairement à l'interface Pd/Si, aucun composé défini ne semble s'être formé. Cette fine couche de mélange d'interface est uniquement imputée au mélange induit par les cascades de collisions engendrées lors du dépôt par les lourds et énergétiques atomes de Ta.

⁵⁸ A cette épaisseur le film de Mo est cristallisé, tout en économisant la cible de Mo. De plus, l'intensité diffractée par cette sous-couche reste faible.

L'évolution de la force intrinsèque pour le film déposé sur *c*-Mo présente clairement deux stades :

- **stade I** : au cours duquel la contrainte incrémentale est extrêmement forte (*cf.* insert), $\sigma_{coh} = -12,7$ GPa, puis, au-delà d'une épaisseur critique ($h_c \sim 0,8$ nm), cette contrainte se relaxe ;
- **stade II** : un régime stationnaire est atteint au-delà de 5 nm, la contrainte incrémentale vaut $\sigma_{ss} = -1,63$ GPa.

Les diffractogrammes acquis en géométrie asymétrique ω - 2θ ($\theta - \omega = 0,7^\circ$) correspondants aux films étudiés en MOSS sont reportés sur la figure 5.2.5b. Les pics observés correspondent sans ambiguïté à la réflexion (110) de la phase Ta- α . Le décalage du côté des petits angles par rapport à la position théorique est directement corrélé à l'état de contrainte en compression observé. La mosaïcité du film de Ta- α est plus forte que celle du film de Ta- β puisque les largeurs à mi-hauteur des balayages en ω effectués sur le pic Ta(110) sont de l'ordre de $\sim 7,7^\circ$, contre $\sim 4,6^\circ$ pour les films Ta- β (002). Cette mosaïcité peut être le reflet de celle de la sous-couche Mo. A noter que des diffractogrammes obtenus pour une plage angulaire allant de 14° à 110° ne montrent aucune autre réflexion que les plans (*h**h*0) dans le cas de films de Ta- α , confirmant la forte texture des films déposés.

D'autres auteurs ont reporté la stabilisation de la phase d'équilibre du Ta sur différentes sous-couches par hétéroépitaxie [Hoogeveen, 1996 ; Lee, 1998 ; Chen, 2001 ; Gladczuk, 2005 ; Bernoulli, 2013]. Dans le cas d'une croissance sur Mo (110), le désaccord paramétrique entre les deux réseaux est $\epsilon_m = -4,8\%$. En utilisant un module biaxial $M = 270$ GPa, reporté par Knepper *et al.* [Knepper, 2006] pour des films minces de Ta, une contrainte de cohérence ($\sigma_{coh} = M \cdot \epsilon_m$) de -13 GPa est attendue. Notre valeur expérimentale de $-12,7$ GPa observée dans les tous premiers stades est en très bon accord avec cette dernière, ce qui plaide en faveur d'une croissance pseudomorphe de la phase Ta- α /*c*-Mo(110). Cette croissance en registre de la phase cristalline ne requiert ainsi pas d'étape de nucléation du tantale. On assiste au-delà de 1 – 2 nm à une relaxation de la contrainte de cohérence (**stade II**) et la contrainte de compression atteint alors une valeur bien plus modérée, $\sim -1,6$ GPa. Il est communément admis que cette relaxation se fait par des phénomènes de relaxation plastique grâce à la nucléation de dislocations (*cf.* §1.3.1a). A noter que dans le cas de l'interface Ta/Mo, une faible énergie d'adhésion est attendue en raison des énergies de surface voisines mises en jeu si l'on s'en réfère aux valeurs expérimentales reportées (3,0 J.m⁻² pour Mo(110) [Trimble, 2008] et 3,15 ou 2,91 J.m⁻² pour Ta(110) [Tyson, 1977 ; De Boer, 1988]).

On peut aussi s'interroger sur **la morphologie de surface des deux phases du Ta**, un point qui peut être clarifié par des observations AFM de ces films (*cf.* Fig. 5.2.6). Le contraste observé figure 5.2.6a, caractéristique d'un film de Ta- β , est très uniforme, attestant ainsi d'une faible rugosité. La valeur de rugosité *RMS* (l'écart-type des fluctuations de hauteur) n'est en effet que de 0,42 nm. Un **aspect globulaire** de la surface peut être détecté, les petits dômes semblent correspondre à l'émergence de grains, leur diamètre moyen serait alors d'environ **5 – 10 nm**, en accord avec les observations par METHR (*cf.* Fig. 5.2.4). La topographie de surface présentée figure 5.2.6b pour un film de Ta- α montre un aspect très différent de celui de la phase Ta- β . On observe la présence de grains de forme **anisotrope**, constitués de petits « fagots ⁵⁹ » réguliers et désorientés d'un grain à l'autre. Cette structure **aciculaire** est similaire à ce que nous observons lors de la croissance de films minces de Mo (*cf.* Fig. 3.5.5a), de Fe (*cf.* Fig. 3.4.5b) ou de W [Fillon, 2010a], tous de structure CC. Les longueurs caractéristiques des grains varient entre **50** et **100 nm**. La rugosité *RMS* déduite de l'analyse de l'image est faible : 1,13 nm, mais néanmoins plus importante que celle observée pour la phase Ta- β . Ces observations de la morphologie de surface, permettant d'identifier directement la nature de la

⁵⁹ Qui ressemblent à l'émergence de « nano-ridges » d'après Singh *et al.* [Singh, 2003] [Singh, 2003].

phase formée, rejoignent celles obtenues par d'autres auteurs [Gladczuk, 2004 ; Ren, 2008 ; Navid, 2012 ; Myers, 2013].

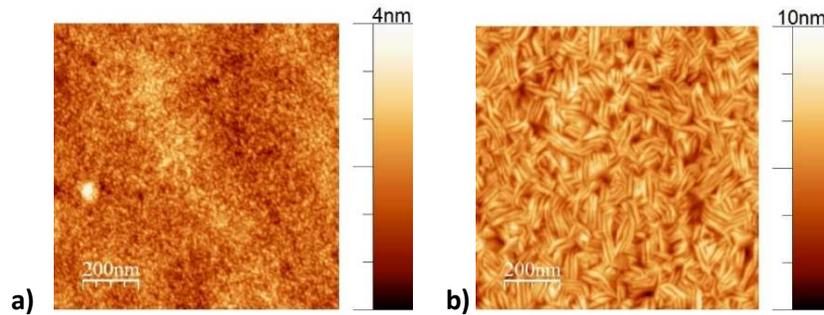


Figure 5.2.6 : Images de topographie de surface obtenues par AFM ($1 \times 1 \mu\text{m}$) de films minces de Ta de 170 nm d'épaisseur de phase : a) Ta-β ; b) Ta-α.

Enfin, des mesures de résistivité « 4 pointes » *ex-situ*, sur des films minces de 80 nm d'épaisseur permettent de distinguer clairement la phase formée (cf. Tab. 5.2.1). Les valeurs obtenues sont proches de celles reportées dans la littérature pour les deux phases ($\rho_{\text{Ta-}\alpha} \sim 14 - 60 \mu\Omega.\text{cm}$ [Catania, 1992], $\rho_{\text{Ta-}\beta} \sim 150 - 210 \mu\Omega.\text{cm}$ [Catania, 1992 ; Catania, 1993 ; Ino, 1997]).

Phase formée	Résistivité « 4 pointes » <i>ex-situ</i> ($\mu\Omega.\text{cm}$)
Ta-α	23 ± 1
Ta-β	195 ± 2

Tableau 5.2.1 : Résistivité électrique de films minces de Ta-α et de Ta-β obtenue par mesures de résistivité « 4 pointes » *ex-situ*.

- **Validation de l'interprétation des premiers stades de croissance**

La confirmation de l'interprétation des premiers stades de croissance de films minces de Ta-α(110)/c-Mo(110) comme étant une croissance par hétéro-épitaxie a été faite avec deux approches complémentaires.

La première approche consiste à **étudier par DRX une multicouche [Ta/Mo]_{x30}** avec une épaisseur de Mo de 2,5 nm, supérieure à son épaisseur de cristallisation, et une épaisseur de Ta de 2 nm (cf. Fig. 5.2.7a). Le diffractogramme obtenu est typique d'un spectre de **super-réseau**, les différents pics numérotés reflètent la présence d'une sur-structure périodique. L'observation d'un tel spectre atteste d'une diffraction cohérente entre les différentes couches et donc d'une croissance en registre des deux sous-couches, avec un très faible désordre d'interface (cf. §B).

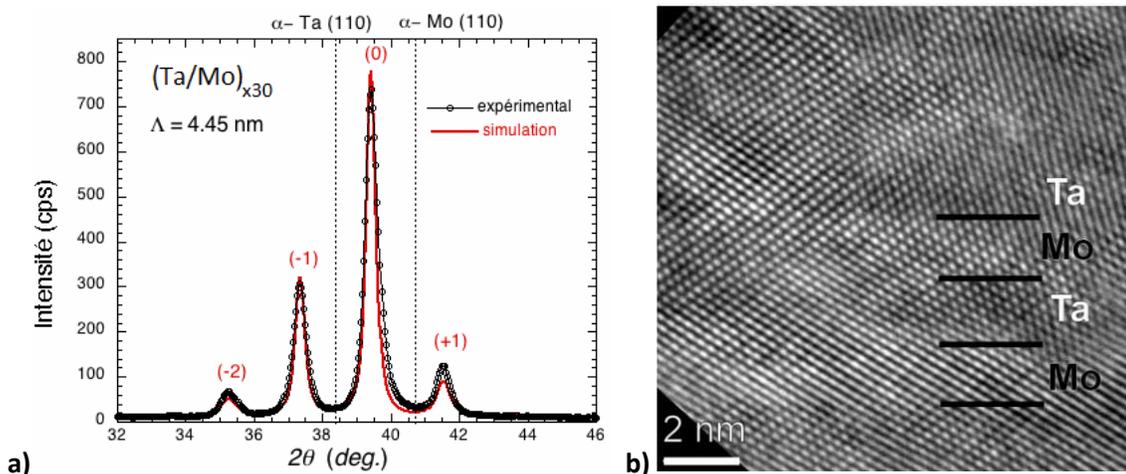


Figure 5.2.7 : a) (Courbe noire) diffractogramme d'une multicouche [Ta(110)/Mo(110)]_{x30} avec une épaisseur de la bicouche $\Lambda = 4,45$ nm. On peut noter l'existence de pics de sur-structure. (Courbe Rouge) simulation du diffractogramme à l'aide du logiciel SupreX® ; b) Micrographie METHR sur une coupe transverse d'une multicouche Ta/c-Mo avec $\Lambda = 4,45$ nm.

La seconde approche consiste en l'**observation par METHR d'une coupe transverse de cette même multicouche** (cf. Fig. 5.2.7b). Celle-ci est orientée de telle sorte que la direction de croissance de l'échantillon [110] est orientée vers le haut. Le contraste de Z permet de révéler l'empilement des deux sous-réseaux Ta (plus sombre) et Mo (plus clair). A noter qu'un effet de moiré dû à la superposition de deux grains dans l'épaisseur vient s'ajouter au contraste de Z. L'épaisseur d'une bicouche mesurée sur la micrographie donne $\Lambda = 4,5 \text{ nm}$, en parfait accord avec l'épaisseur théorique. Une mesure de la distance moyenne entre les plans Ta(110) (i.e. dans la direction de croissance) donne $\langle d_{Ta} \rangle = 2,350 \text{ \AA}$, supérieure d'environ 0,5 % à la valeur théorique ($d_{110}(\text{Ta}) = 2,337 \text{ \AA}$), et en accord avec une contrainte dans le plan en compression qui, par effet de Poisson, entraîne une dilatation hors-plan. Enfin, notons la continuité des plans à l'interface, traduisant une croissance pseudomorphe hétéroépitaxiale.

5.2.3 Etude comparative de la variation de la contrainte de surface

Nous avons tenté de déterminer les variations de contrainte de surface du Ta selon ses deux variétés allotropiques, α et β . Or, à 25 °C, il est expérimentalement impossible de faire croître chacune des phases sur un même substrat. Par contre, il est possible de mesurer comparativement la variation de contrainte de surface lors du dépôt d'une couche d' a -Si sur une couche de Ta- β ou Ta- α . Le Si ayant une faible énergie de surface ($\sim 1 \text{ N.m}^{-1}$) relativement au Ta- α ⁶⁰, une variation $\Delta f = f_{Si} - f_{Ta} + f_{Si/Ta}$ ⁶¹ < 0 est attendue, se traduisant par une évolution de la force en compression.

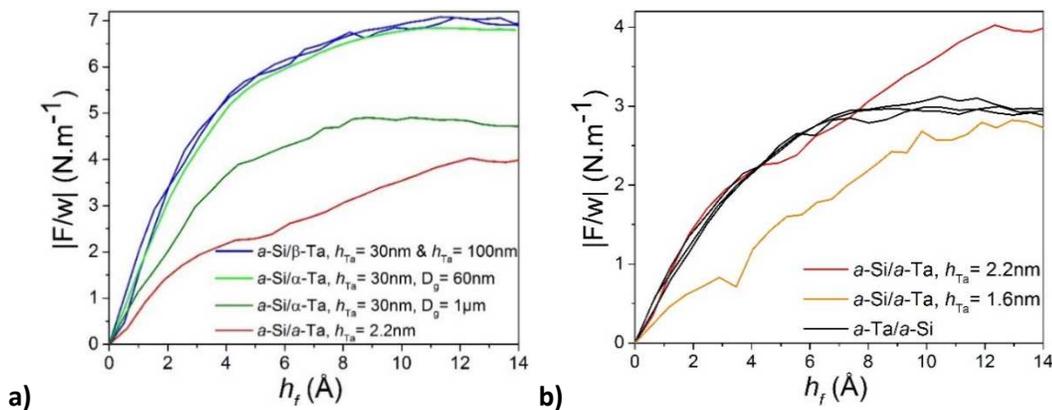


Figure 5.2.8 : Evolution de la valeur absolue de la contrainte de surface en fonction de l'épaisseur déposée : **a)** Lors d'un dépôt de a -Si sur des films de Ta amorphe, Ta- β et Ta- α de taille de grains variable ; **b)** Lors des tous premiers stades de croissance de a -Si sur une couche de Ta amorphe d'épaisseur variable ou de Ta amorphe sur une couche de a -Si de 9 nm d'épaisseur (courbes noires).

Sur la figure 5.2.8a, nous pouvons voir la variation de la valeur absolue de la contrainte de surface lors des tous premiers stades de croissance d' a -Si sur des films de Ta amorphe⁶² (a -Ta), β ou α .

- les courbes bleues montrent la reproductibilité de l'amplitude du saut de la contrainte de surface lors d'un dépôt de a -Si sur un film de Ta- β quelle que soit l'épaisseur du film, à taille de grain fixée⁶³. Naturellement, l'amplitude (7 N.m^{-1}) est supérieure à celle obtenue lors d'un dépôt de a -Si sur a -Ta (courbe rouge), l'énergie de surface du film de Ta- β étant a priori plus élevée que sa contrepartie amorphe. A noter que des sauts de force identiques en valeur absolue sont observés pour les

⁶⁰ Aucune valeur de l'énergie de surface du Ta- β n'existe, à notre connaissance, dans la littérature.

⁶¹ $f_{Si/Ta}$ correspond à la variation de contrainte de surface induite par l'énergie de déformation élastique liée à l'accord entre les deux réseaux cristallins. Ce paramètre n'est différent de 0 que pour des interfaces cristallines.

⁶² Pour $h_f < 2,2 \text{ nm}$, le Ta croît en phase amorphe.

⁶³ Entre 30 et 100 nm, la taille de grains n'évolue pas pour des films de si faible mobilité atomique

interfaces α -Si/ α -Ta (cf. Fig.5.2.8a) et α -Ta/ α -Si (cf. Fig.5.2.8b), avec une valeur $\Delta f \sim 4 \text{ N.m}^{-1}$. Ceci suggère que $f_{\text{Si/Ta}} \sim 0$, ce qui semble logique pour un empilement de couches amorphes ;

- de façon surprenante, l'amplitude du saut de la contrainte de surface lors d'un dépôt d' α -Si sur un film de Ta- α (courbe verte claire) est identique à celle obtenue lors d'un dépôt sur un film de Ta- β . Pourtant, la plus grande densité surfacique (+ 17 %) des plans (002) Ta- β par rapport à celle des plans (110) Ta- α laisserait *a priori* supposer que $\gamma_{\text{Ta-}\beta} < \gamma_{\text{Ta-}\alpha}$ d'après un simple modèle de liaisons coupées ; on s'attendrait ainsi à observer une variation de Δf inférieure à 7 N.m^{-1} .

Pour comprendre ce résultat étonnant, nous avons déposé un film de α -Si sur un film de Ta- α dont la microstructure a été volontairement pilotée pour obtenir une taille des grains de l'ordre de $1 \mu\text{m}$ contre environ 60 nm sur c -Mo(110). Cette stratégie expérimentale, indispensable aux expériences du chapitre 6 sera décrite section 6.1.1. Dans ce cas, l'amplitude du saut décroît à $\sim 5 \text{ N.m}^{-1}$ (courbe verte foncée), et suggère qu'il faille tenir compte de la contribution des joints de grains lorsqu'on compare des variations de contrainte de surface d'un film à l'autre, toute chose égale par ailleurs. Abermann et Cammarata [Abermann, 1979 ; Cammarata, 2000] ont montré que l'énergie de surface d'un joint de grain était supérieure à celle des grains eux-mêmes, plus denses. Ainsi, pour la phase Ta- β constituée de grains nanométriques ($5 - 10 \text{ nm}$) la plus forte densité de joints de grains expliquerait un saut de force plus élevé qui est alors fortuitement similaire à celui sur Ta- α . En revanche, à taille de grain identique, on aurait $f_{\text{Ta-}\alpha} > f_{\text{Ta-}\beta}$, et donc $\gamma_{\text{Ta-}\alpha} > \gamma_{\text{Ta-}\beta}$.

5.2.4 Effets d'une incorporation d'oxygène en cours de croissance

Certaines études [Baker, 1972 ; Westwood, 1973 ; Sato, 1982 ; Navid, 2012] ont mis en avant le rôle de l'O sur la nucléation préférentielle et la stabilisation de la phase métastable Ta- β lors de la croissance de films minces de Ta. Les résultats précédents ont montré que dans nos conditions standard de dépôt la présence d'O était marginale, typiquement inférieure à 1 % d'après les analyses RBS, excluant *a priori* tout rôle majeur de l'oxygène sur la nucléation préférentielle de la phase Ta- β . Nous avons souhaité regarder de plus près l'influence de la présence d'O sur la nucléation de films de Ta. A cette fin, nous avons introduit volontairement de l'O dans le bâti de dépôt, soit préalablement ou au cours d'un dépôt de Ta sur une sous-couche de c -Mo(110) (cf. Fig. 5.2.9)⁶⁴.

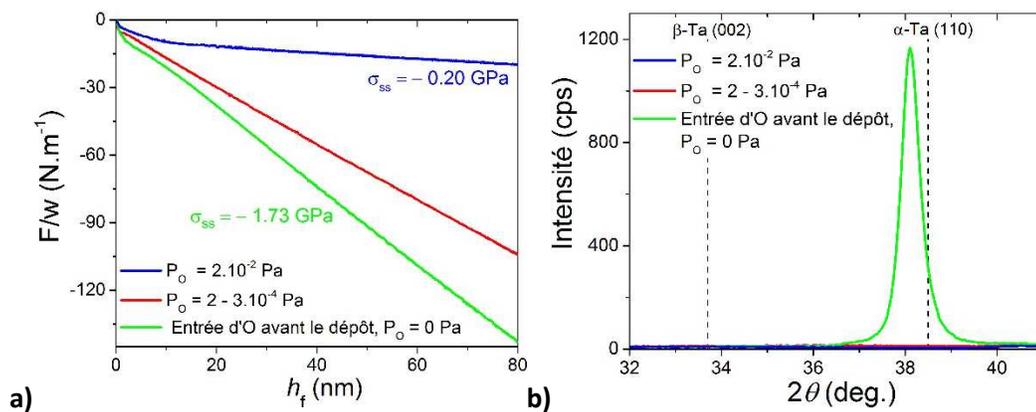


Figure 5.2.9 : a) Evolution de la force par unité de longueur en fonction de l'épaisseur déposée lors de la croissance de films minces de Ta avec incorporation d'O avant (courbe verte) ou pendant le dépôt (courbes rouges et bleues) de films de Ta ; b) Diffractogrammes correspondants.

⁶⁴ La quantité exacte d'O introduite dans le film aurait pu être vérifiée par des analyses RBS en diffusion résonnante, mais celles-ci n'étant pas faites au laboratoire et les échantillons devant être épais et faits pour cela elles n'ont pas été faites. De plus, notre étude est ici seulement qualitative pour prouver l'absence de rôle de l'O, et non quantitative.

Sans apport d'O, nous avons montré que c'est la phase Ta- α qui est stabilisée. Sur les figures 5.2.9a-b, présentant l'évolution de la force intrinsèque en fonction de l'épaisseur et les diffractogrammes obtenus sur ces films, nous pouvons voir (courbe verte) qu'une entrée d'O après le dépôt de la sous-couche de Mo n'entraîne aucun changement sur la nature de la phase formée ou l'état de contrainte du film. En revanche, lors de dépôts de Ta sous une pression partielle d'O, aucun pic de diffraction n'a pu être détecté, suggérant que les films obtenus sont très mal cristallisés voire amorphe. A noter que la plus faible pression partielle accessible dans l'enceinte est de $2 - 3 \cdot 10^{-4}$ Pa. Pour cette valeur, la contrainte de croissance en régime stationnaire reste relativement élevée, de l'ordre de $-1,2$ GPa. Pour une pression partielle d'O supérieure ($2 \cdot 10^{-2}$ Pa), l'amplitude de la contrainte de croissance s'écroule pour tendre vers une valeur de $-0,2$ GPa. Le piégeage de l'O dans les joints de grains pourrait expliquer la détérioration de la cristallinité du film, puis au-delà d'une certaine teneur conduire à l'amorphisation de ce dernier. Dans tous les cas, aucune croissance de la phase métastable Ta- β n'a pu être observée, ce qui discrédite le rôle éventuel de l'O sur la stabilisation de cette dernière.

5.3 Création de défauts et stabilité des phases : une étude comparative des phases Ta- α et Ta- β

5.3.1 Influence de l'énergie déposée en cours de croissance

Les études précédentes ont montré que le Ta croît suivant sa phase métastable Ta- β sur substrats neutres et selon sa phase stable Ta- α sur une sous-couche de Mo cristalline. Le rôle de l'O sur la nucléation préférentielle de la phase Ta- β ayant été écarté, le rôle de l'énergie déposée proposé dans la littérature reste à vérifier. Pour cela, nous avons fait varier la pression de travail de 0,16 à 0,75 Pa et la tension de polarisation du substrat de 0 à -180 V, que ce soit pour des dépôts de Ta sur une sous-couche de α -Si ou c -Mo(110). Ainsi, les énergies moyennes déposées par atome de Ta sont contrôlées dans une gamme allant de 25 à 83 eV/at environ (cf. Tab. 5.3.1). La figure 5.3.1 présente les variations de la force par unité de longueur en fonction de l'épaisseur déposée lors de la croissance de films de Ta sur α -Si (cf. Fig. 5.3.1a) ou c -Mo(110) (cf. Fig. 5.3.1c), les diffractogrammes correspondants étant reportés figures 5.3.1b et 5.3.1d, respectivement.

Pour les films déposés sur une sous-couche de Si amorphe :

- la contrainte de croissance en régime stationnaire bascule en compression lorsque l'énergie déposée augmente, passant de $+3,16$ GPa pour $\langle E_{dep} \rangle = 25$ eV/at à $-2,62$ GPa pour $\langle E_{dep} \rangle = 83$ eV/at ;
- quelle que soit l'énergie moyenne déposée par atome, les films obtenus restent de structure **Ta- β** ;
- le décalage angulaire des pics de diffraction par rapport à la position théorique du pic Ta- β (002) est tout à fait corrélé à l'état de contrainte des films ;
- le film en tension (correspondant à $\langle E_{dep} \rangle = 25$ eV/at) diffracte assez mal. Des mesures par XRR ont montré que celui-ci avait une densité de 5 % plus faible que la densité théorique du Ta, indiquant la présence de nanovides et une croissance fortement colonnaire.

Pour les films déposés sur une sous-couche de Mo cristallin :

- la contrainte de croissance en régime stationnaire devient de plus en plus compressive lorsque l'énergie déposée augmente jusqu'à 64 eV/at, passant de $+1,70$ GPa pour $\langle E_{dep} \rangle = 25$ eV/at à $-1,80$ GPa pour $\langle E_{dep} \rangle = 64$ eV/at. Puis, pour une valeur supérieure de l'énergie déposée (< 83 eV/at), la contrainte en régime stationnaire se relaxe pour atteindre $-1,2$ GPa ;

- quelle que soit l'énergie moyenne déposée par atome, tous les films obtenus sont de structure **Ta- α** , avec une croissance épitaxiale conservée pour tous les échantillons ;
- là encore, le décalage angulaire des pics de diffraction par rapport à la position théorique du pic Ta- α (110) est tout à fait corrélé à l'état de contrainte du film, sauf pour les films ayant une contrainte de croissance en tension. Pour ces derniers, une oxydation du film post-dépôt lors de la mise à l'air a contrebalancé la contrainte de croissance en tension, comme cela avait déjà été observé par Fillon *et al.* dans le cas de films de Mo [Fillon, 2010a] ;
- d'aucuns peuvent s'étonner que malgré le module biaxial plus élevé du Ta- α (*cf.* §D), l'amplitude de la contrainte de croissance soit plus faible. Il semblerait que la phase Ta- β soit plus déformée pour les fortes ou faibles énergies déposées que la phase Ta- α .

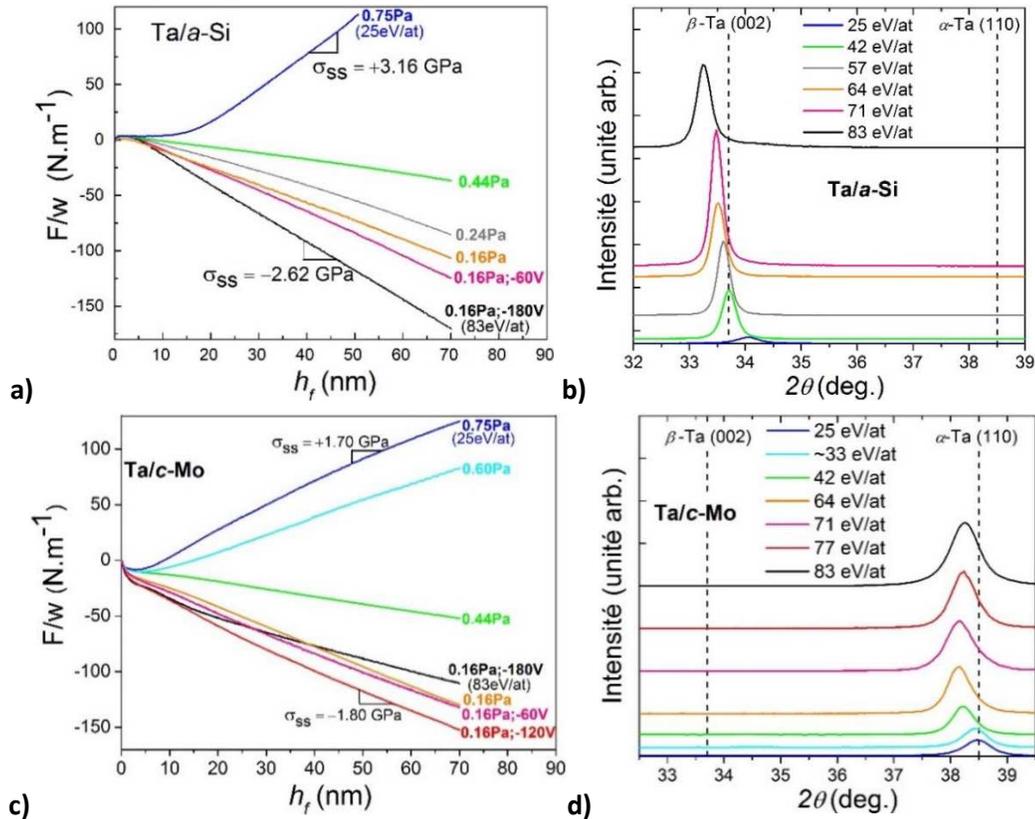


Figure 5.3.1 : Evolution de la force par unité de longueur en fonction de l'épaisseur déposée lors de la croissance de films minces de Ta pour différentes énergies déposées allant de 25 à 83 eV/at : **a)** Sur α -Si ; **b)** Diffractogrammes correspondants ; **c)** Sur c -Mo(110) ; **d)** Diffractogrammes correspondants.

P_{Ar} (Pa)	E_{Ta} (eV)	E_{Ar} (eV)	α (%)	$\langle E_{dep}(Ta) \rangle$ (eV)	P_{Ar} (Pa)	$\langle E_{dep}(Ta) \rangle$ (eV)	V_s (V)	n_i	$\langle E_{dep} \rangle$ (eV)
0,12	31,1	52,9	70	68,1	0,16	63,656	0	0	63,7
0,16	30,2	49,2	68	63,7	0,16	63,656	60	0,10	70,7
0,24	27,1	45,1	66	56,7	0,16	63,656	120	0,10	76,7
0,44	20,2	37,5	58	42,0	0,16	63,656	180	0,10	82,7
0,75	12,3	25,9	49	25,0					

Tableau 5.3.1 : Tableau de correspondance entre les énergies moyennes totales déposées par atome de Ta, $\langle E_{dep} \rangle$, et les paramètres de dépôt : pression (P_{Ar}), tension de polarisation (V_s). Le paramètre α représente la proportion d'espèces rétrodiffusées calculée à l'aide du logiciel SRIM et n_i le rapport ions/atomes. E_{Ta} et E_{Ar} correspondent aux énergies moyennes des atomes de Ta et d'Ar arrivant à la surface du substrat, respectivement. $\langle E_{dep}(Ta) \rangle$ correspond à l'énergie moyenne déposée par atome de tantale sans considérer le bombardement des ions.

Nous voyons ici que sur toute la gamme en énergies déposées accessible dans notre bâti de dépôt « PUMA », l'énergie déposée n'a joué aucun rôle sur la nucléation préférentielle de phase. Ces résultats sont en contradiction avec la majeure partie des résultats proposés dans la littérature et dont aucun paramètre

pertinent ne pouvait être extrait [Catania, 1993 ; Ino, 1997 ; Ren, 2008 ; Navid, 2011, 2012]. Néanmoins, notons que dans notre enceinte, quelles que soient les conditions de dépôts que nous ayons utilisées, la température du substrat ne s'élève jamais de plus de 5 – 10°C. La géométrie des différents bâtis de dépôt (distance cible-substrat) utilisés dans la littérature ne permet pas un tel contrôle de la température. Nous reviendrons sur cet aspect à la fin de la section 5.4.1.

Il est intéressant de remarquer que les deux phases ont une réponse différente à l'énergie déposée. Les évolutions de contrainte en fonction de $\langle E_{dep} \rangle$ sont reportées figure 5.3.2a. Parallèlement, nous présentons figure 5.3.2b l'évolution des microdéformations⁶⁵, calculées par la méthode de Williamson et Hall (cf. §B.1). Rappelons que le paramètre $\langle E_{dep} \rangle$, calculé tel que décrit section 1.1.2b, a été choisi pour discuter des résultats même si celui-ci ne rend pas spécifiquement compte de l'importance de la queue de la distribution en énergie des espèces incidentes : en effet, les particules ayant une forte énergie typiquement supérieure à l'énergie seuil de déplacement des atomes de Ta- α (80 eV), peuvent à elles seules, même si leur fraction est faible, contribuer à l'essentiel des défauts créés durant la croissance.

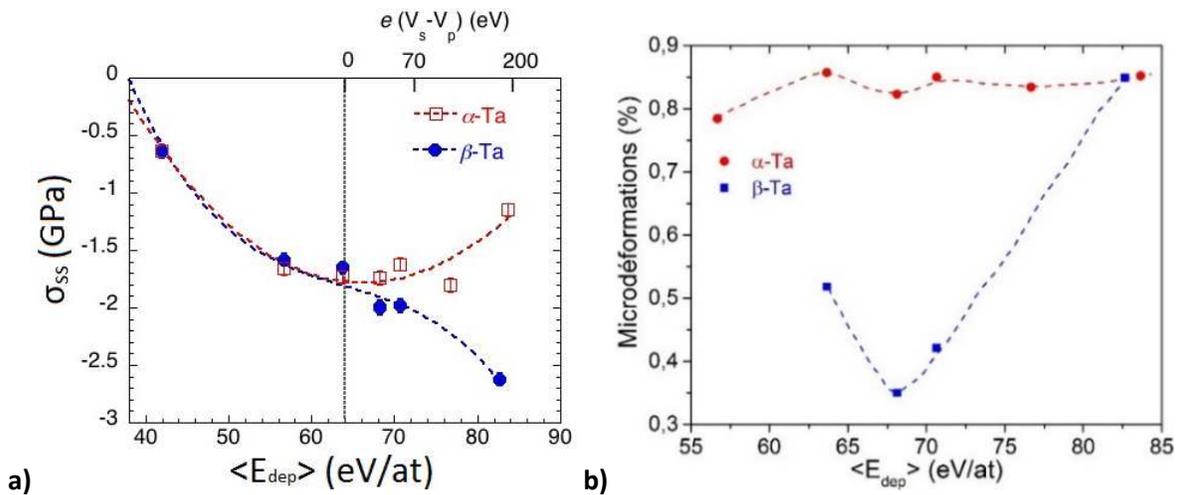


Figure 5.3.2 : **a)** Evolution de la contrainte de croissance en régime stationnaire en fonction de $\langle E_{dep} \rangle$ pour les phases Ta- α et Ta- β . La ligne verticale correspond à une tension de polarisation nulle ; **b)** Evolution des microdéformations en fonction de $\langle E_{dep} \rangle$.

On constate d'après la figure 5.3.2a qu'en l'absence de tension de polarisation (*i.e.* pour des valeurs de $\langle E_{dep} \rangle < 65$ eV/at), l'évolution de la contrainte en régime stationnaire est sensiblement identique pour les deux phases. En outre, lors de l'application d'une tension de polarisation nous avons :

- **dans le cas de la phase Ta- β** , la contrainte continue à évoluer en compression, sans transition brutale, en accord avec la description des diagrammes de Thornton [Thornton, 1986] (cf. §1.1.2e). Cette augmentation est corrélée à une forte augmentation (de 0,35 à 0,85 %) des microdéformations (cf. Fig. 5.3.2b) suggérant une incorporation de défauts de type interstitiels au cœur même des grains ;
- **dans le cas de la phase Ta- α** , l'application d'une tension de polarisation a pour effet de relaxer une partie de la contrainte de croissance en régime stationnaire, alors que dans le même temps, le niveau de microdéformation reste quasi-constant et élevé (~ 0,8 %).

A noter que la phase Ta- β , phase métastable, est très résistante à l'incorporation de défauts engendrée par des conditions de dépôt très énergétiques. La question se pose alors si un apport d'énergie plus localisé, par exemple au sein de cascades de déplacement, obtenues au cours d'une irradiation post-

⁶⁵ Uniquement dans la gamme d'énergie pour laquelle les films obtenus sont en compression (l'analyse pour des films en tension étant trop incertaine en raison de leur oxydation post-dépôt).

dépôt aux ions de moyenne énergie, nous permettrait d'atteindre la taille critique de formation de germes de phase Ta- α et donc d'engendrer une transition structurale de la phase Ta- β vers la phase d'équilibre Ta- α .

5.3.2 Impact d'une irradiation aux ions Kr²⁺ de moyenne énergie post-dépôt

Quatre échantillons représentatifs ont été choisis pour étudier l'influence d'une irradiation aux ions Kr²⁺ de moyenne énergie (360 keV) sur une possible transition de phase ainsi que sur la création de défauts. Les deux films de Ta- β /a-Si et les deux films de Ta- α /c-Mo correspondent aux paramètres de dépôt $P_{Ar} = 0,16$ Pa, avec $V_s = 0$ V et $V_s = -190$ V. L'épaisseur des quatre films est de l'ordre de 100 nm. Le choix d'ions Kr d'énergie 360 keV pour l'irradiation est justifié par un parcours des ions (calculé à l'aide du logiciel SRIM) optimisé afin de ne pas endommager le substrat de Si et de créer l'essentiel des endommagements au sein de la couche de Ta. Les doses d'irradiation appliquées sont de 0,165, 0,65 et 2,1 dpa pour les quatre échantillons.

Les figures 5.3.3a et 5.3.3b présentent les diffractogrammes obtenus pour les trois doses d'irradiation appliquées ainsi que pour les échantillons non irradiés. Il s'avère que l'irradiation post-dépôt ne permet pas non plus d'obtenir une transition de phase Ta- $\beta \rightarrow$ Ta- α , que ce soit pour des échantillons déposés à faible ou à forte énergie. Ceci indique clairement le rôle décisif de l'étape de nucléation sur la nucléation préférentielle de phase et la forte barrière d'énergie à franchir pour la transition de phase. On constate cependant, après irradiation, un décalage des pics de diffraction vers leur position théorique, ce qui indique une relaxation des contraintes sous irradiation, que ce soit pour les films de Ta- β ou Ta- α .

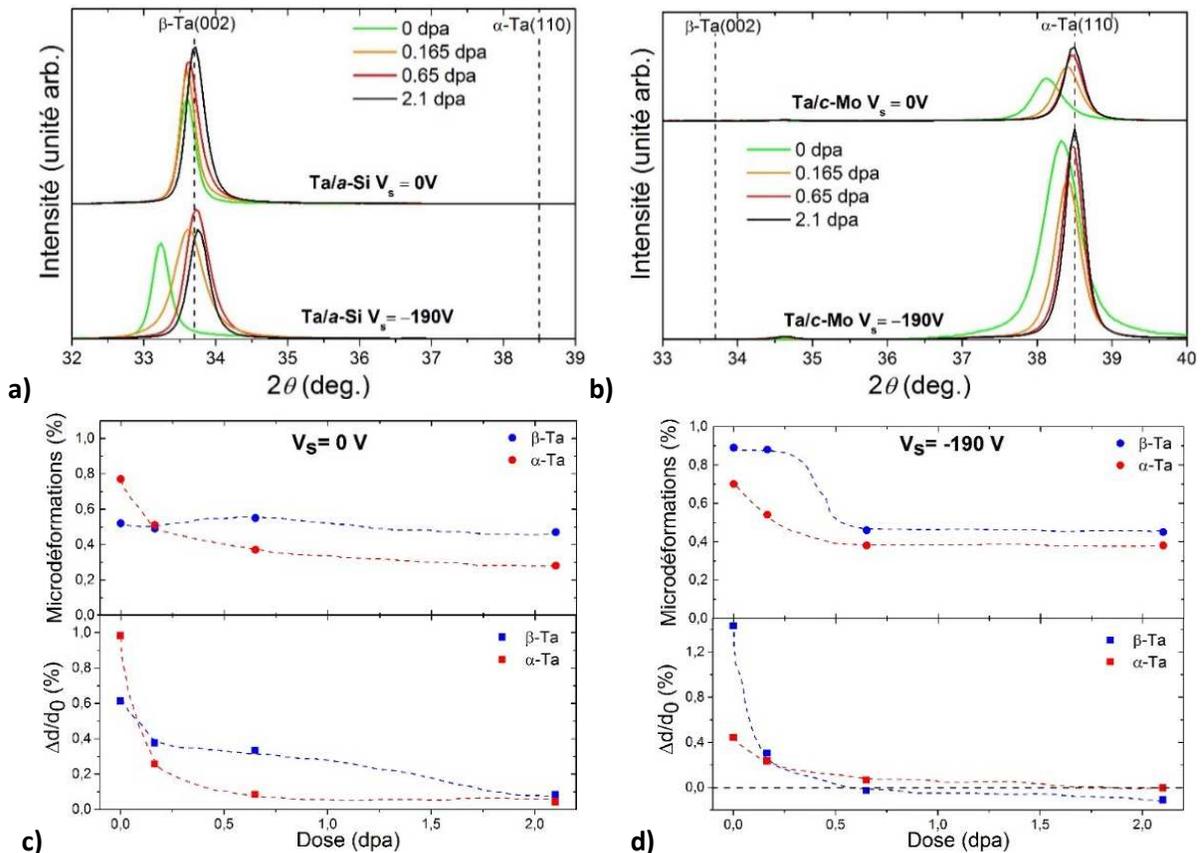


Figure 5.3.3 : Diffractogrammes obtenus sur des films de : a) Ta- β ; b) Ta- α , déposés à $V_s = 0$ V et $V_s = -190$ V, puis irradiés par des ions Kr²⁺ à 360 keV à des doses de 0,165, 0,65, 2,1 dpa ; évolution des microdéformations et de la variation relative de distance inter planaire dans la direction de croissance pour des films de Ta- β et de Ta- α déposés à : c) $V_s = 0$ V ; d) $V_s = -190$ V.

Une étude plus détaillée des microdéformations et de la variation de la distance inter-planaire⁶⁶ dans la direction de croissance avec la dose d'irradiation montre :

- Pour des films déposés **sans tension de polarisation** :
 - dans le cas d'un film de **Ta- α** , les microdéformations décroissent fortement avec la dose d'irradiation passant de 0,8 % à 0,3 % avec dans le même temps une diminution rapide dès la première dose d'irradiation de la distance inter-planaire. Ces résultats indiquent la présence de défauts de types interstitiels **très instables** qui s'éliminent très rapidement permettant de relaxer la contrainte de compression ;
 - dans le cas d'un film de **Ta- β** , à l'état initial (*i.e.* avant irradiation), les microdéformations sont plus faibles que dans le cas de la phase α (0,5 %) et l'irradiation n'implique aucune évolution significative de celles-ci. En revanche, la dilatation de la distance inter-planaire, plutôt faible à l'état initial (0,6 %) nécessite la plus forte dose d'irradiation (2,1 dpa) pour évoluer significativement. Ici, nous ne mettons pas en évidence la présence de défauts de type interstitiels mais simplement une relaxation des contraintes à l'intérieur des cascades de collisions.
- Pour des films déposés **avec une tension de polarisation de – 190 V** :
 - dans le cas d'un film de **Ta- α** , la contrainte initiale est plus faible, avec des microdéformations légèrement moins importantes que pour le film déposé sans tension de polarisation et une distance inter-planaire dans la direction de croissance bien moins expansée (0,4 % contre 1 %). L'irradiation permet d'éliminer une partie des microdéformations, jusqu'à 0,4 % alors qu'une relaxation totale de la distance inter-planaire est obtenue pour une dose de 2,1 dpa. Ici, nous pouvons dire que la tension de polarisation appliquée en cours de dépôt a déjà eu pour effet de relaxer une partie des défauts de type interstitiels. A noter que cette relaxation ne peut pas être due à une augmentation de la température du substrat sous bombardement, celle-ci ne variant pas de plus de 5 – 10°C, son origine semble plutôt provenir d'une relaxation des défauts au sein même des cascades de collisions créés lors de l'impact des particules incidentes énergétiques en cours de dépôt. Encore une fois, aucun changement de phase n'est détecté, la **phase Ta- α est donc très stable et très tolérante à l'irradiation aux ions lourds (Kr^{2+}) de moyenne énergie**;
 - dans le cas d'un film de **Ta- β** , à l'état initial la contrainte de compression est très élevée (> 3 GPa). La relaxation est ici très différente de celle observée pour le film déposé sans tension de polarisation, avec une diminution brutale des distances inter-planaires, atteignant la valeur d'équilibre du matériau massif dès 0,165 dpa, les microdéformations n'évoluant quasiment pas durant ce stade avant de décroître à plus forte dose d'irradiation. Ceci nous amène à proposer l'existence de deux champs de contrainte en compression de nature différente suivant l'énergie déposée. Notons que la présence de défauts de type interstitiels est confirmée par l'asymétrie du pic de diffraction Ta- β (002) (*cf.* courbe verte, $V_s = -190$ V, Fig. 5.3.3a) présentant un élargissement du côté des grands angles. Ici, l'ajout d'une tension de polarisation en cours de dépôt a entraîné la **création de défauts de type interstitiels**.

Dans le cas des films de Ta- α , nous avons complété les analyses précédentes par une étude complète de l'état de déformation-contrainte par DRX en utilisant la méthode des $\sin^2(\Psi)$. Les résultats sont présentés figure 5.3.4 pour un film déposé à 0,16 Pa avec $V_s = 0$. Sur cette figure, nous pouvons retrouver la contrainte

⁶⁶ Qui reflète en quelque sorte l'évolution des contraintes, une analyse complète par la méthode des $\sin^2(\Psi)$ s'étant avérée infructueuse pour la phase Ta- β à cause de la complexité de sa maille quadratique.

de croissance en régime stationnaire en compression pour le film non irradié (courbe verte). L'ajustement des données suivant une régression linéaire à l'aide du logiciel Mathematica®, dans l'approximation de contraintes équi-biaxiales, permet d'obtenir une contrainte de $-2,2 \pm 0,2$ GPa et un paramètre de maille libre de contrainte $a_0 = 3,3148 \pm 0,003$ Å. La contrainte de compression calculée est légèrement plus élevée que celle obtenue par MOSS ($\sigma_{ss} = -1,7$ GPa) et le paramètre de maille a_0 légèrement supérieur (+0,3%) à la valeur du matériau massif. Pour une irradiation à une dose de 0,165 dpa, nous voyons clairement une diminution de la pente de la courbe ainsi qu'un paramètre de maille a_0 très proche de la valeur théorique (intersection des courbes pointillées). La régression linéaire obtenue sur ce film donne une contrainte de $-0,9 \pm 0,15$ GPa et $a_0 = 3,3078 \pm 0,003$ Å. Ces mesures sont en accord avec l'interprétation des mesures de microdéformations et de variation de la distance inter-planaire d_{001} pour le film déposé sans tension de polarisation. A 0,65 dpa, le paramètre de maille libre de contrainte n'évolue quasiment pas ($a_0 = 3,3076 \pm 0,003$ Å) alors que la contrainte de compression continue de diminuer ($-0,3 \pm 0,2$ GPa).

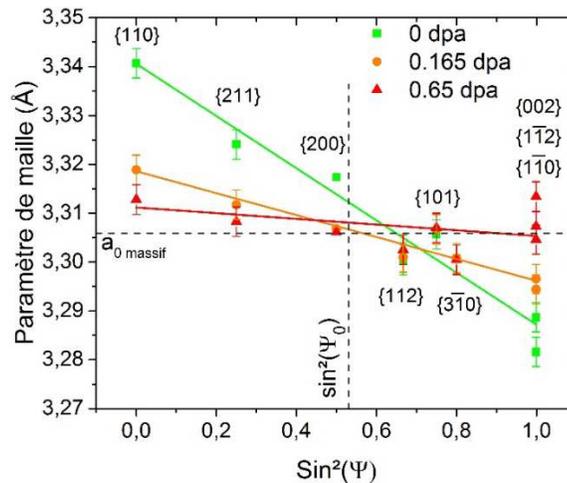


Figure 5.3.4 : Mesures du paramètre de maille en fonction du $\sin^2(\Psi)$ pour un échantillon de Ta- α déposé sur c-Mo non irradié (courbe verte), irradié à 0,165 dpa (courbe orange) et à 0,65 dpa (courbe rouge).

5.3.3 Conclusions sur la nucléation-croissance et la stabilité du Ta- β

La formation initiale d'une **phase amorphe** lors des premiers stades de croissance d'un film de Ta sur un substrat d' α -Si jusqu'à une épaisseur d'environ 2,2 nm a été mise en évidence. La transition vers la phase cristalline ne s'accompagne d'aucune manifestation abrupte sur les courbes de force, ce qui traduit bien l'absence de recristallisation, vérifiée lors d'une étude par MET sur une coupe transverse et qui plaide en faveur d'une cristallisation sans changement significatif de volume des films de Ta. Il est assez plausible que les volumes spécifiques des deux phases, amorphe et Ta- β soient assez proches, une variation relative de + 2 % existant déjà entre la phase Ta- β et la phase d'équilibre Ta- α (cf. §D). La stabilisation de cette couche amorphe pourrait s'expliquer par une minimisation de l'énergie d'interface. Les observations en MET ainsi que l'analyse de la variation de la contrainte de surface plaident aussi en faveur d'un mélange d'interface qui résulterait de la ségrégation dynamique des atomes de Si à l'interface Ta/Si avec l'énergie au début du dépôt.

L'apparition d'une contrainte de croissance en régime stationnaire d'amplitude et de signe fonction des conditions de dépôt est tout à fait caractéristique de la croissance d'un film en phase cristalline et en est une signature. La phase cristalline Ta- β étant métastable, on aurait pu s'attendre, au-delà d'une épaisseur critique, à un basculement vers la phase Ta- α , ce qui n'est pas observé du moins aux plus fortes épaisseurs de films réalisées au cours de cette étude, soit 500 nm. Les analyses chimiques par RBS semblent évacuer une possible contribution des impuretés (O) sur la nucléation préférentielle de la phase Ta- β .

L'énergie cinétique et les quantités de mouvement transférées par les différentes particules lors de dépôts énergétiques par le biais de collisions binaires aux atomes de la surface et de la sous-surface n'influencent pas la formation préférentielle d'une phase donnée, ni ne la déstabilisent, et ce, malgré la large plage d'énergie déposée explorée. En conséquence, la mobilité atomique de surface ainsi que la densification du film par un processus d'« atomic peening » ne sont pas suffisantes pour obtenir la nucléation-croissance du Ta dans sa phase d'équilibre. Les transferts d'énergie par une irradiation post-dépôt d'un film de Ta- β avec des ions lourds, transferts communiqués localement et d'une manière quasi-instantanée au sein de cascades denses, provoquent des réarrangements atomiques à l'origine d'une relaxation des contraintes. Ils ne permettent cependant toujours pas de franchir la barrière d'énergie requise pour former des germes de Ta- α stables. **La nucléation préférentielle** et la **stabilité** surprenante de la **phase métastable Ta- β** feront donc l'objet d'une **description thermodynamique** dans la prochaine section.

Une des pistes envisagée pour expliquer la différence entre nos résultats et ceux de la littérature serait le rôle joué par un échauffement incontrôlé du substrat en cours de dépôt. Nous présenterons donc l'influence de la température, prédite par la description thermodynamique, sur **la nucléation préférentielle de phase**. Prédications qui seront enfin vérifiées expérimentalement lors de la croissance de films minces de Ta sur substrats neutres à différentes températures.

5.4 Origine de la nucléation préférentielle de la phase métastable β

5.4.1 Description thermodynamique du processus de nucléation

Pour répondre à l'interrogation concernant la nucléation préférentielle de la phase métastable Ta- β sur substrats neutres à 25 °C, il convient d'examiner les conditions particulières conduisant à la nucléation-croissance de chacune des deux phases cristallines du Ta sur une couche de Ta amorphe. Nous allons adopter pour cette discussion une géométrie spécifique : celle de germes **de forme hémisphérique**⁶⁷ (cf. Fig. 5.4.1).

Nous notons $\Delta\gamma_{a-c}^{int}$ la différence entre les énergies d'interface des phases a -Ta et c -Ta, tandis que $\Delta\gamma_{a-c}^{surf}$ désigne la différence entre leurs énergies de surface, les symboles a et c se référant respectivement à la phase amorphe et cristalline (α ou β).

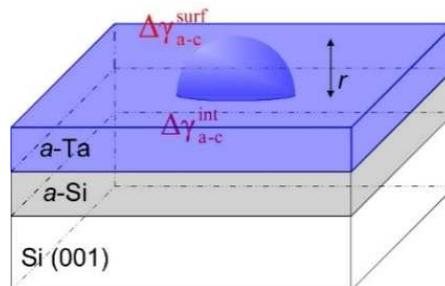


Figure 5.4.1 : Représentation schématique d'un germe hémisphérique de Ta cristallin à la surface du Ta amorphe.

La variation d'enthalpie libre liée à la formation d'un germe cristallin hémisphérique de rayon r relativement à celle d'un amas amorphe de même volume s'écrit :

⁶⁷ La croissance 2D du Ta est plutôt en faveur de l'utilisation d'un germe hémicylindrique. Néanmoins, cette géométrie entraîne l'utilisation de deux variables r et h , ce qui complexifie grandement la description tout en impactant que quantitativement les résultats du modèle (*i.e.* pour les températures absolues du domaine de coexistence en température). Le choix a donc été fait de présenter le modèle pour un germe hémisphérique.

$$\Delta G_{a-c}^{tot} = \Delta g_{a-c}^{Ta} \frac{2}{3} \pi r^3 + \pi r^2 \Delta \gamma_{a-c}^{int} + 2\pi r^2 \Delta \gamma_{a-c}^{surf} \quad (5.4.1)$$

Avec, Δg_{a-c}^{Ta} : **la force motrice de volume**, correspondant à la différence entre les enthalpies libres des phases c-Ta et a-Ta, définies ici par unité de volume. Ce terme est **négatif**.

Les deux derniers termes représentent le coût lié à **la formation de surfaces et d'interfaces** lors de la formation du germe cristallin, ils donnent une **contribution positive à ce bilan**.

La stabilité d'un germe, et par conséquent sa croissance, ne sera possible que si, et seulement si :

$$\frac{\partial(\Delta G_{a-c}^{tot})}{\partial r} < 0 \quad (5.4.2)$$

En annulant cette dérivée, on en déduit le rayon critique r^* :

$$\left[\frac{\partial(\Delta G_{a-c}^{tot})}{\partial r} \right]_{r=r^*} = 0 \Rightarrow r^* = \frac{(2\Delta \gamma_{a-c}^{surf} + \Delta \gamma_{a-c}^{int})}{-\Delta g_{a-c}^{Ta}} \quad (5.4.3)$$

Ainsi que la hauteur de la barrière d'énergie W^* à franchir pour l'obtenir :

$$W^* = \Delta G_{a-c}^{tot}(r = r^*) = \frac{1}{3} \pi \left[\frac{(\Delta \gamma_{a-c}^{int} + 2\Delta \gamma_{a-c}^{surf})^3}{(\Delta g_{a-c}^{Ta})^2} \right] \quad (5.4.4)$$

Plus la valeur de r^* sera grande et plus évidemment la barrière d'énergie le sera (cf. Fig. 5.4.2b). En régime stationnaire, le taux de nucléation, R_{nuc} , définissant le nombre de germes stables formés par unité de temps et de surface s'exprime selon :

$$R_{nuc} \propto e^{\left(\frac{-E_i}{kT}\right)} e^{\left(\frac{-W^*}{kT}\right)} \quad (5.4.5)$$

Où l'on identifie deux facteurs, le premier, d'origine cinétique, caractérise l'aptitude des germes à capturer des atomes, il est caractérisé par une énergie d'activation E_i , que nous supposons faible lors d'une croissance par pulvérisation. Le second facteur, d'origine thermodynamique, fait intervenir la barrière d'énergie W^* et, à température fixée, R_{nuc} décroît d'une manière exponentielle avec cette quantité.

Quantitativement, nous ne disposons de données assez fiables que pour la phase d'équilibre Ta- α . Le terme $\Delta g_{a-c}^{\alpha-Ta} = \frac{\Delta G_{a-c}^{\alpha-Ta}}{V^{\alpha-Ta}}$ peut être calculé pour une température T 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 soient peu différentes (hypothèse généralement acceptable pour les alliages métalliques), $\Delta G_{a-c}^{\alpha-Ta}$ s'exprime :

$$\Delta G_{a-c}^{\alpha-Ta} = -\Delta H_f^{\alpha-Ta} \left(1 - \frac{T}{T_f} \right) \quad (5.4.6)$$

Avec $\Delta H_f^{\alpha-Ta} = 36,56 \text{ kJ.mole}^{-1}$ [De Boer, 1988], $T_f = 3290 \text{ K}$ et $T \sim 300 \text{ K}$, on a $\Delta G_{a-c}^{\alpha-Ta} \sim -33,2 \text{ kJ.mole}^{-1}$ ($-0,344 \text{ eV/at}$). Le volume molaire $V^{\alpha-Ta}$ étant égal à $10,8.10^{-6} \text{ m}^3$, on en déduit $\Delta g_{a-c}^{\alpha-Ta} = -3,07.10^6 \text{ kJ.m}^{-3}$.

Les données thermodynamiques relatives à la phase Ta- β sont évidemment moins bien connues. Nous savons qu'elle se transforme par recuit thermique en la phase d'équilibre bien en dessous de la température de fusion. Des calculs atomistiques (dynamique moléculaire et méthode *ab initio*) effectués par Klaver et Thijsse [Klaver, 2002] indiquent que la différence d'énergie de cohésion entre les deux phases serait de l'ordre de $0,08 \text{ eV.at}^{-1}$ à 0 K . D'autres calculs réalisés par Nnolim *et al.* [Nnolim, 2003] utilisant une méthode DFT dans l'approximation GGA (« generalized gradient approximation ») l'évalue, à 0 K , à $0,162 \text{ eV.at}^{-1}$. A

l'aide de ces deux données, nous estimons des valeurs correspondantes de $\Delta G_{a-c}^{\beta-Ta}$ à 25 °C de $\sim -26,0$ kJ.mole⁻¹ ($-0,27$ eV.at⁻¹) et $\sim -17,3$ kJ.mole⁻¹ ($-0,18$ eV.at⁻¹).

Dans le numérateur de l'expression de W^* , apparaissent les deux termes $\Delta\gamma_{a-c}^{surf}$ et $\Delta\gamma_{a-c}^{int}$. On peut supposer que $\Delta\gamma_{a-c}^{surf} \gg \Delta\gamma_{a-c}^{int}$ puisque cette dernière quantité caractérise l'interface entre le Ta amorphe et le Ta cristallin. Diverses valeurs expérimentales d'énergie de surface ont été reportées dans la littérature pour la phase d'équilibre, elles varient de 2,91 à 3,15 J.m⁻² [Wasserman, 1970 ; Tyson, 1977], et sont en relativement bon accord avec celles déduites de calculs DFT qui sont comprises entre 3,084 et 3,40 J.m⁻² [Vitos, 1998 ; Kádas, 2006]. L'énergie de surface de la phase Ta-β (plans (002)) n'est pas connue, néanmoins en nous référant à un simple modèle de « liaisons coupées », nous pouvons prévoir qu'elle sera abaissée relativement à celle du Ta-α(110) puisque la densité atomique des plans (002) de la phase Ta-β est plus élevée ($\sim 17\%$) que celle relative aux plans denses de la phase Ta-α : $N_S^{\beta-Ta(002)} = 4,9.10^{14}$ at.cm⁻² $>$ $N_S^{\alpha-Ta(110)} = 4,2.10^{14}$ at.cm⁻². L'énergie de cohésion de cette phase étant également plus basse que celle de la phase d'équilibre ($\sim -10\%$ à -20% selon la référence prise), nous pouvons considérer que son énergie de surface sera réduite d'un facteur au moins équivalent, elle se situerait donc à $\sim 2,5$ à $2,8$ J.m⁻². L'énergie de surface de la phase amorphe, γ_{a-Ta}^{surf} , n'est pas précisément connue, elle devrait être légèrement supérieure à celle de la phase liquide, $\gamma_{liq-Ta}^{surf} = 2,15$ J.m⁻² [Martienssen, 2006], donc de l'ordre de 2,2 à 2.3 J.m⁻².

En nous reportant à l'expression de W^* (cf. Eq. 5.4.4), nous pouvons comprendre à l'aide des données précédentes, malgré le manque certain de précision pour la phase Ta-β, que le poids des termes de surface est tout à fait en mesure de renverser l'influence de la force motrice de volume, pourtant favorable à la formation de germes de structure Ta-α. Ainsi, pourrait-on expliquer la germination préférentielle de la phase Ta-β à 25 °C par l'abaissement de la barrière W^* (cf. Fig. 5.4.2b). La dépendance de R_{nuc} en $e^{\left(\frac{-W^*}{kT}\right)}$ jouant évidemment le rôle déterminant.

On peut par ailleurs comprendre que la **transformation** d'un film **Ta-β** en **Ta-α** nécessiterait le franchissement d'une **très forte barrière en énergie** (faible force motrice couplée à une grande différence des énergies de surface entre ces deux phases). Ceci explique **l'absence de transition de phase avec l'épaisseur** et également l'impossibilité d'induire cette transition par une irradiation aux ions lourds.

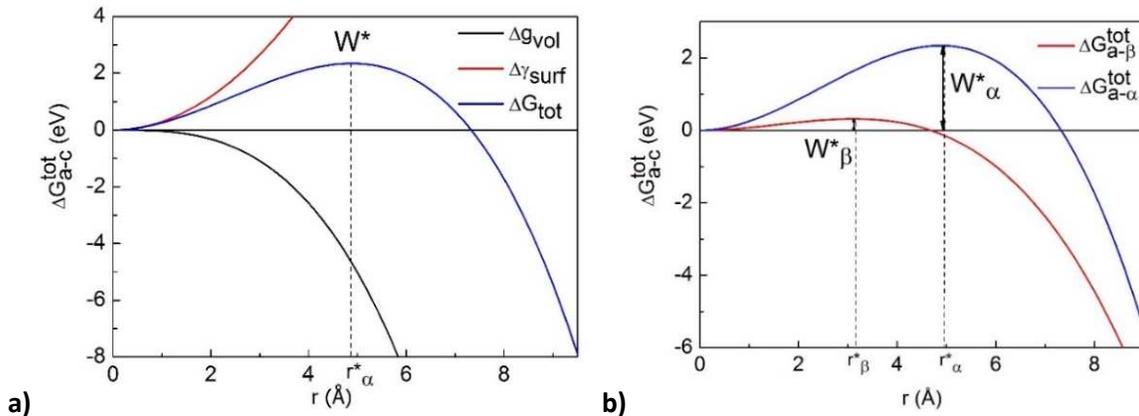


Figure 5.4.2 : a) Influence des différents termes sur la forme de la barrière d'énergie pour la nucléation de germes d-Ta-α ; b) Evolution de la différence d'enthalpie libre entre les phases cristallines α et β et la phase amorphe.

En initiant cette étude sur les mécanismes de croissance d'un film de Ta, nous avons naturellement examiné les résultats de la littérature sur ce sujet, en particulier ceux pour lesquels la croissance des films était réalisée dans des enceintes à haut vide initial, voire ultravide. En variant les paramètres de dépôt

(pression, tension de polarisation, flux d'ions...), chacun des différents groupes [Catania, 1993 ; Ino, 1997 ; Ren, 2008 ; Navid, 2011, 2012] mettait en évidence l'existence d'une étroite fenêtre en pression de travail (Ar) ou en tension de polarisation, permettant la formation de la phase Ta- α . La conclusion avancée était qu'un apport d'énergie aux atomes, lors de leur condensation, était nécessaire à la formation de la phase stable. Mais, néanmoins, au-delà d'un certain seuil, les transferts donneraient lieu à la création de défauts qui déstabiliseraient la phase Ta- α . Il est important de souligner que malgré des tentatives [Catania, 1993 ; Ren, 2008] aucun paramètre (transfert d'énergie cinétique ou de quantité de mouvement par atome) n'a permis d'interpréter de manière convaincante, d'une part l'existence de deux seuils et, d'autre part, de rendre cohérent les divers résultats. Nos résultats sont en total désaccord avec ces différentes conclusions : en effet malgré la très large plage d'énergie déposée explorée nous n'avons jamais pu induire, même partiellement, une germination Ta- α sur un substrat neutre. Par ailleurs, malgré une très forte densité de défauts créés, aucune instabilité de la phase Ta- α /c-Mo n'a pu être détectée.

Face à ces contradictions, nous avons réexaminé attentivement les diverses conditions expérimentales (géométrie du bâti, puissance magnétron, vitesses de dépôt, flux d'ions...) utilisées par les différents groupes. Pour des raisons diverses (distance cible-substrat très faible, vitesse de dépôt très élevée couplée à de forts flux d'assistance ionique...), nous avons émis l'hypothèse que la **température** de surface atteinte par le substrat dans toutes ces expériences, par **rayonnement de la cible** et/ou par **dépôt d'énergie** trop intense, dépassait très largement la température annoncée (25°C). A l'appui de cette hypothèse, nous pouvons noter que le niveau de contrainte en compression induit dans leurs films [Catania, 1993] restait bien en dessous ($\sim -1,8$ GPa) des valeurs que nous avons pu atteindre pour des films de structure Ta- β (-3 GPa).

5.4.2 Description thermodynamique à l'épreuve de la température et vérification expérimentale

Nous avons, à plusieurs reprises, invoqué le rôle de la température du substrat pour expliquer les différences de comportement entre cette étude et les divers travaux antérieurs. Il est alors important d'examiner son influence sur les mécanismes de germination.

- **Remarques préliminaires**

En nous référant à l'expression du taux de nucléation d'une phase cristalline sur une couche amorphe, nous pouvons voir que la température va intervenir par le biais du facteur en $e^{\left(\frac{-E_i}{kT}\right)}$, en favorisant la croissance et donc la stabilité des germes de taille critique. Elle va également influencer très fortement la probabilité de les obtenir *via* le facteur $e^{\left(\frac{-W^*}{kT}\right)}$. Puisque $\Delta g_{\alpha-c}^{Ta}$ décroît jusqu'à s'annuler au point de fusion de la phase cristalline, alors que parallèlement les énergies de surface varient peu avec la température (légère décroissance), on attend une augmentation de W^* avec T . On comprend ainsi que l'influence de la température intervient de manière complexe sur le processus de nucléation-croissance, avec compétition entre les deux effets, ce qui engendre une variation non-monotone de R_{nuc} , avec un **maximum** à T donnée.

Que pouvons-nous prévoir en ce qui concerne la nucléation des phases Ta- β et Ta- α ? Nous pouvons supposer que l'énergie d'activation E_i sera comparable pour les deux phases et par conséquent l'influence du facteur cinétique ne sera pas décisive. En revanche, on attend une diminution de $\Delta g_{\alpha-\beta}^{Ta}$ avec T beaucoup plus rapide (phase métastable dont la température de fusion est virtuellement plus basse) que celle de $\Delta g_{\alpha-\alpha}^{Ta}$, ce qui conduit à une augmentation plus drastique de la barrière W^* pour la phase Ta- β . A partir de

ces considérations, nous pouvons escompter qu'en augmentant la température, le taux de nucléation de la phase Ta- α concurrencera celui de la phase Ta- β , puis le surpassera (cf. Fig. 5.4.3a).

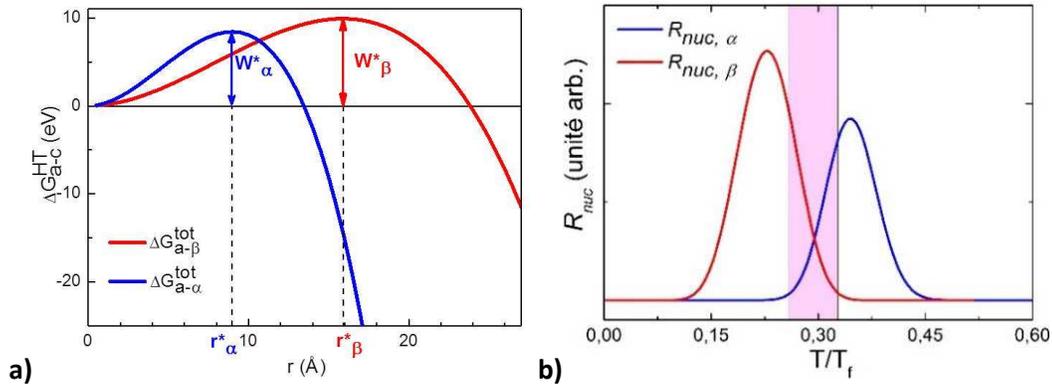


Figure 5.4.3 : a) Evolution de la différence d'enthalpie libre entre les phases cristallines Ta- α et Ta- β et la phase amorphe du Ta à haute température ; b) Evolution du taux de nucléation des phases Ta- α et Ta- β en fonction de la température. Le domaine rose central correspondrait, avec les approximations, à un domaine en température de coexistence de phases.

Malheureusement, la dispersion des valeurs d'énergies proposées dans la littérature ne permet pas une étude quantitative précise de l'effet de la température sur les barrières d'énergies de la figure 5.4.3a. Néanmoins, nous proposons figure 5.4.3b, une mise en évidence semi-quantitative de la variation des taux de nucléation des phases Ta- α et Ta- β en fonction de la température homologue T/T_f . D'après le modèle décrit et les approximations faites, nous devrions être en mesure de mettre en évidence trois domaines de température pour lesquels nous aurions, dans l'ordre des températures croissantes, des films de Ta- β purs, des films biphasés et enfin des films de Ta- α purs.

- **Recuit d'un film de Ta- β**

Avant d'entreprendre cette étude de la croissance en température de films minces de Ta sur substrats neutres, notons que nous sommes parvenus à obtenir une transition de phase Ta- β vers Ta- α lors d'un recuit thermique post-dépôt au-dessus d'une température de 575°C⁶⁸, à l'intérieur du bâti de dépôt. Pour cela, nous avons effectué un recuit avec une température finale fixée à 700°C, la montée en température a pris 150 minutes et le refroidissement final a été observé jusqu'à 325°C. L'évolution de la contrainte au cours de ce cycle est reportée figure 5.4.4.

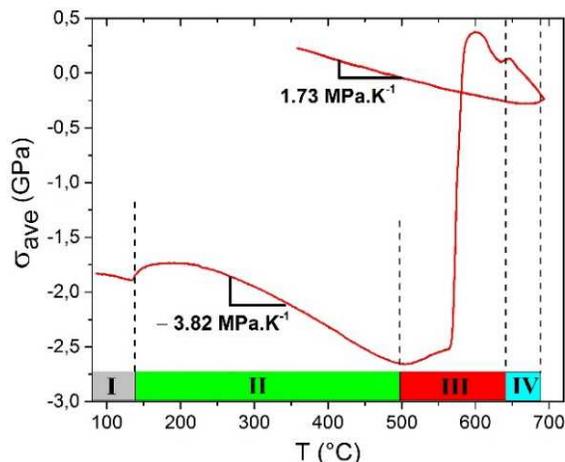


Figure 5.4.4 : Evolution de la contrainte moyenne d'un film de Ta- β déposé sur a -Si en fonction de la température de recuit. Les chiffres de I à IV délimitent les différents stades.

⁶⁸ Les températures données sont corrigées par rapport à la température de consigne (cf. §A).

On constate qu'en dessous de 500°C la contrainte moyenne dans le film évolue en compression, avec une brève évolution en tension au début du **stade II**. Cette tension est attribuée à la désorption d'impuretés de surface pour des températures de l'ordre de 150°C. Ensuite, l'évolution en compression est quasi-linéaire et due à la différence de coefficients de dilatation thermique entre le film de Ta-β et le substrat de Si⁶⁹. En effet, le coefficient de dilatation thermique du film de Ta-β (6.10^{-6} K^{-1} [Knepper, 2007]) est supérieur à celui du substrat de Si ($2,6.10^{-6} \text{ K}^{-1}$), et, les dimensions latérales du film mince étant fixées, il en résulte une évolution en compression du film mince lors du chauffage. Au-delà de 575°C, on observe un violent changement de l'état de contrainte qui bascule en tension (**stade III**). A cause de la faible différence d'énergie libre de volume entre les deux phases du Ta, la force motrice de volume pour la transition de phase est faible et la complétion de la transition prend 30 minutes⁷⁰ pour un film de 116 nm d'épaisseur. Le saut de contrainte en tension d'environ 3 GPa est attribué à la transformation de phase Ta-β → Ta-α, à cause de la contraction du volumique atomique de - 2,1 % (cf. §D). L'évolution compressive observée dans le **stade IV** est liée à la différence de coefficient de dilatation entre le film, cette fois constitué de Ta-α ($6,6.10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et le substrat de Si. Enfin, **après avoir atteint 700°C**, le chauffage est éteint et une évolution linéaire en tension, prévisible, est observée jusqu'à une température de 325°C. Nous pouvons noter que la température de transition de phase (575°C) est similaire à celles trouvées dans la littérature [Feinstein, 1972 ; Clevenger, 1992 ; Knepper, 2006].

- **Croissance d'un film de Ta sur une sous-couche d' α -SiN_x en température**

Pour éviter le phénomène de transition de phase en volume, cette étude a été menée sur une plage de températures allant de 25 à 468°C. Le choix d'une sous-couche barrière de α -SiN_x de 10 nm pour l'étude en température, déposée à 163°C et proche d'une stœchiométrie Si₃N₄, permet de s'affranchir d'une ségrégation possible du Si issu du substrat dans la couche de Ta. Les dépôts à différentes températures ont été effectués pour deux valeurs de tension de polarisation ($V_S = 0$ et $V_S = -190 \text{ V}$) de manière à mettre en évidence un possible impact de l'énergie déposée venant s'ajouter à l'apport d'énergie thermique. Les évolutions de la force par unité de longueur en fonction de l'épaisseur déposée sont reportées figure 5.4.5.

Toutes les courbes de force présentées figures 5.4.5a-b ont une évolution qualitative similaire, typique d'une croissance 2D du Ta sur substrat neutre. Notons simplement que les faibles variations dans les tous premiers stades de croissance peuvent être dues à la désorption de l'azote de la sous-couche aux hautes températures, favorisée par l'impact des espèces énergétiques (Ta, Ar). En revanche, quantitativement, l'évolution de la contrainte de croissance en régime stationnaire n'évolue pas linéairement avec la température (cf. Fig. 5.4.5c). Néanmoins, celle-ci a tendance à se relaxer au fur et à mesure que la température augmente. Cette relaxation de contrainte avec la température est un phénomène couramment observé, l'énergie thermique apportée permettant d'augmenter le volume de recombinaison et d'annihiler des paires de Frenkel de défauts. D'aucuns peuvent aussi remarquer que l'ajout d'une forte tension de polarisation a pour effet principal de décaler les contraintes de croissance en régime stationnaire vers les plus fortes compressions, à cause de l'incorporation de défauts de type interstitiels en excès, pour des températures inférieures à ~ 275°C. Au-dessus de cette température, l'effet de la tension de polarisation sur la contrainte de croissance semble négligeable. L'évolution non monotone de la contrainte de croissance en régime stationnaire observée lorsque la température de dépôt augmente pourrait être la signature d'un

⁶⁹ Nous rappelons la présence d'une couche barrière de α -SiN_x de 9 nm d'épaisseur de manière à éviter toute diffusion du Si dans le film de Ta.

⁷⁰ Ce temps de transition pour un film si fin peut paraître long, il est à rapprocher de la très faible force motrice de volume pour la transition de phase β → α (i.e. énergie de volume des deux phases quasi-similaire).

changement de structure du film. Aucune variation brutale de la contrainte n'étant décelable, des caractérisations *ex-situ* sont nécessaires pour valider cette hypothèse.

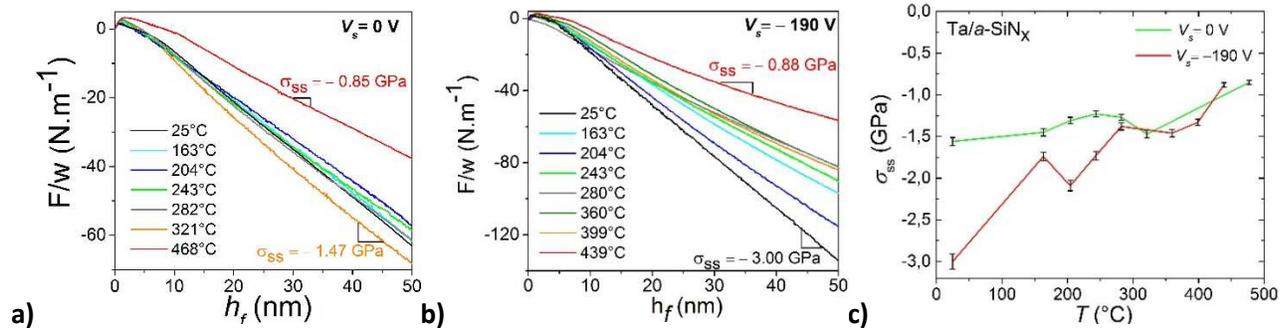


Figure 5.4.5 : Evolution de la force par unité de longueur de films de Ta déposés sur $\alpha-SiN_x$ à différentes températures en fonction de l'épaisseur déposée : **a)** Sans tension de polarisation ; **b)** Avec une tension de polarisation de -190 V ; **c)** Evolution de la contrainte de croissance stationnaire de films de Ta déposés avec et sans tension de polarisation en fonction de la température de dépôt.

Les caractérisations *ex-situ* présentées figure 5.4.6 proviennent de l'analyse par DRX des films présentés précédemment et de mesures de résistivité « 4 points ». Une analyse quantitative des diffractogrammes obtenus en géométrie légèrement asymétrique $\omega-2\theta$ a été menée en calculant le rapport F_β de l'aire intégrée du pic (002) Ta- β (en tenant compte de la largeur à mi-hauteur de leur « rocking-curve ») à l'aire intégrée du pic de référence de Ta- β pur à 200°C ; la fraction de phase Ta- α (F_α) étant égale à $1-F_\beta$.

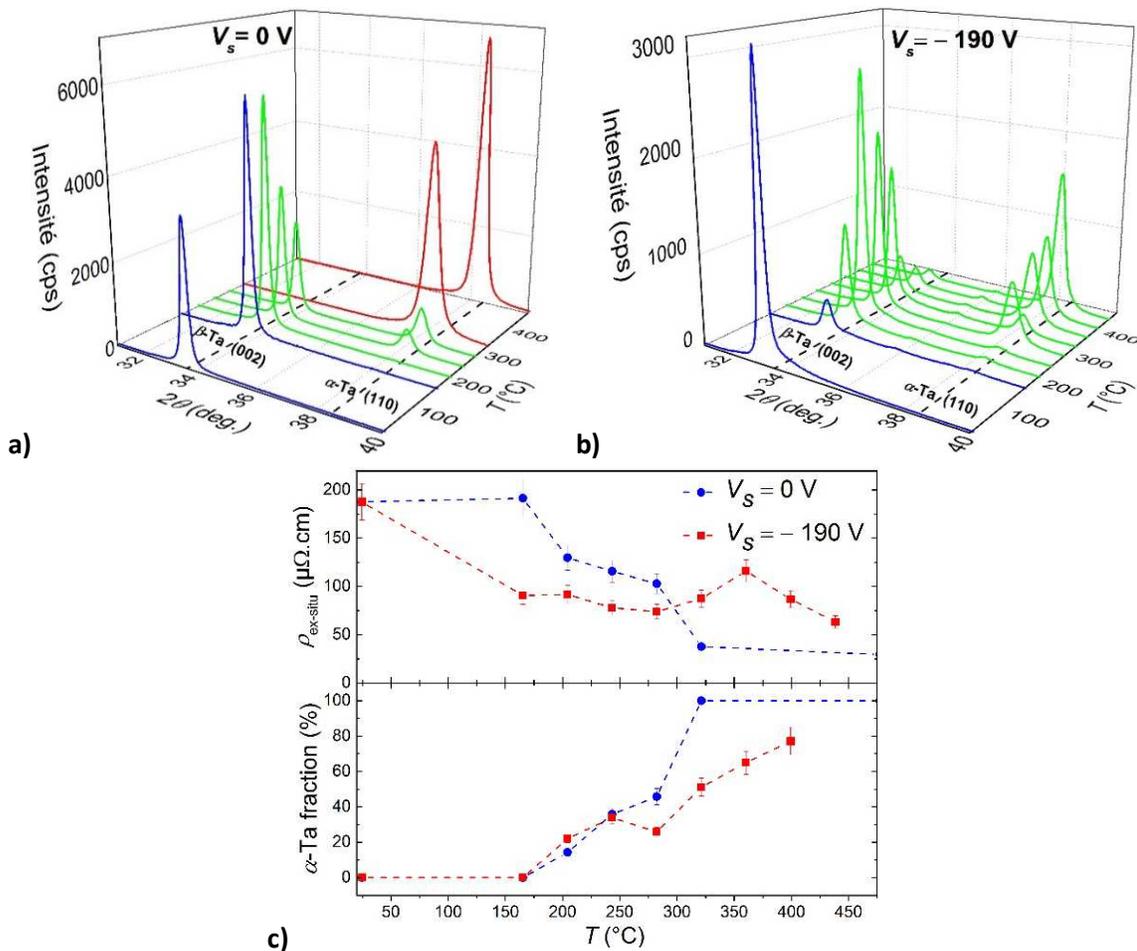


Figure 5.4.6 : Diffractogrammes obtenus en géométrie $\omega-2\theta$ de films de Ta déposés à différentes températures : **a)** Sans tension de polarisation ; **b)** Avec une tension de polarisation de -190 V ; **c)** (Partie haute) évolution de la résistivité mesurée par la méthode « 4 points » *ex-situ* en fonction de la température de dépôt pour des films de Ta déposés sans (courbe verte) et avec une tension de polarisation (courbe rouge). (Partie basse) évolution de la fraction de phase α déduite des diffractogrammes.

Les points obtenus sont reportés figure 5.4.6c. Cette étude montre que :

- **en dessous de 163°C**, les films déposés sont purement de structure **Ta-β** avec ou sans l'application d'une tension de polarisation ;
- **en l'absence d'une tension de polarisation** :
 - **entre 163 et 321°C**, les films présentent deux pics de Bragg correspondant aux plans **Ta-β(002)** et **Ta-α(001)**, avec une fraction de phase Ta-α qui augmente avec la température ;
 - **au-delà de 321°C**, le film est à nouveau **pur**, cette fois de structure **Ta-α**.
- **avec une tension de polarisation** de -190 V :
 - **à partir de 163°C**, les films obtenus sont **biphasés**, avec une proportion de la phase Ta-α qui augmente avec la température, mais cela sans jamais obtenir un film pur de Ta-α jusqu'à une température d'au moins 439°C.

Notons que, d'après la position des pics, la phase Ta-β n'est que peu contrainte, alors que la phase Ta-α, qu'elle soit dans un film biphasé ou non, présente de fortes contraintes. Une étude comparative plus précise de ce phénomène ne peut pas être faite par la méthode des « $\sin^2(\Psi)$ » à cause de la complexité de la structure quadratique Ta-β. Nous avons donc tenté des mesures par EBSD en collaboration avec P. Villechaise. Malheureusement, la très petite taille des grains de Ta-β, inférieure à la résolution du microscope, n'a pas permis d'obtenir de résultats probants.

A partir de la mesure de résistivité des films de Ta, déposés avec ou sans tension de polarisation, en fonction de la température, présentée figure 5.4.6c, nous retrouvons les trois domaines de phase avec, dans le cas des films déposés sans tension de polarisation :

- jusqu'à 163°C, la résistivité est constante, de l'ordre de 190 $\mu\Omega.cm$, valeur correspondant à la phase Ta-β ;
- de 163°C à 321°C, une décroissance quasi-monotone de la résistivité est observée. Cette évolution correspond aux échantillons biphasés ;
- au-delà de 321°C, nous obtenons une résistivité à peu près constante de l'ordre de 30 $\mu\Omega.cm$, valeur proche de celle de la phase Ta-α (25 $\mu\Omega.cm$).

A noter que les films déposés avec une tension de polarisation atteignent aux plus hautes températures une résistivité minimale d'environ 70 $\mu\Omega.cm$: une preuve supplémentaire de leur caractère biphasé. L'étude de la résistivité, seule, des films de Ta déposés en température ne nous permet pas de donner la fraction de phases Ta-α et Ta-β : la grande différence de résistivité entre les phases pures pilote certes en grande partie la résistivité, mais d'autres paramètres tels que la taille des grains ou la présence de défauts ont un effet non négligeable.

La topographie de surface obtenue par AFM de films de Ta déposés à 163, 262, 321 et 468°C sans tension de polarisation (cf. Fig. 5.4.7) confirment les résultats obtenus par DRX et mesure de résistivité « 4 pointes » *ex-situ*. A partir de ces images, différentes remarques peuvent être faites :

- **à 163°C**, nous reconnaissons la très faible rugosité ainsi que les petits amas globulaires caractéristiques de la phase Ta-β ;
lorsque la température de dépôt augmente à **262°C**, les grains facettés de la phase Ta-α, mélangés avec des amas globulaires de phase Ta-β, apparaissent et semblent étirés ;

- pour une température de dépôt **supérieure à 321°C**, nous distinguons des grains, qui, d'après les différentes analyses *ex-situ*, sont de structure Ta- α . Pour autant, ceux-ci ont un aspect en « grains de riz » différent de celui observé pour un dépôt à 25 °C sur une sous-couche de Mo cristallin et des échantillons biphasés obtenus à plus basse température. Il est possible qu'à ces températures, l'anisotropie de diffusion de surface expliquant la morphologie de surface à 25 °C [Singh, 2003] soit minimale devant l'énergie des adatoms. Nous observons aussi que plus la température augmente plus le diamètre moyen des grains est grand, phénomène qui confirme l'hypothèse selon laquelle lorsque la température augmente, le taux de nucléation des grains diminue. A noter que pour un dépôt à 321°C, $T_h \sim 0,18$, il est peu probable que les diffusions de volume soient activées.

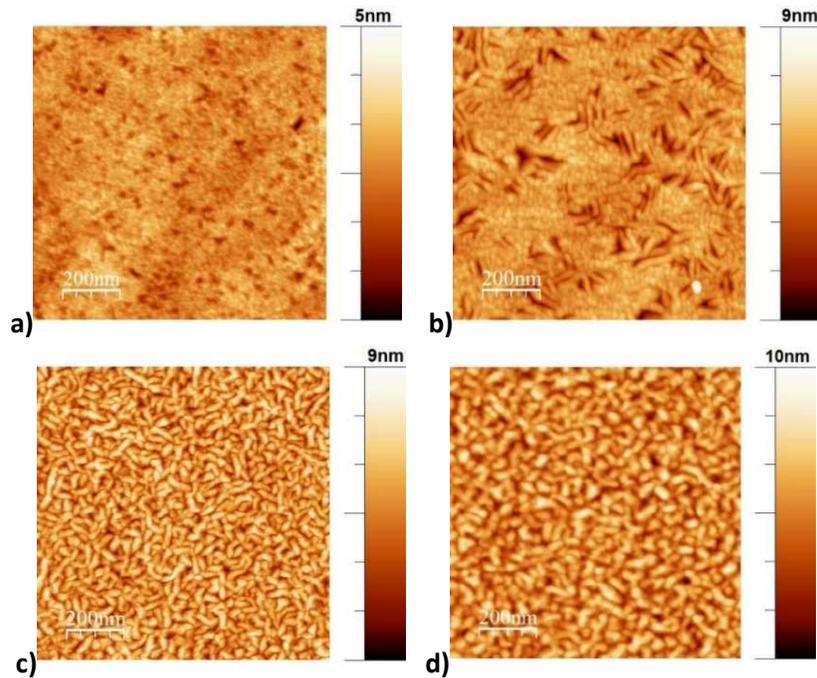


Figure 5.4.7 : Images AFM ($1 \times 1 \mu\text{m}$) de la topographie de surface de films de Ta déposés sur $\alpha\text{-SiN}_x$ à différentes températures sans tension de polarisation à : **a)** 163°C ($h_f = 500 \text{ nm}$) ; **b)** 262°C ($h_f = 195 \text{ nm}$) ; **c)** 321°C ($h_f = 500 \text{ nm}$) ; **d)** 468°C ($h_f = 93 \text{ nm}$).

L'extraction quantitative de la fraction de phase Ta- α à partir de ces images n'est pas possible, néanmoins les résultats obtenus sont qualitativement en bon accord avec la fraction de phase Ta- α déduite des mesures par DRX ou de résistivité « 4 pointes » *ex-situ*.

• Discussion

Nous venons de montrer qu'en apportant de l'énergie thermique au film en cours de dépôt nous parvenons à faire croître la phase stable Ta- α sur substrats neutres. Le film de Ta- α pur est obtenu à une température environ 200° plus basse que celle nécessaire à une transition de phase en cours de recuit. Ce résultat n'est pas surprenant car en cours de croissance, des phénomènes dynamiques prennent place et la formation de la phase stable ne requiert qu'une diffusion de surface pour être activée. Au contraire, lors d'un recuit thermique post-dépôt, une diffusion de volume est nécessaire pour obtenir une transition de phase. Ces résultats s'inscrivent donc totalement dans le cadre du modèle thermodynamique de nucléation-croissance proposé. De même, la large plage de températures pour laquelle les films déposés sont biphasés a été expliquée par ce modèle avec, dans le domaine du biphasage, des taux de nucléation des deux phases du même ordre de grandeur. Les contraintes de croissance en régime stationnaire pour nos films déposés en température sont aussi en meilleur accord avec celles relevées dans la littérature pour des conditions de pression et de tension de polarisation similaires. Les images AFM en température nous permettent aussi de

retrouver des tailles de grains en meilleur accord avec ce qui y était proposé. Tout ceci nous permet de confirmer l'hypothèse selon laquelle les résultats **contradictaires** de la littérature étaient pour une majeure partie d'entre eux entachés d'une **température de dépôt mal contrôlée**. Un échauffement, de l'ordre de 150 – 200° pouvant suffire à favoriser la germination de grains de phase α . Lorsque la distance cible-substrat est relativement faible (4 – 5 cm) une assistance ionique de l'ordre de – 100 V conjuguée au rayonnement de la cible peut suffire à provoquer un tel échauffement du film [Abadias, 2013]. En revanche, l'existence dans la littérature d'une borne supérieure en énergie au-delà de laquelle la phase Ta- α ne serait plus présente n'a pas été observée lors de nos études. Pour essayer d'expliquer ce phénomène, nous avons donc réitéré l'étude des dépôts en température, mais en ajoutant cette fois une tension de polarisation de – 190 V. Les résultats obtenus montrent que, dans une gamme de température de 262 – 321°C où les nucléations des phases Ta- α et Ta- β entrent en compétition, l'apport d'énergie tend à limiter l'obtention de la phase Ta- α , ce qui tend à expliquer l'origine de la borne supérieure en énergie/conditions de dépôts atteinte par certains auteurs dans la littérature et pour lesquels la température était assurément plus élevée qu'annoncée.

5.5 Conclusion et perspectives

Au cours de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la croissance d'un film mince de Ta par pulvérisation magnétron. Lors de la croissance sur substrat neutre, il est communément admis que c'est la phase métastable Ta- β qui est formée préférentiellement. L'objectif de ce travail était d'apporter une contribution sur ce sujet en mettant à profit la forte sensibilité, ainsi que la bonne résolution en profondeur, de la mesure *in-situ* de la contrainte, couplée nécessairement à des caractérisations structurales *ex-situ*.

Nous avons ainsi mis en évidence :

- la formation sur substrats neutres de la structure quadratique Ta- β , dont la maille respecte la description proposée par Arakcheeva *et al.*, et est fortement texturée (001), et ce quelle que soit l'énergie déposée ;
- qu'il est possible de s'affranchir de l'étape de nucléation lors de la croissance sur une sous-couche de c-Mo(110), quelle que soit l'énergie déposée, pour obtenir la phase stable Ta- α ;
- le rôle négligeable des impuretés et de l'énergie déposée sur la nucléation préférentielle de phase lors de dépôts à 25 °C ;
- la stabilité des phases à l'incorporation de défauts avec, lorsque l'énergie déposée augmente, une évolution très différente de la contrainte de croissance en régime stationnaire. Celle-ci se relaxant dans le cas de la phase Ta- α alors que dans le cas de la phase Ta- β la création de défauts de type interstitiels a été clairement démontrée.

En couplant les mesures MOSS à des caractérisations structurales *ex-situ* nous avons démontré de manière originale le rôle déterminant **des premiers stades** sur la **nucléation préférentielle de phase**. Nous avons en particulier montré :

- **la stabilisation d'une phase « amorphe »** jusqu'à une épaisseur d'approximativement 2,2 nm sur substrats neutres, suivie de la nucléation-croissance de la phase Ta- β sur des épaisseurs d'au moins 500 nm sans aucune transformation vers la phase Ta- α . La stabilité de cette phase métastable est remarquable que ce soit en cours de dépôts avec l'énergie déposée, ou sous irradiation aux ions Kr^{2+} de moyenne énergie post-dépôt ;

- **la croissance en épitaxie de la phase Ta- α sur une couche de c-Mo(110)** associée à une contrainte de compression extrêmement forte, atteignant – 12,7 GPa sur une épaisseur de l'ordre du nanomètre, conformément à la valeur théorique attendue.

Nous avons alors proposé une **description thermodynamique** permettant d'expliquer la nucléation préférentielle de la phase métastable Ta- β et démontré le rôle prépondérant des énergies de surface/interface sur la stabilisation de cette phase. Nous sommes parvenus à mettre en exergue que le paramètre de **température** pilote de façon décisive la croissance de films de Ta et qu'il faut le considérer avec attention afin d'interpréter certains résultats *a priori* contradictoires de la littérature, que ce soit en termes de phases obtenues, niveau de contraintes mesurées ou tailles de grains observées.

La très bonne qualité cristalline de nos films de Ta ($\rho_{Ta-\alpha} = 20 \mu\Omega.cm$, $\rho_{Ta-\beta} = 190 \mu\Omega.cm$, forte intensité diffractée, faible mosaïcité) nous a amené à étudier leurs propriétés mécaniques et à déterminer leurs constantes élastiques, mal connues pour les films de Ta- β . Cette étude est toujours en cours et nécessite d'ajouter aux mesures de diffusion Brillouin et d'acoustique picoseconde des mesures de dureté par nano-indentation pour être finalisée.

Chapitre 6 : Rôle de l'énergie déposée sur le développement des contraintes de croissance dans un film mince : vers une extension des modèles actuels

L'objectif de ce chapitre est de proposer un **modèle analytique permettant de reproduire les évolutions de contrainte lors de la croissance de films minces métalliques déposés dans des conditions énergétiques**. Il s'inscrit dans le cadre d'un travail en étroite collaboration avec l'équipe d'Éric Chason à Brown University (Providence, E.U) et celle de Kostas Sarakinos à Linköping University (Suède).

Nous présenterons la stratégie expérimentale adoptée afin d'étudier et comprendre l'interdépendance entre les aspects cinétiques et énergétiques du flux incident, la microstructure des films minces et l'amplitude de la contrainte de croissance en régime stationnaire lors du dépôt par pulvérisation magnétron de films minces de faible mobilité atomique (Mo et Ta). En effet, ces métaux réfractaires constituent des systèmes modèles pour étudier les mécanismes d'incorporation de défauts en cours de croissance. La vitesse de dépôt et la taille latérale des grains sont les deux paramètres pertinents qui ont été systématiquement examinés. Une étude par DRX de l'état de déformation-contrainte des films sera proposée en complément des mesures MOSS en cours de dépôt. Cette approche permettra d'étayer les mécanismes de création-relaxation des défauts lors d'un dépôt d'énergie durant la croissance, qui serviront d'hypothèse de base à la formulation du modèle étendu.

Nous présenterons alors le nouveau modèle qui s'appuie sur la description cinétique développée antérieurement par E. Chason en l'absence de contribution due au bombardement du film par des particules énergétiques. L'adéquation avec nos résultats expérimentaux sera finalement discutée.

6.1 Introduction et stratégie expérimentale

6.1.1 Introduction

Comme nous l'avons déjà évoqué au chapitre 1, les contraintes prenant naissance durant la croissance d'un film mince [Koch, 1994 ; Sander, 2004a ; Janssen, 2007 ; Koch, 2010 ; Consonni, 2014] jouent un rôle majeur sur la fonctionnalité et la fiabilité des dispositifs technologiques intégrant des couches de dimensions nanométriques. Comprendre l'origine de ces contraintes a fait l'objet de nombreuses études, principalement menées à l'aide des techniques de mesure de courbure du substrat, tant pour des dépôts non-énergétiques (*i.e.* évaporation thermique, électrodéposition) [Doerner, 1988 ; Thompson, 1990 ; Koch, 1994 ; Thompson, 2000 ; Floro, 2001 ; Chason, 2012a] que pour des dépôts énergétiques (*i.e.* pulvérisation (DCMS, HiPIMS...), dépôts assistés pas faisceaux d'ions) [Thornton, 1989 ; Windischmann, 1992 ; Pletea, 2005 ; Pletea, 2006 ; Pletea, 2009 ; Fillon, 2010b ; Fillon, 2010c ; Koch, 2010 ; Abadias, 2014]. Ces études ont montré que les **évolutions de contraintes en cours de dépôt** sont **intrinsèques au mode de croissance et au type de matériaux** et peu dépendantes de la technique de dépôt par elle-même. Une dépendance, entre autre, au flux incident de particules et à la température homologue a été reportée, indiquant que des **effets cinétiques** jouent un rôle primordial sur la **génération et relaxation** des contraintes. L'évolution des contraintes avant la continuité du film mince a déjà été discutée dans les chapitres 1 et 3. Une fois le film continu, la contrainte

de croissance finit toujours par atteindre un régime stationnaire⁷¹. **Lors de dépôts non-énergétiques**, cette contrainte de croissance en régime stationnaire est typiquement en tension pour les éléments de faible mobilité atomique ou lorsque la vitesse de dépôt est élevée et bascule en compression lorsque la mobilité atomique est plus élevée ou la vitesse de dépôt plus faible (cf. Fig. 6.1.1).

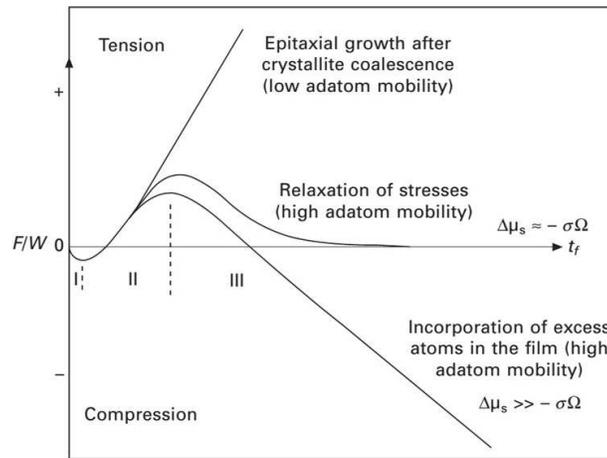


Figure 6.1.1 : Evolution de la contrainte de croissance en régime stationnaire (stade III) pour des éléments de différentes mobilités atomiques [Nix, 2014].

L'origine de la contrainte compressive lors de dépôts non-énergétiques est toujours sujette à débat et fait encore aujourd'hui l'objet de nombreuses études (cf. §1.3.3). Néanmoins, un consensus semble se dessiner autour du **rôle décisif des joints de grains**, avec deux modèles qui permettent de rendre compte des derniers résultats expérimentaux [Chason, 2012a ; Yu, 2014c]. Toutefois, la très grande majorité de ces études, expérimentales [Chason, 2002 ; Koch, 2005 ; Leib, 2009 ; Shin, 2009 ; Koutsokeras, 2012 ; Magnfält, 2013a ; Yu, 2014c] ou par simulations numériques [Pao, 2007 ; Tello, 2007], se sont principalement focalisées sur l'étude de métaux de forte mobilité atomique. Nous avons choisi d'utiliser pour cette étude le modèle cinétique de Chason [Chason, 2012a ; Chason, 2012b ; Chason, 2014] qui se focalise sur la description des contraintes générées au niveau de la jonction triple où deux grains adjacents se rencontrent pour former un nouvel élément de joint de grain pour décrire l'évolution de la contrainte de croissance dans le cas de dépôts non-énergétiques. **Pour des dépôts énergétiques**, le bombardement par les particules incidentes active d'autres mécanismes, comme l'« atomic peening » [D'Heurle, 1970] à l'origine des contraintes compressives par densification et création de défauts (cf. §1.3.1c & §5.3.1). Lors du dépôt de films minces de Ta ou de Mo à faible pression (0,1 – 0,4 Pa dans notre bâti) l'énergie des particules incidentes peut aller jusqu'à ~ 100 eV, soit une énergie supérieure à l'énergie seuil de déplacement du Mo (60 eV) et du Ta (80 eV) entraînant ainsi la création de défauts de type interstitiels et l'implantation en excès d'atomes jusqu'à 1,5 nm sous la surface en cours de croissance [Magnfält, 2014]. Ce processus est également, dans certains cas, à l'origine du gonflement de la maille cristalline, comme observé lors du dépôt de films minces de Mo élaborés par pulvérisation ionique directe avec des ions Ar de forte énergie (1,2 keV) [Debelle, 2004].

Plusieurs modèles autres que celui de d'Heurle [D'Heurle, 1989] et son idée de densification des films ont tenté de décrire l'évolution de la contrainte de croissance lors de dépôts énergétiques. Nous pouvons citer les travaux de :

- Windischmann *et al.* [Windischmann, 1987] qui proposent une loi puissance pour expliquer la transition de tension à compression avec la diminution de la pression de travail ;

⁷¹ Sauf peut-être dans le cas de métaux de forte mobilité où la croissance de grains est activée [Yu, 2014b].

- Müller [Müller, 1987] a utilisé des simulations numériques par dynamique moléculaire pour montrer comment le **processus de densification** du film dû aux collisions réduisait la porosité et donc la contrainte de tension ;
- Davis [Davis, 1993] reporte un modèle analytique basé sur **l'équilibre entre la création et l'annihilation des défauts** permettant de décrire la dépendance des contraintes de croissance avec le flux de défauts créés normalisé par la vitesse de dépôt, et ce à différentes énergies ;
- Knuyt [Knuyt, 2004] utilise le principe de minimisation de l'énergie pour estimer la contrainte de croissance dans le cas de dépôts assistés par bombardement aux ions en incluant le rôle des joints de grains et le nombre de défauts retenus dans le film.

Néanmoins, à l'heure actuelle, **aucun modèle complet ne décrit comment les contraintes résiduelles sont reliées aux phénomènes cinétiques sous-jacents et à la microstructure du film dans le cas de dépôts énergétiques**. Pourtant, un tel modèle permettrait de prévoir et de contrôler la contrainte de croissance en régime stationnaire qui se développerait pour différents systèmes en fonction des conditions de dépôts. L'absence d'un tel modèle est en grande partie due au manque de données expérimentales étudiant systématiquement la contrainte de croissance tout en caractérisant finement la microstructure des films et en contrôlant précisément et indépendamment les conditions de dépôt et la microstructure.

Enfin, Janssen et Kamminga [Janssen, 2004] ont suggéré, pour des films réfractaires, que la contrainte de compression induite par les particules incidentes énergétiques (« atomic peening ») et la contrainte de croissance en tension (sous-densité des joints de grains à cause de l'absence de diffusion des adatoms) sont **additives**. Nous avons utilisé cette approche pour développer notre modèle cinétique étendu aux dépôts énergétiques. Ce modèle tient compte à la fois des différents aspects du martèlement atomique, à savoir la production de défauts mais aussi leur possible annihilation et des mécanismes de diffusion thermiquement activés, initialement inclus dans le modèle de Chason.

6.1.2 Développement des contraintes lors de la croissance de films minces dans des conditions non-énergétiques : modèle cinétique de Chason

L'approche utilisée pour bâtir notre modèle étendu au rôle de l'énergie déposée considère comme additives les contraintes décrites dans le modèle cinétique de Chason pour des dépôts non-énergétiques et les contraintes dues à l'énergie déposée en cours de croissance. Nous allons détailler dans un premier temps le modèle initial de Chason (*i.e.* le modèle de croissance) dont les grandes lignes avaient été évoquées dans le chapitre 1. Ce modèle est basé sur un système d'équations différentielles qui régit les processus de diffusion des atomes et permet de décrire la contrainte créée à la surface du joint de grain (*i.e.* à la jonction triple) au moment où celle-ci se forme entre deux grains adjacents (*cf.* Fig. 6.1.2). Le modèle prédit que la contrainte dans chaque nouvelle couche formée dépend de la vitesse à laquelle la jonction triple se déplace vers le haut. Cette vitesse correspond pour un film uniforme et continu à la vitesse de dépôt, R .

La contrainte de tension σ_T due aux forces attractives entre grains adjacents peut s'écrire d'après le mécanisme de coalescence décrit par Hoffman (*cf.* §1.3.2b) selon :

$$\sigma_T = \alpha \left[\frac{\Delta\gamma}{L} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6.1.1)$$

Avec, $\Delta\gamma$: le changement d'énergie de surface entre la surface et le joint de grain [eV] ;
 L : le diamètre moyen des grains dans le plan de la surface du film (*i.e.* la taille des grains) [m] ;
 α : une constante qui dépend de la forme et de la hauteur des îlots.

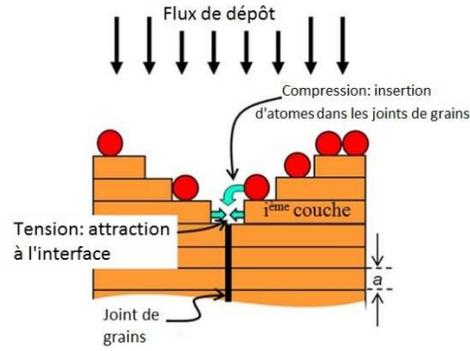


Figure 6.1.2 : Schéma décrivant l'action des différentes sources de contrainte à la jonction triple.

A cette contrainte de tension s'ajoute une contrainte de compression dans la i^e couche due à l'insertion d'atomes dans les joints de grains, ceux-ci y ayant diffusé depuis la surface avant que la i^e couche ne soit recouverte. La déformation induite par cette insertion d'atomes $\Delta\varepsilon_i$ est prise proportionnelle au nombre d'atomes N_i diffusant dans le joint de grain pendant cette période :

$$\Delta\varepsilon_i = -\frac{N_i a}{L} \quad (6.1.2)$$

Avec, a : la distance entre deux plans atomiques dans la direction de croissance (cf. Fig. 6.1.2) [m].

La vitesse à laquelle les atomes s'insèrent dans les joints de grains peut être approximée à l'aide d'une analyse cinétique simple pour laquelle la diffusion est gouvernée par la différence de potentiel chimique $\Delta\mu$ entre la surface du film et la jonction triple :

$$\Delta\mu = \delta\mu_s + \Delta\sigma_i \Omega \quad (6.1.3)$$

Avec, $\delta\mu_s$: l'augmentation de potentiel chimique en surface due aux conditions de dépôt hors équilibre (i.e. la vapeur sursaturée) [J] ;

$\sigma_i \Omega$: provient de la contrainte dans la couche due à l'insertion d'un atome en excès de volume Ω à la jonction triple, avec $\Delta\sigma_i = M_f \Delta\varepsilon_i$ où $\Delta\varepsilon_i$ est donnée par l'équation 6.1.2 [J] ;

Ω : volume atomique [m³].

Ainsi, le taux d'incorporation d'atomes à la jonction triple s'écrit :

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = 4C_s \frac{D_{eff}}{a^2} (1 - e^{-\frac{\Delta\mu}{kT}}) \cong 4C_s \frac{D_{eff}}{a^2} \frac{\Delta\mu}{kT} \quad (6.1.4)$$

Avec, $D_{eff} \propto e^{-\frac{E_a}{kT}}$: la diffusivité effective, liée à la fréquence d'essai de saut depuis la surface vers la jonction triple. E_a correspond à l'énergie d'activation du processus de diffusion [eV] ;

C_s : la concentration d'adatoms libres de sauter par diffusion dans la jonction triple⁷² ;

k : la constante de Boltzmann [J.K⁻¹].

La combinaison de ces équations permet d'aboutir à l'équation différentielle pour la contrainte dans la i^e me couche, σ_i :

$$\frac{\partial \sigma_i}{\partial t} = \frac{4C_s M_f D_{eff}}{akT} \frac{D_{eff}}{L} (\delta\mu_s + \sigma_i \Omega) \quad (6.1.5)$$

Avec, M_f : le module biaxial du film [Pa].

⁷² Cette concentration est considérée constante quels que soient T et R , c'est la diffusivité et le temps laisser à un adatome pour sauter qui traduiront la dépendance du mécanisme d'incorporation avec T et R .

La solution de cette équation est de la forme :

$$\sigma_i = \sigma_c + (\sigma_T - \sigma_c)e^{-\frac{(t-t_i)}{\tau}} \quad \text{avec} \quad \sigma_c \equiv -\frac{\delta\mu_s}{\Omega}, \quad \frac{1}{\tau} \equiv \beta \frac{D_{eff}}{aL}, \quad \beta \equiv \frac{4C_s M_F \Omega}{kT} \quad (6.1.6)$$

Le temps pendant lequel les atomes de la surface peuvent s'insérer dans la jonction triple ($t-t_i$) est égal au temps mis pour recouvrir la jonction. Soit, pour une distance inter planaire dans la direction de croissance a et une vitesse de dépôt R , $t - t_i = \frac{a}{R}$, d'où, on peut en déduire la contrainte de croissance en régime stationnaire calculée avec ce modèle :

$$\sigma_i = \sigma_c + (\sigma_T - \sigma_c)e^{-\frac{\beta D_{eff}}{RL}} \quad (6.1.7)$$

Si, R ou $L \rightarrow \infty$, alors $\sigma_i \rightarrow \sigma_T$;
 R ou $L \rightarrow 0$, alors $\sigma_i \rightarrow \sigma_c$.

La dépendance de la contrainte de croissance, calculée avec le modèle de Chason, avec la diffusivité (proportionnelle à la mobilité atomique) D_{eff} et la cinétique de croissance R est explicitée sur la figure 6.1.3.

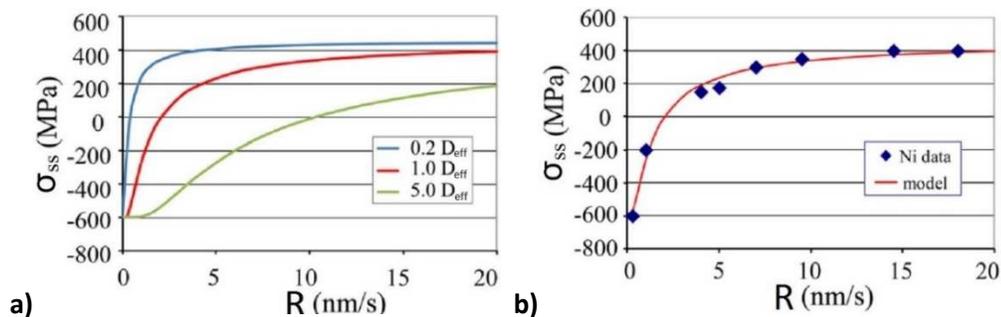


Figure 6.1.3 : a) Evolution de la contrainte de croissance en régime stationnaire en fonction de R pour différentes diffusivités effectives D_{eff} ; b) Ajustement par le modèle de Chason de l'évolution de σ_{ss} en fonction de R dans le cas de films de Ni électrodéposés [Chason, 2012b].

Dans le cas de dépôt par pulvérisation magnétron, la vitesse de croissance est typiquement de l'ordre de $0,01 - 1 \text{ nm.s}^{-1}$. Dans cet intervalle, nous pouvons voir sur la figure 6.1.3a que la contrainte de croissance est extrêmement sensible à la vitesse de dépôt et ce d'autant plus que la diffusivité effective est faible. Augmenter le coefficient devant D_{eff} revient artificiellement à augmenter la mobilité atomique par une augmentation de la température ou par le choix d'une espèce plus mobile ou par une diminution de la densité de défauts en surface. Une transition de tension à compression est observée lorsque R diminue. En effet, plus la vitesse de dépôt sera faible, plus les adatoms auront le temps de diffuser vers les joints de grains et donc plus la contrainte de croissance sera compressive. A noter que pour les plus fortes diffusivités, dans la gamme de vitesses accessible par pulvérisation magnétron, la dépendance avec la vitesse est quasi inexistante car les adatoms ont toujours le temps de « remplir » les joints de grains et ce jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de différence de potentiel chimique (cf. Eq. 6.1.3) et donc plus de force motrice pour le remplissage. La figure 6.1.3b permet de montrer que ce modèle retrouve avec une grande précision l'évolution de la contrainte de croissance en fonction de la vitesse de dépôt dans le cas de la croissance de films minces de Ni par électrodéposition.

Sur la figure 6.1.4a, nous présentons l'évolution de la force intrinsèque en fonction de l'épaisseur pour différentes valeurs du paramètre τ . Nous pouvons voir que lorsque celui-ci décroît, la contrainte de croissance en régime stationnaire passe d'un régime en tension à un régime en compression. En effet, diminuer τ (cf. Eq. 6.1.6), la constante de temps caractéristique pour l'incorporation d'atomes dans les joints de grains, revient à augmenter la diffusivité, ou à diminuer la taille de grains (*i.e.* augmenter la densité de

joints de grains), ou au travers du paramètre β , à augmenter la concentration d'adatoms libres de diffuser vers la jonction triple et donc ainsi de permettre un plus grand « remplissage » des joints de grains et donc de basculer vers une contrainte de croissance en compression. A noter qu'il est possible de jouer sur le paramètre τ en contrôlant la température de dépôt, une température plus faible entraînant une augmentation de ce paramètre. Les évolutions de la contrainte de croissance en régime stationnaire observées expérimentalement et déduites du modèle sont en très bon accord (cf. Fig. 6.1.4a-b).

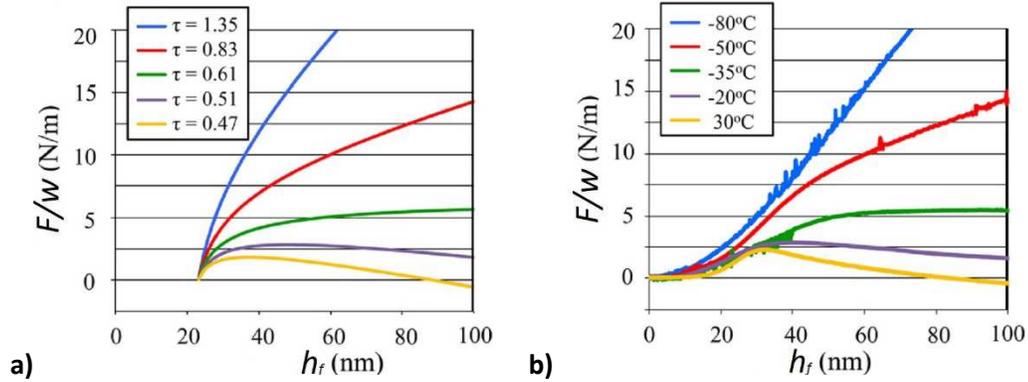


Figure 6.1.4 : a) Evolution de la force par unité de longueur calculée avec le modèle de Chason en fonction de h_f pour différentes valeurs du paramètre τ ; b) Evolution de la force par unité de longueur en fonction de h_f lors de la croissance de films minces d'Ag déposés par électrodéposition [Chason, 2012b].

Sur la figure 6.1.5 est représentée l'évolution de la contrainte de croissance en fonction de la vitesse de dépôt pour différentes tailles de grains. Ici, la gamme de vitesses de dépôt présentée correspond à ce que nous utilisons lors de dépôts par pulvérisation magnétron. Nous retrouvons l'évolution d'un régime en compression vers un régime en tension lorsque R augmente. La sensibilité de σ_{ss} avec R est d'autant plus forte que la taille de grains est grande et donc la densité de joints de grains faible. Nous pouvons remarquer une saturation de la contrainte de tension maximale autour de + 2 – 3 GPa à forte vitesse de dépôt. Cette valeur de saturation est d'autant plus grande que la taille des grains est faible, car dans ce régime limite (R grand), $\sigma_i \sim \sigma_T$, avec σ_T qui varie en $L^{-1/2}$ d'après l'équation 6.1.1. En revanche, une valeur limite, autour de - 1,8 GPa, est obtenue dans le cas limite $R \rightarrow 0$: en effet, le modèle considère une composante σ_c indépendante de la taille de grains, hypothèse qui est vraisemblablement discutable.

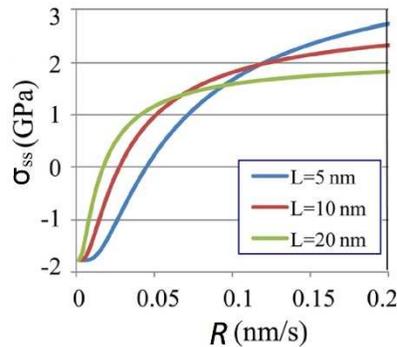


Figure 6.1.5 : Evolution de σ_{ss} en fonction de R pour différentes valeurs de la taille des grains L [Chason, 2012b].

Nous venons de voir les différentes dépendances de la contrainte de croissance en régime stationnaire avec la cinétique de dépôt, la mobilité de l'espèce déposée ou encore la microstructure des films que prédit le modèle cinétique de Chason. Force est de constater que ce modèle ne tient pas compte ni de l'énergie déposée en cours de croissance et de son influence sur la contrainte dans les cristallites, ni des effets de rugosité de surface dont l'importance est mise en avant dans le modèle de Yu et Thompson [Yu, 2014c]. Pourtant, l'accord entre ce modèle et l'expérience est excellent, tout du moins dans le cas de la croissance

d'éléments de forte mobilité atomique. Dans ce cas, les défauts créés lors du martèlement atomique peuvent aisément se recombinaison ou diffuser dynamiquement vers la surface, en raison de leur forte mobilité, ne laissant ainsi aucune empreinte sur la contrainte de croissance.

6.1.3 Stratégie expérimentale

- **Les paramètres à contrôler**

L'étude de l'influence de dépôts énergétiques sur la contrainte de croissance en régime stationnaire requiert de pouvoir contrôler précisément et indépendamment l'énergie déposée (pression, tension de polarisation), la microstructure (taille des grains), la cinétique de croissance (vitesse de dépôt) et la température de dépôt (cf. Fig. 6.1.6).

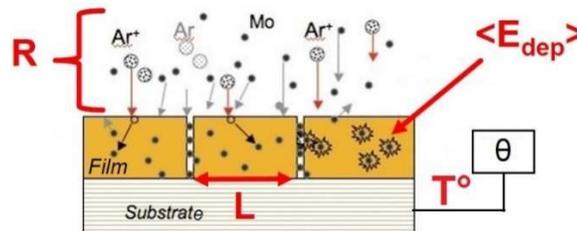


Figure 6.1.6 : Schéma de principe du contrôle des différents paramètres de croissance.

Or, lors de dépôts par pulvérisation magnétron, **changer la vitesse de dépôt n'a que peu d'influence sur l'énergie déposée [Fillon, 2010a], mais cela peut cependant influencer la microstructure.** De même, **augmenter l'énergie déposée peut faire varier la microstructure, fixée lors des tous premiers stades de croissance** et pour des valeurs de plusieurs dizaines d'eV entraîner la « re-pulvérisation » partielle du film préalablement déposé et ainsi faire chuter de quelques % la vitesse de dépôt.

- **Les moyens de contrôle**

Le contrôle de la taille des grains, les autres conditions de dépôt étant par ailleurs fixées, a nécessité une astucieuse stratégie expérimentale utilisant les savoirs développés au cours des chapitres 3 et 5. En effet, nous avons combiné la possibilité de contrôler la taille des grains dans des alliages $Mo_{1-x}Si_x$ (cf. §3.5.2 & [Fillon, 2010c]) et la possibilité de faire croître par épitaxie un film de Ta- α sur une sous-couche cristalline de Mo (cf. §5.2.2). **Le contrôle de la vitesse de dépôt** s'effectue simplement en ajustant la puissance appliquée à la cible. Augmenter la puissance permet d'augmenter la vitesse de dépôt, et, dans une très faible mesure, cela a pour effet d'augmenter l'énergie des atomes pulvérisés. La variation de la vitesse de dépôt avec les conditions de dépôt et l'usure de la cible ont été prises en compte à l'aide de **mesures systématiques de la vitesse de dépôts ex-situ** par XRR (cf. §B.1). Quant à **l'énergie déposée**, les simulations SIMTRA (cf. §1.1.2b) permettent d'en connaître la distribution. Celle-ci dépend des conditions de pression et de l'application éventuelle d'une tension de polarisation du substrat.

L'évolution de la force intrinsèque typique lors de la croissance de films minces de Ta sur des sous-couches d'alliages $Mo_{1-x}Si_x$ avec $0 < x < 0,16$ est présentée figure 6.1.7a ($x = 0,154$). La stœchiométrie exacte des sous-couches a été vérifiée à l'aide de mesures MEB sur des films de $Mo_{1-x}Si_x$ de 300 nm d'épaisseur déposés sur un substrat de carbone vitreux. L'épaisseur des sous-couches de $Mo_{1-x}Si_x$ est de 30 nm, sauf lors de dépôts sur une sous-couche de Mo pur où l'épaisseur n'est que de 9 nm. Ces épaisseurs sont optimisées de manière à se situer au-delà de l'épaisseur critique de cristallisation de l'alliage (cf. §3.5.2) et faciliter une croissance en registre du Ta en phase α .

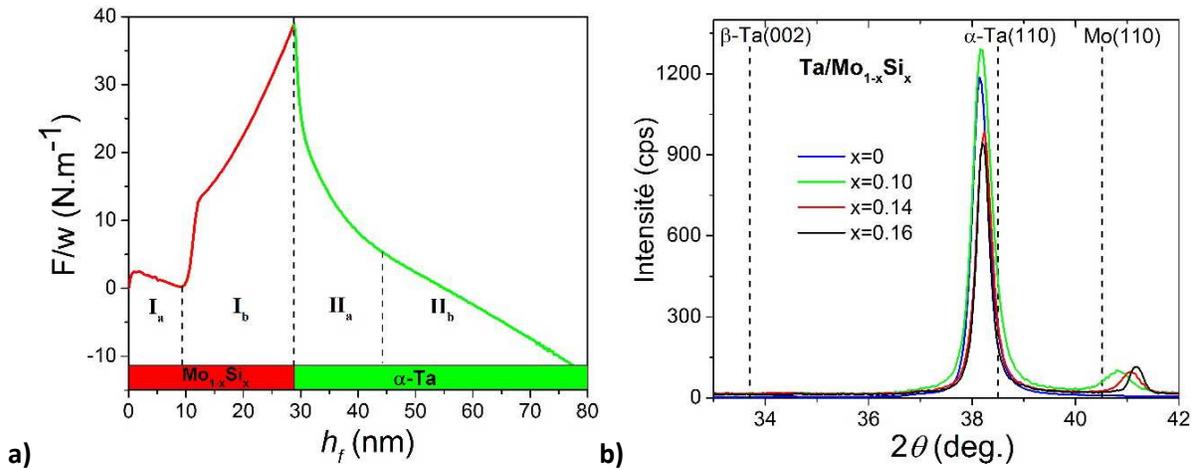


Figure 6.1.7 : **a)** Evolution typique de F/w en fonction de h_f lors d'un dépôt de Ta sur une sous-couche de $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ ($0 < x < 0,16$). Les lignes pointillées délimitent les différents stades de croissance. Les fonds jaunes et gris délimitent la croissance de la sous-couche et du film respectivement ; **b)** Diffractogrammes obtenus en géométrie ω - 2θ pour des films de Ta déposés sur des sous-couches de $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ de stœchiométries différentes de 30 nm d'épaisseur. La sous-couche de Mo pur ne fait que 9 nm d'épaisseur.

Nous reconnaissons sur la figure 6.1.7a, sur la partie rouge, les différents stades de croissance d'un film de $\text{MoSi}_{15,4\%}$ avec recristallisation du film pour une épaisseur de 10 nm environ. Sur la partie verte, nous retrouvons la croissance en épitaxie d'un film de Ta- α avec en **stade IIa** une très forte contrainte d'épitaxie (en compression), supérieure à celle obtenue sur c-Mo(110) en raison d'un plus faible paramètre de maille de l'alliage $\text{MoSi}_{15,4\%}$ comparativement à du Mo pur [Fillon, 2013]. **Dans le stade IIb, nous obtenons une contrainte de croissance stationnaire, c'est l'amplitude de cette contrainte que nous étudierons dans la suite de ce chapitre.** Une étude par DRX sur une large plage angulaire a permis de confirmer que tous les films obtenus sont monophasés, de structure Ta- α et fortement texturés selon les plans denses (110). A noter la présence sur la figure 6.1.7b, en plus du pic (110) du Ta- α autour de $38,2^\circ$, d'un second pic de diffraction pour un angle d'environ 41° pour les trois films disposant de sous-couches $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ ($0 < x < 0,16$) de 30 nm d'épaisseur. Ces pics correspondent à la diffraction suivant les plans (110) des alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$.

La croissance de films minces de Ta par épitaxie pour toutes les sous-couches $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ ($0 < x < 0,16$) est une première étape, mais l'idée était de pouvoir contrôler la taille de grains. Pour cela, cette dernière a été vérifiée à l'aide d'images de la topographie de surface des films de Ta obtenues par AFM. Les images de topographie de surface présentées figure 6.1.8 permettent de confirmer que l'épitaxie se fait bien grain à grain, permettant de conserver la taille initiale des grains des alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ de la sous-couche telle que décrite section 3.5.2. La mesure du diamètre moyen des grains dans le plan (*i.e.* la taille des grains) est obtenue après traitement numérique de l'image (*cf.* §B.3). Quelles que soient les conditions de dépôt utilisées pour cette étude (pression, tension de polarisation, vitesse de dépôt), la taille moyenne des grains reste identique, celle-ci est fixée par la sous-couche $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$, aux incertitudes de mesures près.

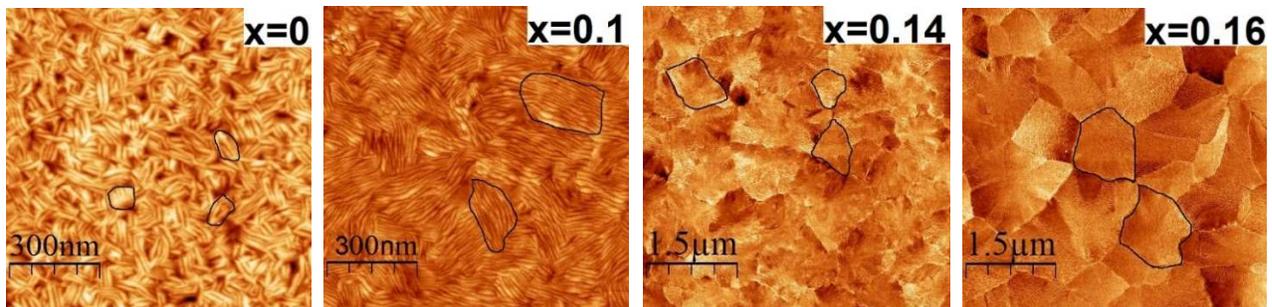


Figure 6.1.8 : Topographie de surface obtenue par AFM ($1 \times 1 \mu\text{m}$) de films minces de Ta de 90 nm d'épaisseur déposés sur des sous-couches $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ ($0 < x < 0,16$) de 30 nm d'épaisseur.

On retrouve une morphologie de surface, en paquets de petits « fagots » parallèles entre eux, caractéristique des métaux de structure CC. Cette ondulation de surface périodique (~ 15 – 20 nm) pourrait laisser penser à une instabilité de type Grinfeld [Grinfeld, 1994] due à une relaxation des très fortes contraintes de compression créées lors de l'épitation. Singh *et al.* (Singh, 2003) [Singh, 2003] proposent une autre explication, basée sur l'anisotropie de diffusion de surface, pour rendre compte de la présence de deux types de domaines faits de « nanoridges » et orientés à 110° l'un de l'autre : cela correspondrait aux directions <111>, qui sont les chemins de diffusion préférentiels dans le cas du W.

En conclusion, nous sommes donc en mesure de contrôler indépendamment la vitesse de dépôt, l'énergie déposée et la taille grains tout en maintenant la température de dépôt constante.

6.2 Résultats expérimentaux

Pour mettre en avant l'interaction entre la contrainte de croissance, la microstructure, la cinétique de croissance et l'énergie déposée, nous allons procéder comme suit :

- tous les films ont été déposés à 25 °C, sur une sous-couche d'alliage $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ avec $0 < x < 0,16$, elle-même déposée sur une couche d' α -Si recouvrant le substrat de Si(001) de 100 μm d'épaisseur, permettant d'obtenir une précision relative de la mesure de force de 4 % (cf. §1.2.1a). L'épaisseur de tous les films présentés est d'environ 90 nm ;
- pour toutes les conditions de dépôt, la vitesse de dépôt est mesurée à 1 % près par XRR (cf. §B.1) ;
- aucune tension de polarisation n'a été appliquée au substrat, sauf s'il est fait mention du contraire.

Nous présenterons dans un premier temps les **résultats MOSS** issus de cette étude. Les illustrations seront données en fonction de :

- la taille latérale des grains, à vitesse de dépôt et pression de travail fixées, dans le cas de films de Ta ;
- la vitesse de dépôt à taille latérale des grains fixée, dans le cas de films de Mo et de Ta.

Nous présenterons ensuite une étude complémentaire par DRX des états de **déformation-contrainte** (méthode des $\sin^2(\Psi)$) d'une sélection représentative d'échantillons de Ta. Cette approche permettra de confirmer les *scenarii* proposés à partir des mesures MOSS et sera complétée par une étude du comportement de ces films soumis à une irradiation post-dépôt par des ions Kr^+ à 360 keV dans l'objectif de sonder la **stabilité des défauts** créés lors de la croissance.

6.2.1 Influence de la taille latérale des grains

Les figures 6.2.1a-c montrent l'évolution de force intrinsèque en fonction de l'épaisseur pour des films de Ta (0,16 Pa, *i.e.* 64 eV/at) de différentes tailles de grains L (60 à 950 nm) à vitesse de dépôt R fixée (0,030 à 0,196 $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$). Nous pouvons directement observer qu'augmenter la taille latérale des grains a pour effet de diminuer l'amplitude de la contrainte de compression en régime stationnaire. Les plus fortes variations, de -1,91 GPa ($L = 60$ nm) à - 0,15 GPa ($L = 950$ nm), sont observées lors du dépôt à plus faible vitesse ($R = 0,030$ $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$, cf. Fig. 6.2.1a). Lorsque R augmente, l'effet de taille des grains est moins prononcé ; ceci est lié au fait que la contrainte de compression augmente sensiblement pour les gros grains, alors qu'elle semble saturer pour les plus petits. Une évolution similaire est observée à 0,30 Pa (*i.e.* ~ 50 eV/at) et $R = 0,060$ $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$ (cf. Fig. 6.2.1d). Bhandari *et al.* et Leib *et al.* [Bhandari, 2007 ; Leib, 2009] ont reporté que la contrainte de croissance variait de façon inversement proportionnelle avec le diamètre moyen des grains (cf. §1.3.3c),

et donc était proportionnelle à la densité de joints de grains $d_{gb} = \frac{\pi L}{\pi \frac{L^2}{4}} \propto \frac{1}{L}$. Néanmoins, ces résultats étaient obtenus pour des éléments de mobilité atomique élevée et cette proportionnalité s'expliquait à l'aide du modèle de Chason (cf. §6.1.2) et du rôle prépondérant de la diffusion des adatoms vers les joints de grains.

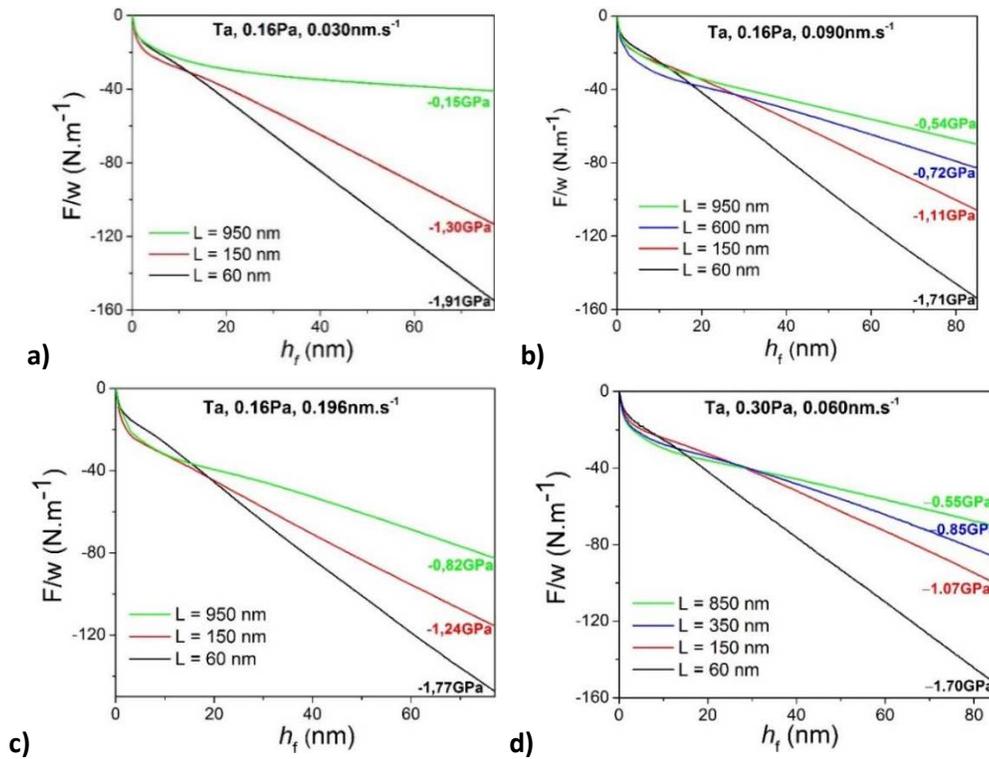


Figure 6.2.1 : Evolution de la force intrinsèque en fonction de l'épaisseur lors de la croissance de films de Ta pour différentes tailles de grains à : **a)** 0,16 Pa, 0,030 $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$; **b)** 0,16 Pa, 0,090 $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$; **c)** 0,16 Pa, 0,196 $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$; **d)** 0,30 Pa, 0,060 $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$.

La figure 6.2.2a rassemble les données MOSS obtenues pour les différentes séries d'échantillons de films de Ta, selon une représentation de la contrainte stationnaire, σ_{ss} , en fonction de $1/L$. Globalement, une évolution linéaire est observée, à l'exception de la série à plus faible vitesse. A titre comparatif, les données obtenues par l'équipe de K. Sarakinos lors de la croissance de films minces de Mo (0,24 Pa, $R = 0,051 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$) déposés par HiPIMS sont reportées figure 6.2.2b. On constate que σ_{ss} varie également de façon linéaire avec l'inverse de la taille des grains.

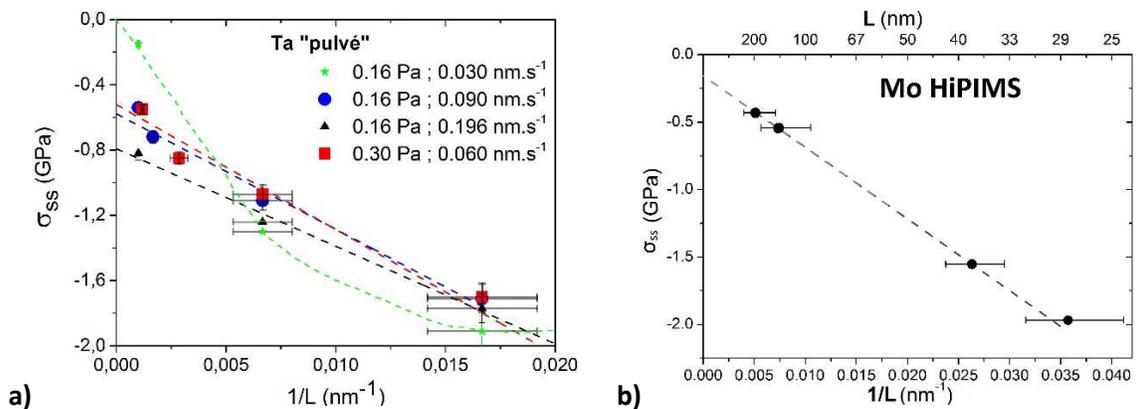


Figure 6.2.2 : Variation de σ_{ss} en fonction de $1/L$: **a)** Pour quatre séries de films minces de Ta déposés à différentes vitesses et/ou pressions ; **b)** Pour une série de films minces de Mo déposés par HiPIMS dans notre bâti (Courtoisie K. Sarakinos et D. Magnfält).

Pourtant, dans le cas de la croissance d'éléments de faible mobilité atomique comme le Ta ou le Mo, la très faible température homologue ($T_h = 0,09 - 0,10$) ne permet pas d'activer le processus de diffusion des

adatomes. De plus, aucune relaxation de la contrainte de compression à l'arrêt du dépôt n'est observée (cf. §3.3), ceci montrant que le mécanisme de « remplissage » des joints de grains par diffusion thermiquement activée des atomes de surface est négligeable.

Un **autre mécanisme de « remplissage » des joints de grains** est donc impliqué. Nous proposons figure 6.2.3 un scénario plausible, rendant compte de l'augmentation de la contrainte de compression avec la diminution de la taille de grains, lié au phénomène d'« **atomic peening** ». Ici, l'incorporation d'atomes en excès dans les joints de grains provient **des défauts ponctuels** créés dans une région située sous la surface du film (jusqu'à $1,5 - 2 \text{ nm}^3$ dans le cas du Mo ($\sim 100 \text{ eV}$) [Magnfält, 2013a]), suite à l'impact de particules incidentes énergétiques. Ces défauts peuvent ensuite **migrer**, du fait de leur forte mobilité, et pour certains, venir **se piéger dans les joints de grains**. A noter que la migration peut être favorisée par les collisions successives prenant place lors du transfert d'énergie à un atome de recul. Une description quantitative de ce mécanisme sera donnée section 6.3.1.

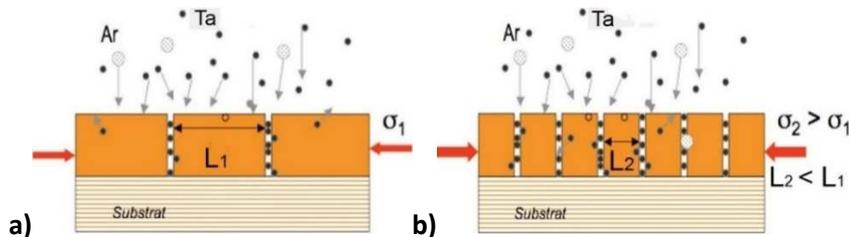


Figure 6.2.3 : Schémas de l'influence de la taille des grains sur l'état de contrainte du film : **a)** Grands grains ; **b)** Petits grains.

En extrapolant les courbes de la figure 6.2.2a pour une taille de grains infinie (*i.e.* une densité de joints de grains nulle), nous pouvons voir que la contrainte de croissance en régime stationnaire obtenue reste compressive. Cela implique une contribution des cristallites à la contrainte de compression. Cette contribution semble d'autant plus élevée que la vitesse de dépôt est grande. L'étude plus précise de ce phénomène fait l'objet de la section suivante et permettra en fin de section de proposer une explication du cas pathologique obtenu à très faible vitesse de dépôt.

6.2.2 Influence de la vitesse de dépôt

L'influence de la vitesse de dépôt pour quatre séries de films minces de Mo ($L = 60 \text{ nm}$) déposés à des pressions allant de 0,11 à 0,43 Pa est présentée figure 6.2.4⁷⁴.

Sur cette figure, nous voyons qu'augmenter la vitesse de dépôt a pour effet d'augmenter l'amplitude de la contrainte de compression en régime stationnaire, celle-ci passant par exemple de -1 GPa ($R = 0,065 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$) à $-2,5 \text{ GPa}$ ($R = 0,215 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$) pour $P_{Ar} = 0,11 \text{ Pa}$. Les mesures faites à 0,43 Pa sont à prendre avec prudence car le film est en tension et celui-ci peut incorporer plus facilement des impuretés du vide résiduel, surtout à faible vitesse de dépôt.

Une telle évolution de la contrainte de croissance en régime stationnaire avec la vitesse de dépôt est contraire aux prédictions du modèle cinétique non-énergétique de développement des contraintes de Chason (cf. Fig. 6.1.5). Toutefois, dans ce modèle, le basculement en tension à forte vitesse de dépôt est lié au manque de temps qu'ont les adatomes pour diffuser dans la jonction triple avant que celle-ci ne soit

⁷³ Ce mécanisme est valable autant en HiPIMS qu'en DC, cependant cette valeur est attendue légèrement plus élevée en HiPIMS car l'énergie moyenne déposée par atome est plus élevée.

⁷⁴ Les mesures à 0,11 et 0,24 Pa proviennent de la thèse d'A. Fillon [Fillon, 2010a].

enterrée. Pour nos films de faible mobilité atomique, la diffusion des adatoms n'est pas activée et donc **c'est le phénomène de création/relaxation des défauts qui semble être sensible à la cinétique de croissance.**

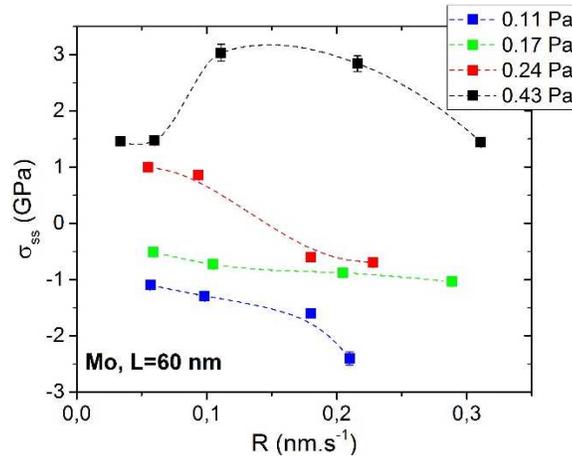


Figure 6.2.4 : Evolution de σ_{ss} en fonction de R pour quatre séries de films minces de Mo ($L = 60$ nm) déposés à des pressions allant de 0,11 à 0,43 Pa.

Les figures 6.2.5 et 6.2.6 montrent l'influence de R sur l'évolution des courbes MOSS pour différentes tailles de grains de films minces de Ta déposés à une pression de dépôt de 0,16 Pa (cf. Fig. 6.2.5a-c) ou de 0,30 Pa (cf. Fig. 6.2.5d-e). Sur ces figures nous observons que :

- augmenter la vitesse de dépôt à **faible taille de grains** ($L = 60$ ou 150 nm) n'entraîne, aux incertitudes de mesure près, **aucun effet significatif sur l'amplitude de la contrainte** de croissance en régime stationnaire, excepté à très faible vitesse ($R = 0,028$ nm.s⁻¹) dans le cas de la série à 0,30 Pa (cf. Fig. 6.2.5d) ;
- pour des films à **forte taille de grains** ($L = 850$ ou 950 nm), la dépendance à la vitesse de dépôt est bien plus marquée (cf. Fig. 6.2.5c&e) : une augmentation de R entraîne une augmentation significative de la contrainte de compression, celle-ci passant par exemple de $-0,07$ GPa ($R = 0,027$ nm.s⁻¹) à $-0,94$ GPa ($R = 0,163$ nm.s⁻¹) pour la série à 0,30 Pa. Cela est plus clairement visible sur la figure 6.2.6a ;
- l'ajout d'une tension de polarisation augmente la contrainte de compression mais cet effet semble saturer dans le cas de films à petits grains (cf. Fig. 6.2.6b).

L'augmentation de la contrainte de croissance en régime stationnaire avec la vitesse de dépôt est en contradiction avec les prédictions du modèle cinétique de Chason. De plus l'évolution observée dans le cas des films pulvérisés est complexe et dépendante de la taille de grains. Ceci suppose que les mécanismes d'incorporation de défauts sont influencés par la présence de joints de grains. Nous proposons alors le scénario suivant, schématisé figure 6.2.7, en isolant le cas d'un atome de Ta en position interstitielle inséré en excès dans le film⁷⁵. Naturellement, tous les mécanismes proposés sont toujours possibles, c'est leur probabilité de survenir qui varie suivant les conditions de dépôt et la microstructure. Ces mécanismes sont les suivants :

- si **les grains sont petits et la vitesse de croissance faible** (cf. Fig. 6.2.7a), alors cet atome en excès à deux possibilités pour se relaxer : soit il peut aller se **relaxer en surface et il n'aura ainsi aucun impact sur la contrainte de croissance, soit aux joints de grains et il entraînera alors une contrainte de compression** ;

⁷⁵ Le rôle des atomes d'Ar, présents en faible concentration dans le film (cf. §E), serait équivalent.

- si **les grains sont petits et la vitesse de croissance élevée**, la relaxation en surface ne sera plus possible car celle-ci croîtra plus vite que l'atome en excès ne pourra y diffuser et ainsi les atomes en excès iront se relaxer dans les joints de grains seulement ;
- si **les grains sont grands et la vitesse de croissance faible**, la plupart des atomes en excès ne parviennent plus à diffuser jusqu'aux joints de grains et ne peuvent se relaxer qu'en surface, sans effet sur la contrainte. La **contrainte de croissance obtenue est plus faible que dans le cas des petits grains** car la densité de joints de grains est plus faible (cf. Fig. 6.2.2a) ;
- si **les grains sont grands et la vitesse de croissance élevée**, les atomes en excès ne peuvent plus se relaxer ni en surface ni, pour ceux d'entre eux assez éloignés de ceux-ci, dans les joints de grains. Ils sont donc piégés à l'intérieur du grain, probablement sous la forme d'agrégats de défauts et entraînent ainsi **un gonflement du paramètre de maille** et une **augmentation de l'amplitude de compression de la contrainte de croissance** en régime stationnaire.

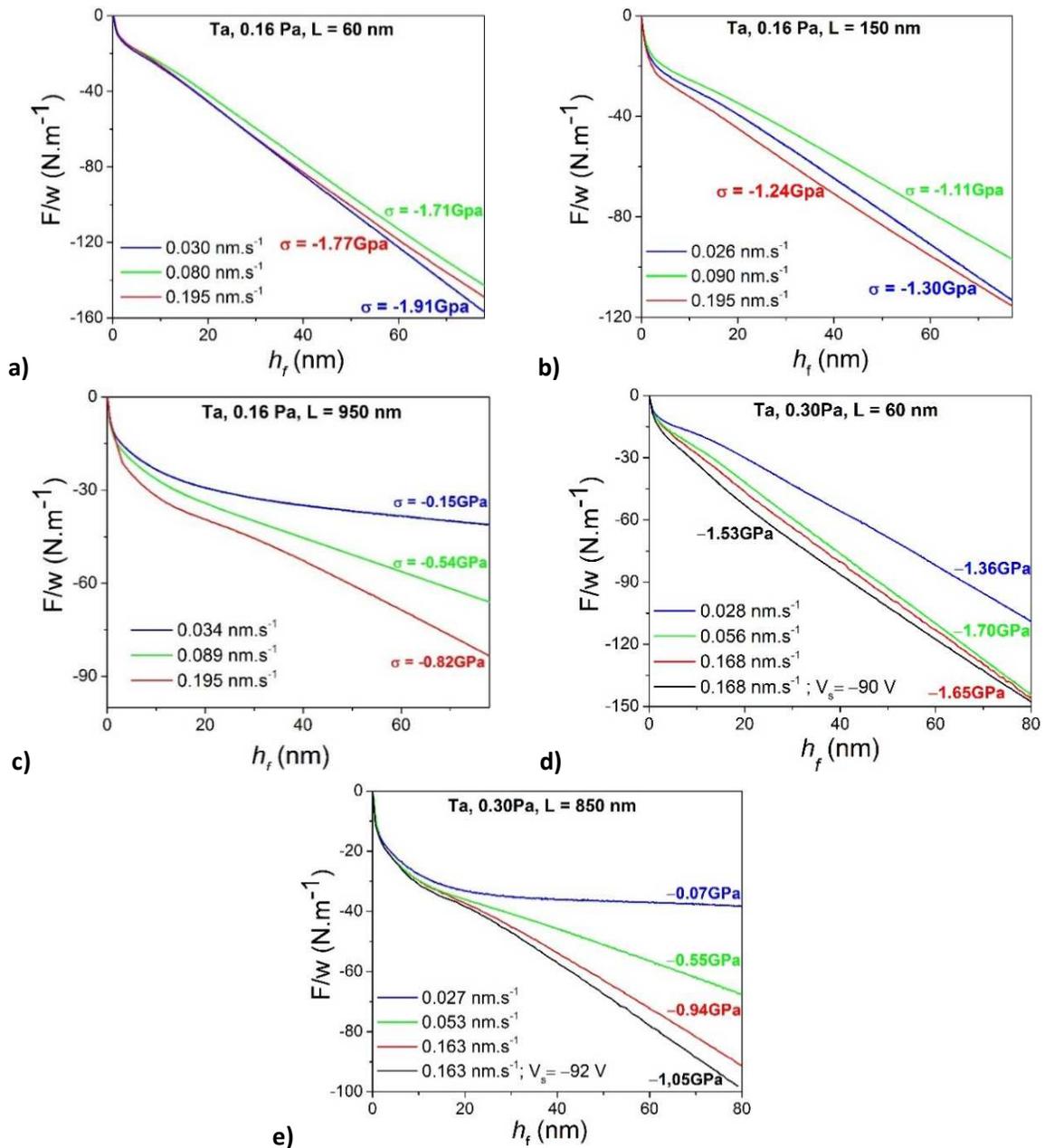


Figure 6.2.5 : Evolution de F/w en fonction de h_f pour des films de Ta déposés : à 0,16 Pa : **a)** $L = 60\text{ nm}$; **b)** $L = 150\text{ nm}$; **c)** $L = 950\text{ nm}$; à 0,30 Pa : **d)** $L = 60\text{ nm}$; **e)** $L = 850\text{ nm}$.

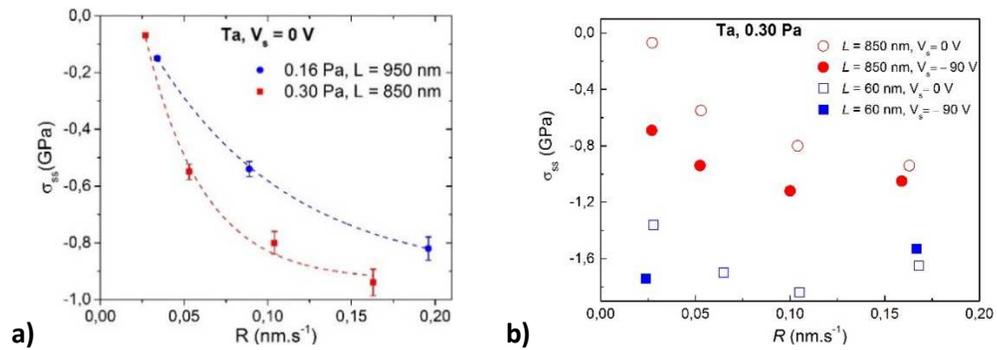


Figure 6.2.6 : a) Evolution comparative ($P_{Ar} = 0,16$ ou $0,30$ Pa) de σ_{ss} en fonction de R pour des films de Ta à gros grains ; b) Influence de la tension de polarisation sur l'évolution de σ_{ss} en fonction de R . Dans tous les cas, la température est constante.

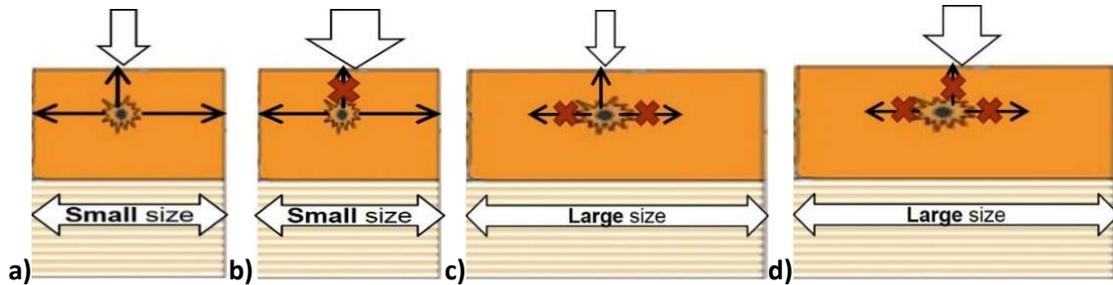


Figure 6.2.7 : Schémas décrivant la cinétique de relaxation des défauts de types interstitiels en excès en fonction de la microstructure et de la cinétique de croissance.

Ce scénario met en avant le rôle primordial de la surface pour la relaxation des défauts créés en cours de croissance car, comparativement à une relaxation dans les joints de grains ou au piégeage dans le volume du grain qui laissent une trace sur l'amplitude de la contrainte de compression, **la relaxation en surface ne laisse aucune trace**. A flux de défauts créés constant, il est clair d'après la figure 6.2.2a que l'extrapolation à taille de grains infinie ($1/L \rightarrow 0$) nous donne une **contribution de volume correspondant à la proportion d'atomes en excès piégés à l'intérieur des grains. Cette proportion étant d'autant plus grande que la vitesse de dépôt ou l'énergie déposée augmentent**. Ce scénario explique pourquoi la contrainte de compression devient quasiment nulle à très faible vitesse de dépôt pour des films à gros grains. Dans le cas de films à très petits grains, une très faible proportion d'atomes reste piégée à l'intérieur des grains et la contrainte sera peu sensible à la vitesse de dépôt, un phénomène de saturation lors de l'incorporation d'atomes en excès dans les joints de grains et donc une **valeur limite** de la contrainte de compression serait atteinte, ce qui explique que les courbes pointillées de la figure 6.2.2a convergent vers une valeur commune aux environs de $-1,8$ GPa aux fortes valeurs de $1/L$. La légère différence d'amplitude des effets observés entre les dépôts effectués à $0,16$ Pa et $0,30$ Pa proviendrait d'une plus grande propension de la relaxation des défauts en surface à $0,30$ Pa car ceux-ci, à cause de la plus faible énergie déposée, seraient créés moins en profondeur. Notons en ce sens que malgré la plus forte compression L observée lors de l'application d'une tension de polarisation, cet effet s'atténue à forte vitesse (figure 6.2.6b). Ceci résulterait d'une « implantation » plus en profondeur des défauts et donc d'un rôle plus limité de la surface pour la relaxation de ces défauts.

6.2.3 Etude de l'état de déformation-contrainte par DRX

- **Correspondance entre : contraintes de croissance déduites des mesures MOSS et contraintes moyennes dans le film, déduites des analyses par DRX**

De manière à valider les *scenarii* proposés, nous pouvons étudier les variations du paramètre de maille libre de contrainte à l'aide de mesures par DRX en utilisant la méthode des « $\sin^2(\Psi)$ » (cf. §B.1). L'étude

dans l'approximation de contraintes biaxiales, mais non équivalentes, a été faite et converge qualitativement avec l'étude équibiaxiale qui, en outre, permet une présentation plus claire des résultats obtenus, c'est donc cette dernière qui sera présentée ici.

Nous présentons sur la figure 6.2.8 une comparaison des évolutions de la contrainte de croissance en régime stationnaire obtenue par mesures MOSS *in-situ* ($\sigma_{ss(MOSS)}$) et de la contrainte dans le film obtenue par mesures DRX *ex-situ* après analyse par la méthode des $\sin^2(\Psi)$ (σ_{DRX}) en fonction de R pour différentes tailles de grains et pressions de travail.

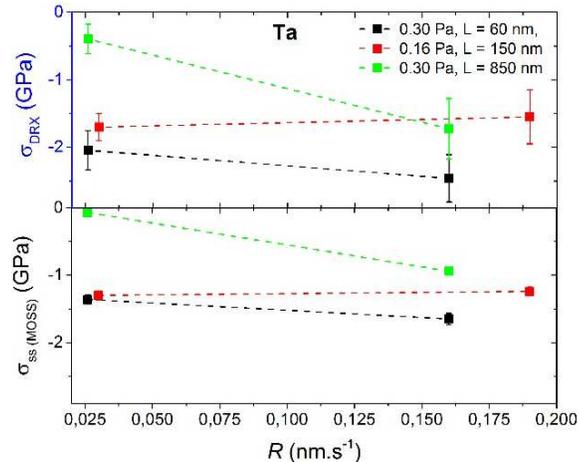


Figure 6.2.8 : Comparaison des évolutions de σ_{ss} obtenue par mesures MOSS *in-situ*, $\sigma_{ss(MOSS)}$, et de la contrainte moyenne dans le film, obtenue par mesures DRX *ex-situ*, σ_{DRX} , en fonction de R pour différentes tailles de grains et pressions de travail.

Les évolutions sont qualitativement en bon accord pour les deux types de mesures. Néanmoins, la contrainte déduite des déformations mesurées par DRX (méthode des $\sin^2(\Psi)$) est systématiquement plus compressive que celle obtenue lors des mesures MOSS *in-situ*. Plusieurs causes peuvent en être à l'origine :

- une **contamination du film par l'incorporation d'oxygène** post-dépôt ;
- le fait que la mesure par DRX ne mesure pas seulement la contrainte de croissance en régime stationnaire mais la **contrainte moyenne dans le film**, dont les premiers stades ($h_f < 5$ nm) sont en très forte compression, entraînant ainsi une contrainte moyenne plus compressive que la contrainte de croissance en régime stationnaire ;
- l'effet majoritaire pourrait plus vraisemblablement être dû à un **adoucissement du module biaxial** des films de Ta par rapport à la valeur du Ta massif. Même si nous avons utilisé lors de nos analyses les valeurs reportées par Knepper *et al.* sur des films minces de Ta [Knepper, 2007], valeurs proches du Ta massif, il n'est pas dit qu'elles reflètent les propriétés mécaniques de nos propres films. En effet, dans le cas de films minces de Mo [Fullerton, 1993 ; Abadias, 2002] un adoucissement de certains modules élastiques, pouvant atteindre près de 20 %, a été reporté. Cet effet pourrait expliquer la différence de contrainte observée figure 6.2.8 (de l'ordre de 30 %).

Dans la suite de cette section, **seule la contrainte obtenue par DRX sera présentée parallèlement à la variation du paramètre de maille libre de contrainte α_0 .**

- **Mise en évidence d'un état de déformation-contrainte triaxial**

La figure 6.2.9 montre l'évolution du paramètre de maille versus $\sin^2(\Psi)$ pour une sélection d'échantillons déposés à une pression de 0,16 Pa (*cf.* Fig. 6.2.9a) et de 0,30 Pa (*cf.* Fig. 6.2.9b). Quelle que soit la pression de dépôt, nous retrouvons les mêmes tendances que celles déduites des mesures MOSS :

- si la **taille des grains augmente**, la pente des droites $\sin^2(\Psi)$ diminue en valeur absolue, indiquant une **diminution de l'amplitude de la contrainte de compression** ;
- si la **vitesse de dépôt augmente**, l'amplitude de la **contrainte de compression moyenne dans le film augmente**.

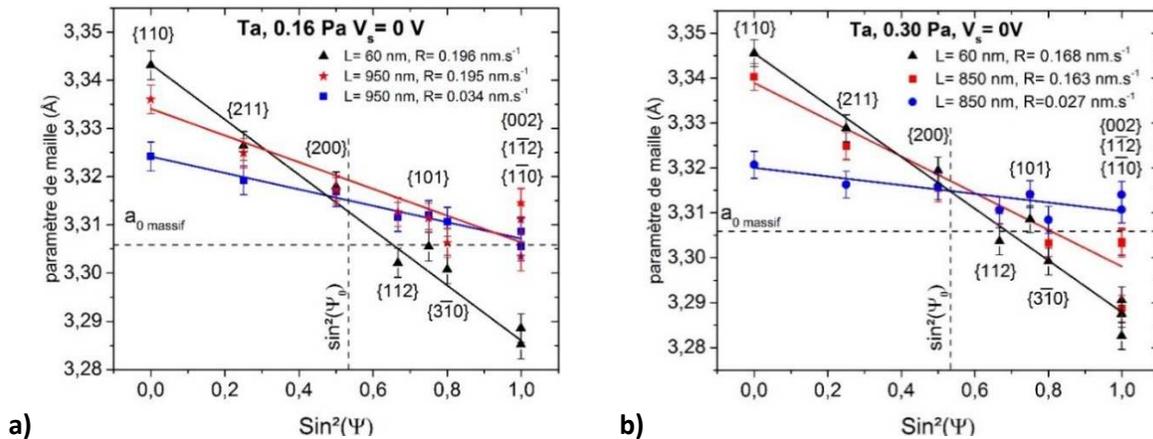


Figure 6.2.9 : Mesures du paramètre de maille en fonction du $\sin^2(\Psi)$ des films minces de Ta- α déposés sur des alliages de c-Mo $_{1-x}$ Si $_x$ à une pression de travail de : a) 0,16 Pa ; b) 0,30 Pa.

En plus de la variation de la contrainte moyenne dans le film, il est possible de mettre en évidence la variation du paramètre de maille libre de contrainte à partir de ces courbes. Pour plus de clarté, les figures 6.2.10a et 6.2.10b résument les variations de la contrainte moyenne dans le film et du paramètre de maille libre de contrainte en fonction de $1/L$ et de R , respectivement, pour des films déposés à différentes vitesses dans le cas d'une pression de travail de 0,16 Pa.

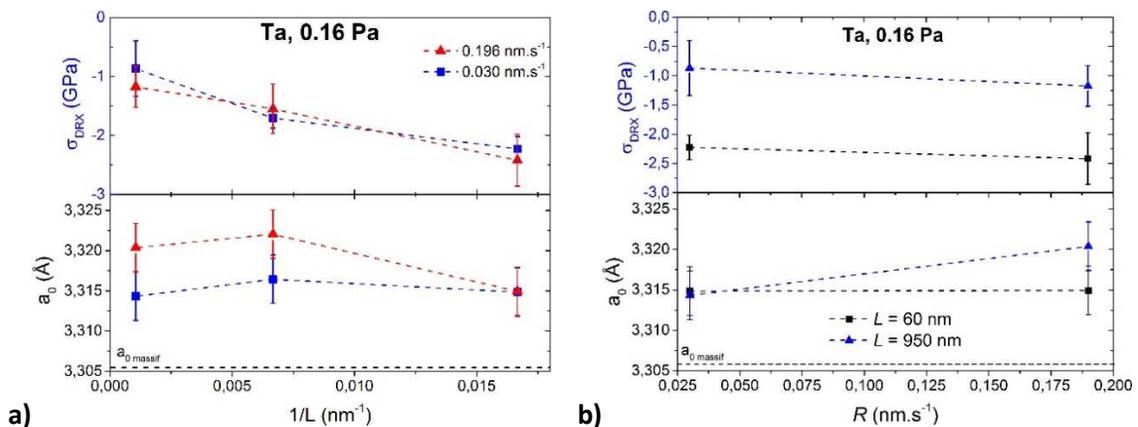


Figure 6.2.10 : Variations de la contrainte moyenne dans le film σ_{DRX} et du paramètre de maille libre de contrainte a_0 pour des films de Ta déposés sous une pression de travail de 0,16 Pa : a) En fonction de la taille latérale des grains à faible et forte vitesse ; b) En fonction de la vitesse de dépôt pour deux tailles de grains extrême.

Précisons tout d'abord que nous avons remarqué (non présenté) une plus forte anisotropie de la contrainte dans le cas de films à gros grains déposés à forte vitesse avec ou sans tension de polarisation. Sinon, quelle que soit la pression de dépôt, nous pouvons observer que :

- à **faible taille de grains** ($L = 60$ nm) le **paramètre de maille libre de contrainte n'est pas sensible à la variation de la vitesse de dépôt** ($a_0 = 3,315$ Å à 0,16 Pa) ;
- à **forte taille de grains** ($L = 950$ nm), une **augmentation de la vitesse de dépôt entraîne un gonflement du paramètre de maille libre de contrainte de 0,2 % environ**. Ce gonflement, quoiqu'assez faible, corrobore le scénario suivant lequel à forte vitesse de dépôts sur des films à large taille de grains, la concentration d'atomes de Ta interstitiels dans le volume des grains est maximisée.

Notons que pour tous les films, le paramètre de maille libre de contrainte obtenu est supérieur ($\sim 0,3\%$) au paramètre de maille libre de contrainte du Ta massif ($a_0 = 3,3058 \text{ \AA}$). Ces résultats indiquent un **état de contrainte-déformation triaxial**, quelles que soient les conditions de dépôts, lors de la croissance de films minces de Ta- α . Néanmoins, la composante intra-grain de cette **contrainte triaxiale** (*i.e.* la contrainte hydrostatique σ_{hydr}) **n'est sensible à la vitesse de dépôt qu'uniquement lors de la croissance de films de Ta à gros grains** et celle-ci devient même **prépondérante lorsque la vitesse de dépôt est suffisamment élevée** (*cf.* Fig. 6.2.11). L'ajout d'une tension de polarisation de -90 V ne fait que renforcer cet effet déjà présent en l'absence de tension de polarisation, contrairement au cas des films minces de Mo décrits par Fillon *et al.* [Fillon, 2010a] dont l'état de contrainte-déformation était triaxial uniquement lorsqu'une tension de polarisation suffisante était appliquée en cours de dépôt.

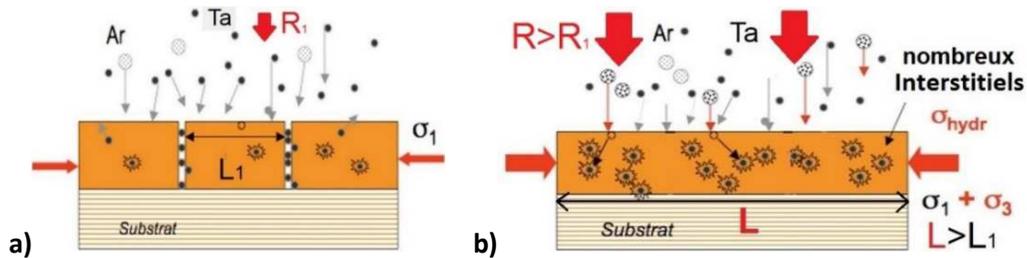


Figure 6.2.11 : Schémas décrivant l'état de contrainte-déformation de films minces de Ta à : **a)** Petits grains et/ou faible vitesse de dépôt ; **b)** Gros grains et forte vitesse de dépôt.

- **Preuves supplémentaires du piégeage d'atomes en excès en position interstitielle**

Cette tendance au gonflement du paramètre de maille libre de contrainte sur les gros grains à forte vitesse de dépôt n'est pas flagrante, néanmoins, celle-ci peut aussi être mise en évidence par l'étude de l'asymétrie des pics de Bragg (*cf.* Fig. 6.2.12).

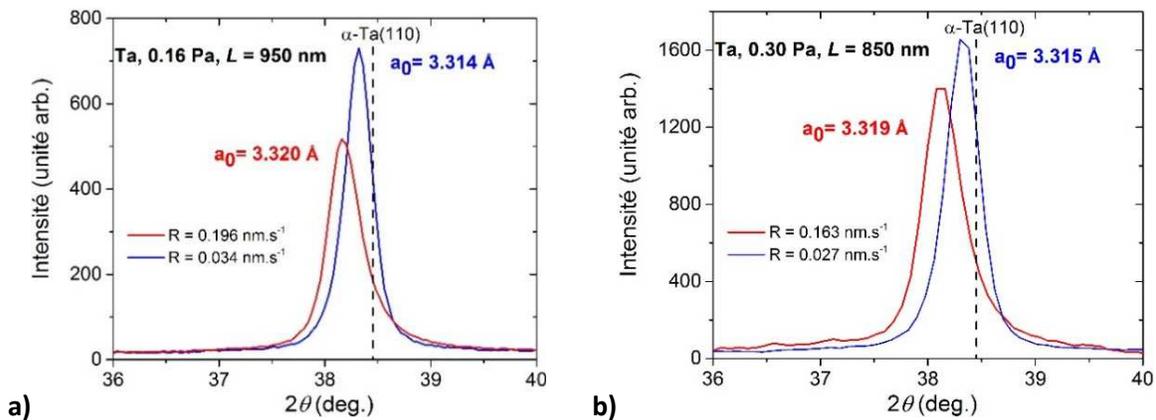


Figure 6.2.12 : Diffractogrammes du pic de diffraction α -Ta(110) obtenus en géométrie de Bragg-Brentano symétrique pour des films de Ta déposés à : **a)** 0,16 Pa, $L = 950 \text{ nm}$ et $R = 0,034$ ou $0,196 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$; **b)** 0,30 Pa, $L = 850 \text{ nm}$ et $R = 0,027$ ou $0,163 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$.

L'ajustement de ces pics de diffraction obtenus en géométrie symétrique $\vartheta - 2\vartheta$ par une fonction de type pseudo-Voigt permet d'obtenir une valeur d'asymétrie proche de 0 pour les films déposés à faible vitesse, alors qu'une valeur de 0,13 (0,16 Pa) et 0,20 (0,30 Pa) est nécessaire pour reproduire le profil des raies dans le cas des films déposés à forte vitesse. Cette asymétrie se traduit par un élargissement du pic de Bragg vers les grands angles, ce qui est caractéristique de la présence **de défauts de types interstitiels**⁷⁶

⁷⁶ La présence de défauts de type lacunaire entraînerait une asymétrie du pic du côté des petits angles. La concentration en défauts ne peut bien entendu pas être déduite de mesures par DRX, l'analyse est seulement quantitative. Celle-ci paraît d'ailleurs extrêmement difficile à obtenir, des essais pourraient être tentés par RBS en mode canalisation.

[Ehrhart, 1994]. A noter que cette asymétrie n'est pas visible pour des échantillons à petite taille de grains ($L = 60$ ou 150 nm). Des mesures XRR réalisées sur ces échantillons confirment une densification du film ($\rho_{Ta} = 16,7 \text{ g.cm}^{-3}$ ($L = 60 \text{ nm}$, $R = 0,030 \text{ nm.s}^{-1}$) ; $\rho_{Ta} = 17,4 \text{ g.cm}^{-3}$ ($L = 950 \text{ nm}$, $R = 0,196 \text{ nm.s}^{-1}$)) lorsque L et R augmentent.

- **Étude de la stabilité des défauts**

L'étude de la stabilité de ces défauts sous irradiation aux ions de moyenne énergie (Kr^+ , 360 keV) est présentée figure 6.2.13. Sur la figure 6.2.13a, pour un film de Ta à gros grains ($L = 950 \text{ nm}$), déposé à une vitesse de dépôt intermédiaire ($R = 0,090 \text{ nm.s}^{-1}$) avec une tension de polarisation de -90 V , la contrainte moyenne dans le film et le paramètre de maille libre de contrainte chutent drastiquement dès la première dose d'irradiation à $0,165 \text{ dpa}$, ce dernier passant de $3,323$ à $3,313 \text{ \AA}$ ($0,3 \%$), indiquant ainsi une très forte instabilité des défauts créés en cours de dépôt. A noter que ce résultat est identique pour un film déposé sans tension de polarisation, mais l'amplitude du phénomène est légèrement plus faible ($0,2 \%$).

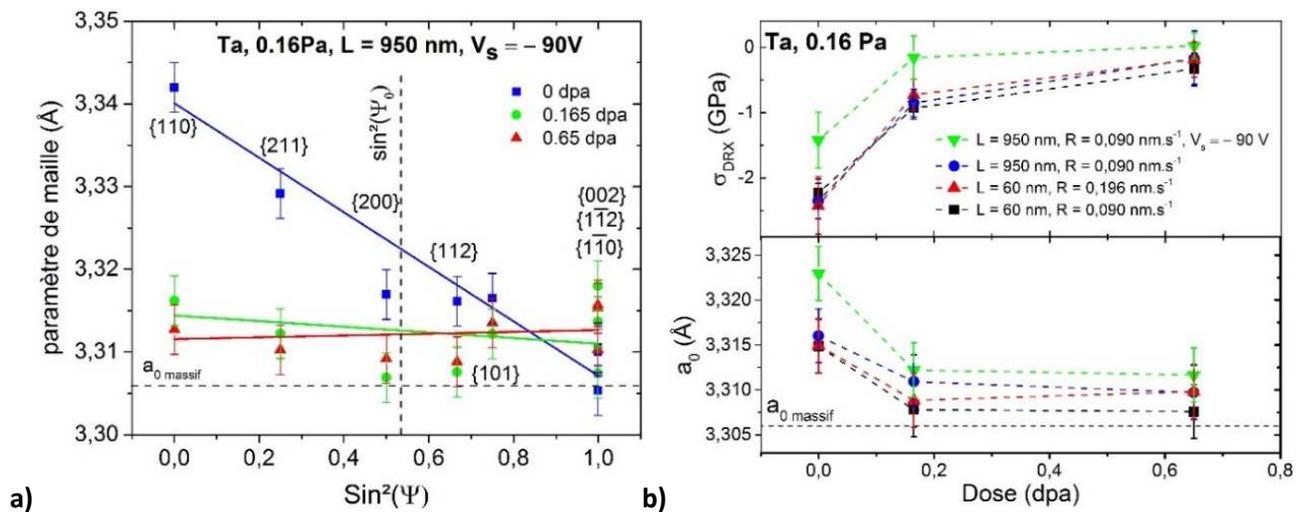


Figure 6.2.13 : a) Mesures du paramètre de maille en fonction du $\sin^2(\Psi)$ pour un film de Ta- α ($P_{Ar} = 0,16 \text{ Pa}$, $L = 950 \text{ nm}$, $V_s = -90 \text{ V}$) avant et après irradiation à $0,165$ et $0,65 \text{ dpa}$; b) Evolution de la contrainte moyenne et du paramètre a_0 pour des films de Ta- α de différentes tailles de grains et conditions de dépôt.

La figure 6.2.13b permet de mettre en évidence que **cette évolution est en fait similaire quelles que soient les conditions de dépôt**. Cependant, **l'amplitude de ce phénomène est d'autant plus grande que la taille des grains est élevée, confirmant la stabilisation préférentielle de défauts interstitiels pour les films à grande taille de grains**. A noter que l'ajout d'une tension de polarisation en cours de dépôt, pour une pression de $0,16 \text{ Pa}$, entraîne un gonflement supplémentaire de la maille. **Une irradiation à plus forte dose ($0,65 \text{ dpa}$) n'a pas d'effet significatif sur le paramètre de maille libre de contrainte mais permet quasi-intégralement de relaxer la contrainte de croissance en compression**. Ceci permet de penser que **ce second mécanisme de relaxation est lié à une modification des défauts incorporés dans les joints de grains, plus stables** et n'ayant pas d'impact sur le paramètre de maille libre de contrainte.

En conclusion, cette étude des champs de déformation-contrainte a permis de confirmer l'existence de deux sources de contraintes de compression liées au même processus amont, à savoir « l'implantation » d'atomes en excès sous la surface du film. Suivant la **microstructure** (L) et la **cinétique** (R), ces défauts peuvent s'incorporer préférentiellement dans les joints de grains ou bien être piégés au cœur des grains, entraînant dans ce dernier cas un gonflement du paramètre de maille et des défauts très instables facilement relaxés aux interfaces sous irradiation aux ions de moyenne énergie.

6.3 Développement des contraintes dans un film mince lors d'une croissance dans des conditions énergétiques : extension du modèle de Chason

6.3.1 Idées à la base du modèle

Les études précédemment développées nous ont conduit aux constats suivants : lors du dépôt de films minces constitués d'atomes de faible mobilité atomique (Mo, Ta), la densification du film se fait par des phénomènes de collisions qui entraînent l'**incorporation dans le film d'atomes en excès** qui, lorsque la vitesse de croissance et la taille des grains sont suffisamment élevées **restent, en partie, piégés dans les grains en position interstitielles (I)** et entraînent une contrainte de compression dans le film. Sinon, ces défauts de type interstitiel en excès peuvent :

- soit **se relaxer en surface ou se recombinaison avec des lacunes (II)**, ce qui n'aura aucun effet sur la contrainte. Cette relaxation en surface est très dépendante de la cinétique de croissance ;
- soit venir **densifier les joints de grains (III)** par collisions successives, ce qui entraînera une contrainte de croissance en compression. Cette contrainte de compression est donc très dépendante de la taille des grains.

Une dernière hypothèse possible consiste en la diffusion « hyperthermique » depuis la surface vers les joints de grains (IV). Ces différents mécanismes (I à IV) sont schématisés sur la figure 6.3.1a. La figure 6.3.1b permet de définir les paramètres utilisés pour prendre en compte les mécanismes proposés dans le nouveau modèle.

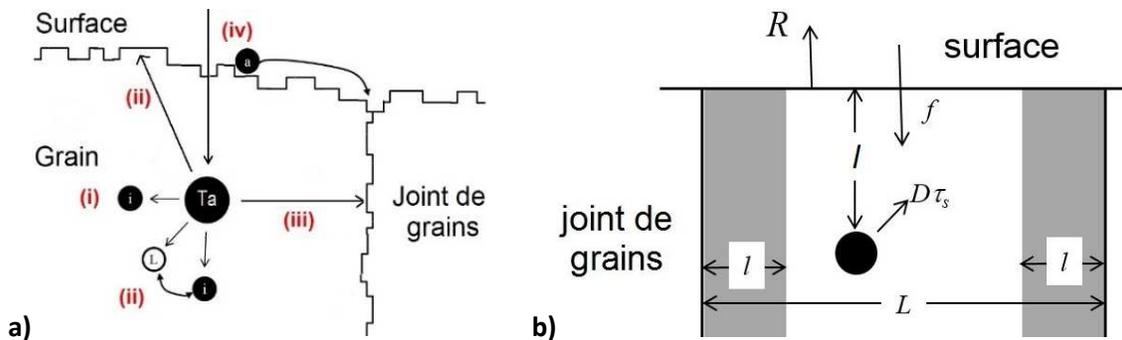


Figure 6.3.1 : a) Schéma des différents mécanismes possibles d'évolution des défauts « implantés » lors de dépôts énergétiques ; b) Définition des paramètres liés aux mécanismes décrits en figure 6.3.1a.

Sur cette figure, le rond noir représente un défaut en position interstitielle créé, à une profondeur l , sous la surface suite à l'impact d'une particule énergétique :

- la **profondeur l** à laquelle celui-ci est créé dépend de l'énergie des particules incidentes (espèce atomique pulvérisée, atomes d'Ar rétrodiffusés, pression de travail, tension de polarisation appliquée aux ions Ar⁺ du plasma) ;
- ce défaut a une **diffusivité D_i** qui dépend de l'espèce chimique considérée et de la température ;
- la **taille latérale des grains** est fixée à L ;
- la **surface se déplace vers le haut à une vitesse R** égale à la vitesse de dépôt ;
- le **taux de défauts créés dans une couche** par un **flux de particules énergétiques f** est **cof** .

- les **régions grisées** en limite des joints de grains, d'épaisseur proportionnelle à l^{77} , représentent les zones à l'intérieur desquelles **l'incorporation d'atomes se fait spontanément dans le joint de grain**. Ce mécanisme est considéré comme étant **sans diffusion** (athermique) et seulement dû aux collisions atomiques successives ;
- la **relaxation du défaut en surface** est caractérisée par le temps τ_s mis par celui-ci pour atteindre la surface. Si le défaut n'a pas atteint la surface dans le temps imparti, alors celui-ci restera piégé dans le grain sous forme d'auto-interstitiel ou d'agrégats d'interstitiels.

6.3.2 Mise en équation

L'équation 6.3.1 permet de définir la contrainte de croissance lors de dépôts énergétiques $\sigma_{SS}^{pulvé}$ comme la somme de la contrainte de croissance du modèle de Chason $\sigma_{SS}^{croissance}$ (cf. Eq. 6.1.7) et de la contrainte induite par l'énergie déposée σ_{SS}^{dep} :

$$\sigma_{SS}^{pulvé} = \sigma_{SS}^{croissance} + \sigma_{SS}^{dep}(E, L, l, f, R) \quad (6.3.1)$$

La contrainte induite par l'énergie déposée a deux composantes :

- la première est liée à l'incorporation d'atomes dans les joints de grains par collisions successives $\sigma_{joints}^{énergétique}$ et est définie par l'équation 6.3.2. Parce que ce processus n'implique aucune diffusion, il ne dépendra que du nombre de particules énergétiques par atome déposés f/R ;

$$\sigma_{joints}^{énergétique} = A_0 \left(\frac{l}{L} \right) \quad (6.3.2)$$

Avec, $A_0(E, R, f)$: un terme non calculé explicitement utilisé comme paramètre d'ajustement pour comparer le modèle à l'expérience ;
 l/L : un facteur qui permet de ne considérer que la proportion du grain dont tous les défauts vont dans les joints de grains.

- la seconde source de contrainte due à l'énergie déposée est la stabilisation d'atomes en excès à l'intérieur des grains. Pour l'obtenir, il convient de définir la concentration en défauts dans les grains C qui peut être déduite de l'équilibre entre la création et l'annihilation des défauts. Elle doit satisfaire à l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dC}{dt} = \frac{1}{l} (c_0 f - CR) - \frac{C}{\tau_s} \quad (6.3.3)$$

Le premier terme du membre de droite correspond à la **quantité de défauts introduits dans la couche, au taux $c_0 f$, durant la croissance** à la vitesse R . $\frac{c_0 f}{R}$ est une quantité constante. Le second terme représente le taux auquel les défauts se relaxent à la surface. Il est déterminé par un temps caractéristique τ_s nécessaire pour la relaxation des défauts en surface. Le temps caractéristique est compliqué du fait que la surface se déplace vers le haut à la vitesse R , impliquant qu'une condition aux limites varie. Ceci peut être pris en compte en mettant en équation la distance de diffusion avec la distance à la surface :

⁷⁷ Le paramètre l a été choisi de manière à ne pas ajouter une nouvelle variable pour l'ajustement paramétrique ; celui-ci étant du même ordre de grandeur que la profondeur d'implantation des défauts sous la surface.

$$\sqrt{D_i \tau_s} = l + R \tau_s \quad (6.3.4)$$

En résolvant cette équation on obtient :

$$\tau_s = \frac{l}{R} \left[\alpha - 1 - \alpha \sqrt{1 - \left(\frac{2}{\alpha}\right)} \right] \text{ si et seulement si } \alpha > 2 \quad (6.3.5)$$

Avec, $\alpha = \frac{D_i}{2Rl}$.

En régime stationnaire, $\frac{dC}{dt} = 0$, la concentration de défauts dans la couche C_{ss} s'écrit alors :

$$C_{ss} = \frac{c_0 f}{R} \frac{1}{\left(1 + \frac{l}{R \tau_s}\right)} \quad (6.3.6)$$

Pour $\alpha < 2$, le taux de relaxation de défauts en surface est nul, tous les défauts sont retenus dans les grains et la concentration en défaut sature à une valeur $C_{ss} = \frac{c_0 f}{R}$. Ainsi, la contrainte de compression due au piégeage d'atomes en excès à l'intérieur des grains est représentée par l'équation 6.3.7 :

$$\sigma_{grain}^{énergétique} = \left(1 - \frac{l}{L}\right) \sigma_0 C_{ss} \quad (6.3.7)$$

Avec, σ_0 : la contrainte induite par un défaut piégé dans le grain ;

$\left(1 - \frac{l}{L}\right)$: un facteur qui permet de ne prendre en compte que la partie du grain qui ne se trouve pas à une distance inférieure à l d'un joint de grain.

Il est fondamental d'explicitier ici le choix de l'équation différentielle et du temps caractéristique que nous avons fait. Si nous avons résolu l'équation différentielle à 1D d'un modèle de diffusion classique, nous aurions obtenu une équation solution de la forme :

$$C_{ss} = \frac{c_0 f}{R} \left(1 - e^{-\frac{Rl}{D_i}}\right) \quad (6.3.8)$$

Ainsi, nous aurions obtenu un temps caractéristique $\tau = \frac{l^2}{D_i}$ indépendant de R ! Dans ce cas, le profil d'incorporation des défauts près de la surface ($0 < z < l$), avec z selon la direction normale à la surface du film, ne serait pas dépendant de la vitesse à laquelle se déplace la surface. Pour éviter cet écueil, nous avons défini τ_s avant de se placer dans le cas stationnaire et de résoudre l'équation différentielle. En revanche, d'aucun peut remarquer que les cas limites obtenus par les équations 6.3.6 et 6.3.8 lorsque $R \rightarrow 0$ ($\alpha \rightarrow \infty$) et $R \rightarrow \infty$ ($\alpha < 2$) sont similaires avec respectivement $C_{ss} \rightarrow 0$ et $C_{ss} \rightarrow \frac{c_0 f}{R}$.

La combinaison des équations précédentes permet d'obtenir le modèle étendu d'évolution de la contrainte de croissance en régime stationnaire durant des dépôts énergétiques :

$$\sigma_{ss}^{pulsé} = \sigma_{ss}^{croissance} + \sigma_{joints}^{énergétique} + \sigma_{grain}^{énergétique} = \left[\sigma_c + (\sigma_T - \sigma_c) e^{-\frac{\beta D_{eff}}{RL}} \right] + A_0 \left(\frac{l}{L}\right) + \left(1 - \frac{l}{L}\right) \frac{B_0}{\left(1 + \frac{l}{R \tau_s}\right)} \quad (6.3.9)$$

Avec, $B_0 = \sigma_0 c_0 \frac{f}{R}$ un terme constant.

La dépendance des différents termes avec la vitesse de dépôt et la taille des grains est représentée sur les figures 6.3.2a et 6.3.2b respectivement.

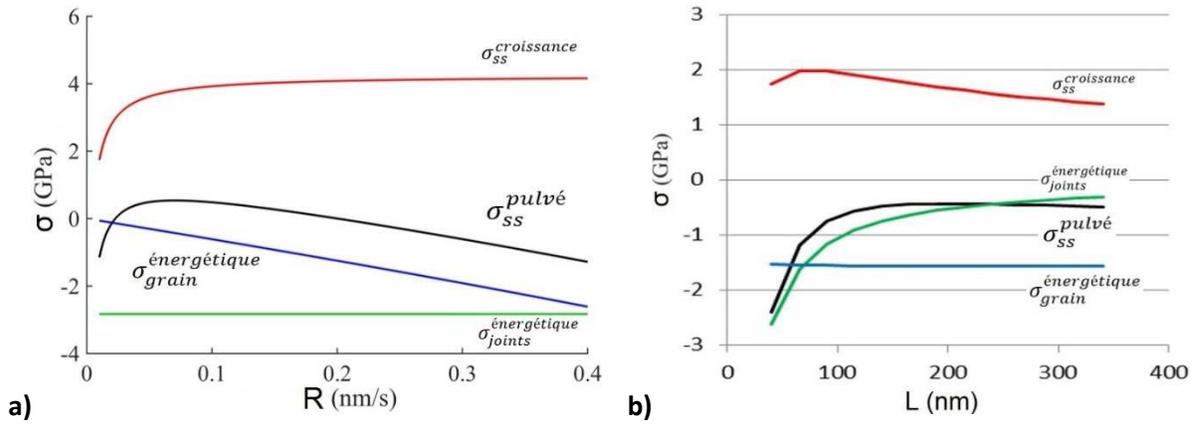


Figure 6.3.2 : Evolution des différents termes de contrainte du modèle étendu en fonction de : a) R ; b) L .

Les courbes de la figure 6.3.2a ont été obtenues en utilisant les paramètres d’ajustement pour la série de films minces de Mo déposés à une pression de 0,24 Pa par pulvérisation magnétron (cf. Tab. 6.3.1). La figure 6.3.2b a été obtenue en utilisant les paramètres d’ajustement de la série d’échantillons déposée par HiPIMS. Sur ces courbes, nous pouvons voir que le modèle ($\sigma_{SS}^{pulvé}$) semble retracer toutes les évolutions vues expérimentalement :

- l’amplitude de la contrainte de compression augmente lorsque la vitesse de dépôt augmente ;
- l’amplitude de la contrainte de compression diminue jusqu’à atteindre une valeur stationnaire en légère compression lorsque la taille des grains augmente ;
- la contribution de la contrainte du modèle de croissance non-énergétique est en tension, ce qui est typique des éléments de faible mobilité atomique. En revanche, l’amplitude de la contrainte de tension est censée augmenter avec la vitesse de dépôt, ce qui n’est pas observé dans nos expériences. Cependant, simultanément, la contribution due au piégeage d’atomes dans les grains impliquant une compression augmente, contrebalançant ainsi l’effet de vitesse du modèle non-énergétique ;
- la contribution due aux joints de grains est inversement proportionnelle à la taille des grains. Celle-ci sera d’autant plus forte que la pression de travail sera faible, ainsi, $\sigma_{SS}^{pulvé}$ est d’autant plus compressive que la pression de travail est faible (cf. Fig. 6.3.3a) et ce jusqu’à obtenir une saturation de l’amplitude de la contrainte de compression.

6.3.3 Accord modèle-expérience

Afin d’ajuster le modèle (cf. Eq. 6.3.9) aux données expérimentales nous avons utilisé une méthode non-linéaire des moindres carrés. Compte-tenu du grand nombre de paramètres, des restrictions ont été appliquées sur certains d’entre eux de façon à produire un jeu de paramètres, certes optimisés, mais ayant physiquement un sens. Les paramètres A_0 , B_0 et I sont liés à la composante σ_{SS}^{dep} et donc sont supposés varier avec la pression de travail. Si chacun d’entre eux est ajusté indépendamment des autres, l’accord modèle-expérience peut s’avérer excellent, mais cela ne reflète pas la réalité physique du dépôt qui implique que l’énergie des particules incidentes est proportionnelle à $(P_0 - P)$, où P_0 est une valeur de pression seuil pour la création de défauts dans un matériau donné. Le choix a été fait de retenir une dépendance linéaire de ces paramètres en fonction de $(P_0 - P)$. Les paramètres $\sigma_T(L)$, σ_c et D_i sont maintenus constants car ceux-ci ne sont pas censés varier significativement dans la gamme d’énergies déposée. A noter que $\sigma_T(L)$ est donnée pour $L = 50$ nm et que celle-ci peut être calculée pour les autres tailles de grains en utilisant $\sigma_T(L) = 4,24 \sqrt{\frac{50}{L}}$. Le paramètre βD_{eff} est supposé constant pour chaque technique de dépôt utilisée (dcMS ou HiPIMS) car celles-

ci n'impliquent pas les mêmes énergies mises en jeu et donc une diffusivité de surface effective différente. Les jeux de paramètres complets utilisés pour l'ajustement numérique des données obtenues lors de la croissance de films minces de Mo sont consignés dans le tableau 6.3.1. A noter que tous ces films ont été réalisés au sein du bâti « PUMA » sur lequel avait été montée une alimentation permettant d'utiliser le mode HiPIMS. Les meilleurs ajustements obtenus sont reportés figure 6.3.3a dans le cas de la série dcMS et figure 6.3.3b dans le cas de la série HiPIMS.

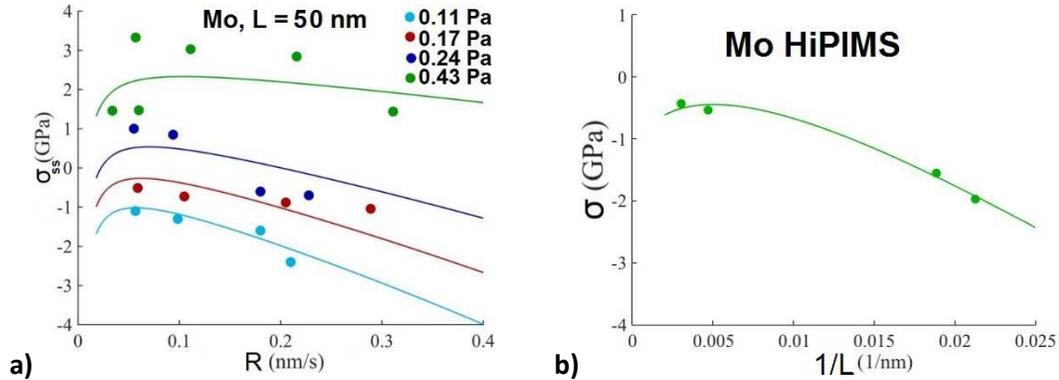


Figure 6.3.3 : Accords modèle-expérience d'évolution de la contrainte de croissance en régime stationnaire lors du dépôt énergétique de films minces de Mo en fonction de : **a)** La vitesse de dépôt, par pulvérisation magnétron à différentes pressions pour $L = 60 \text{ nm}$; **b)** L'inverse de la taille des grains, par HiPIMS avec une vitesse de dépôt de $0,051 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ et une pression de $0,24 \text{ Pa}$.

Mo										
P_{Ar} (Pa)	L (nm.s ⁻¹)	R (nm.s ⁻¹)	σ_r (GPa) à $L = 50 \text{ nm}$	σ_c (GPa)	βD_{eff} (nm ² .s ⁻¹)	D_i (nm ² .s ⁻¹)	P_o (Pa)	A_o (GPa)	B_o (GPa)	l (nm)
dcMS										
0,11	50	variable	4,24	-1,60	0,28	7,2	0,83	-144,7	-46,0	1,45
0,17	50	'''	'''	'''	'''	'''	'''	-132,7	-42,2	1,33
0,24	50	'''	'''	'''	'''	'''	'''	-118,7	-37,7	1,19
0,43	50	'''	'''	'''	'''	'''	'''	-80,7	-25,7	0,81
HiPIMS										
0,24	varié	0,051	'''	'''	1,29	'''	N/A	-81,9	-173	1,28

Tableau 6.3.1 : Jeux de paramètres utilisés pour l'ajustement numérique des données expérimentales de variation de la contrainte de croissance dans le cas de films minces de Mo. Les guillemets représentent un paramètre identique à la case située au-dessus.

Pour les dépôts effectués par pulvérisation magnétron à $0,43 \text{ Pa}$, le modèle ne parvient pas à reproduire fidèlement la forte contrainte en tension autour de $+3 \text{ GPa}$. A noter que les valeurs expérimentales sont fortement dispersées dans ce cas, sans doute à cause de la formation de films poreux (sous-denses), comme en témoigne la contrainte de tension, et peu reproductibles. Pour toutes les autres conditions de dépôt, la variation de la contrainte de croissance avec la vitesse de dépôt, la pression et la taille de grains est systématiquement retrouvée. **Pour parvenir à ce bon accord, une valeur de $\beta D_{eff} = 0,28 \text{ nm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ a été utilisée**, valeur nettement inférieure à celle obtenue lors de la croissance par électrodéposition de films minces de Cu ($128 \text{ nm}^2\cdot\text{s}^{-1}$), ce qui est cohérent, le Mo étant un métal de plus faible mobilité. En revanche, le rapport de leur température de fusion laisserait apparaître une valeur théoriquement encore plus faible que celle utilisée, ce qui pourrait indiquer que le dépôt d'énergie en surface augmenterait significativement la diffusion des adatoms [Zhou, 1999]. Cependant, pour obtenir une meilleure précision sur cette valeur, des dépôts à plus faible vitesse seraient nécessaires. A noter que la valeur utilisée lors de dépôts par HiPIMS est supérieure, ce qui est cohérent avec la plus forte densité d'énergie déposée par cette technique. Néanmoins, dans le cas de l'HiPIMS, une seule série de donnée existe et donc l'incertitude sur les valeurs d'ajustement demeure, d'autant plus qu'un ajustement qualitativement correct peut être obtenu en utilisant la même valeur de βD_{eff} que dans le cas de dépôts par pulvérisation magnétron. **La valeur de D_i , utilisée ($7,2 \text{ nm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) pour caractériser**

la diffusion des atomes de Mo interstitiels est difficile à comparer à la littérature. D'une part parce que sa détermination est très complexe et a fait l'objet de nombreuses recherches assez contradictoires. L'énergie d'activation pour la diffusion d'atomes de Mo en positions interstitielles est très faible, de l'ordre de 0,01 eV [Han, 2002], mais la valeur du coefficient de diffusion fait débat. Les valeurs reportées semblent bien plus élevées que la valeur issue de notre ajustement, citons la valeur de $1260 \text{ nm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [Pasianot, 2000] ou bien encore une valeur de l'ordre de $10^{10} \text{ nm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [Starikov, 2011]. Néanmoins, la valeur de diffusivité des interstitiels obtenue lors de l'ajustement numérique par notre modèle des valeurs de contrainte pour des films de Ta déposés à différentes vitesses de dépôt et tailles de grains (cf. Tab. 6.3.2 & Fig. 6.3.4) est similaire ($6,0 \text{ nm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$), laissant penser que cette valeur est réaliste.

Ta										
P_{Ar} (Pa)	L (nm.s ⁻¹)	R (nm.s ⁻¹)	σ_T (GPa)	σ_c (GPa)	βD_{eff} (nm ² .s ⁻¹)	D_i (nm ² .s ⁻¹)	P_o (Pa)	A_o (GPa)	B_o (GPa)	l (nm)
dcMS										
0,16	60	variable	0,50	-1,30	5,23	6,0	0,83	-153	-111	0,22
'''	150	'''	'''	'''	'''	'''	'''	'''	'''	'''
'''	900	'''	'''	'''	'''	'''	'''	'''	'''	'''

Tableau 6.3.2 : Jeux de paramètres utilisés pour l'ajustement numérique des données expérimentales de variation de la contrainte de croissance dans le cas de films minces de Ta. Les guillemets représentent un paramètre identique à la case située au-dessus.

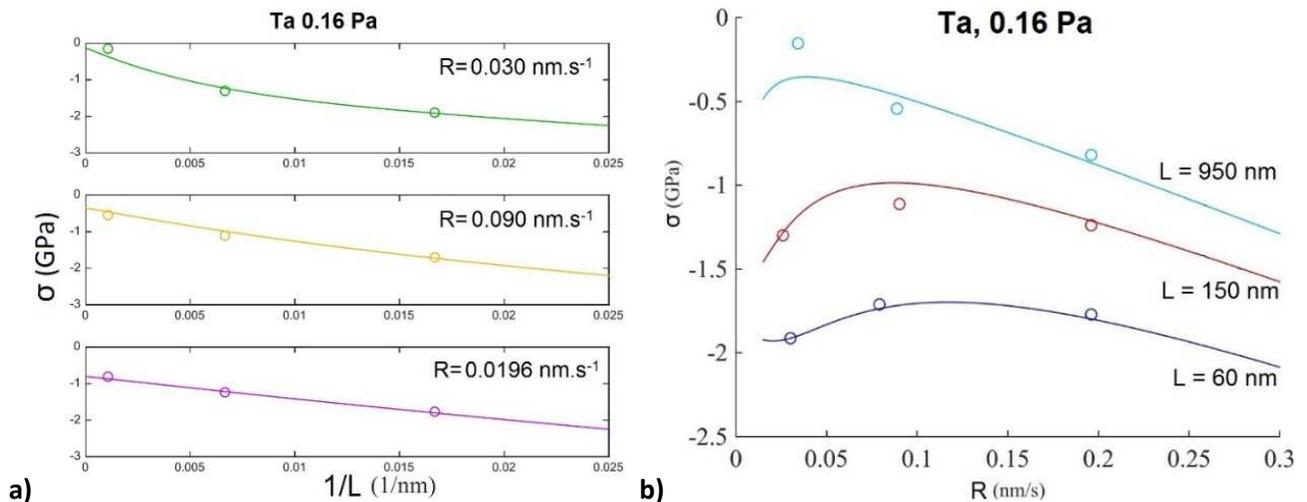


Figure 6.3.4 : Accords modèle-expérience d'évolution de la contrainte de croissance en régime stationnaire lors du dépôt énergétique de films minces de Ta en fonction de : a) $1/L$ pour différentes vitesses de dépôt ; b) R à trois tailles grains.

Pour tous les ajustements proposés, **l'énergie des particules incidentes dépend linéairement de la pression**, ce qui est en accord avec les calculs effectués à l'aide du logiciel SIMTRA [Van Aeken, 2008] et présentés section 1.1.2b pour le Ta ainsi que dans la thèse d'A. Fillon [Fillon, 2010a] dans le cas de films minces de Mo. A noter que Fillon *et al.* obtenaient une valeur de pression seuil P_o d'environ $0,69 - 0,83 \text{ Pa}$ ⁷⁸, similaire à celle obtenue pour les différents ajustements. Les calculs SIMTRA effectués dans le cas de films minces de Mo et de Ta ont montré que l'énergie moyenne des atomes déposés est de l'ordre de 20 et 30 eV respectivement. A ces énergies, des calculs menés pour le Mo par Magnfält *et al.* à l'aide du logiciel TRIM [Magnfält, 2013a] ont montré que la distance maximum d'implantation des défauts est de l'ordre du nanomètre alors que des reculs peuvent survenir jusqu'à environ 2 nm. **Ces résultats permettent de considérer que la valeur de l obtenue dans le cas du Mo (0,8 – 1,7 nm) est raisonnable.** Néanmoins, l'utilisation de TRIM pour de si faibles énergies des atomes incidents est discutable. La valeur de l obtenue

⁷⁸ Ces valeurs sont obtenues par extrapolation linéaire à partir des courbes $E_{dep} = f(P_{Ar})$ [Fillon, 2010b] de la pression de travail pour laquelle les espèces déposées sont thermalisées.

dans le cas de films minces de Ta (0,22 nm) est plus faible, ce qui semble qualitativement en accord avec le fait que l'énergie seuil de déplacement dans le Ta (80 eV) est supérieure à celle dans le Mo (60 eV). A noter que l'utilisation d'une distribution de la profondeur d'insertion des défauts à la place de la valeur fixe l a été essayée. Aucune amélioration significative de la qualité des ajustements n'a été décelée.

La contribution due aux joints de grains a été considérée indépendante de tout mécanisme de diffusion et incorporation athermique favorisée par collisions successives. A titre d'essai, un modèle incluant une diffusion aux joints de grains a été utilisé, mais celui-ci menait inévitablement tout défaut de volume à finir piéger dans un joint de grain car les interstitiels en excès n'avaient pas de limite de temps pour diffuser⁷⁹. Coupler ce mécanisme à celui de la formation d'agrégats de défauts devait permettre de limiter cet effet [Insepov, 2012], mais cela ajouterait un nouveau paramètre au modèle sans permettre d'améliorer notablement la qualité des ajustements. Un dernier mécanisme a été testé consistant en une variation du paramètre σ_c avec l'énergie déposée (*i.e.* fonction de la pression). Ce modèle ne permettait clairement pas de retrouver les résultats expérimentaux, mettant ainsi en évidence **la contribution quasi-inexistante d'une diffusion des adatoms depuis la surface vers les joints de grains dans nos conditions expérimentales**. Enfin, **aucune implantation d'atomes d'Ar dans le film n'a été considérée** dans ce modèle, bien que les mesures RBS (*cf.* §E) aient montré que leur concentration dans les films de Ta pouvait aller, dans les conditions les plus favorables à leur implantation, jusqu'à presque 3 % (~ 1 % dans le Mo, [Debelle, 2004]).

6.4 Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons montré que la dépendance de la contrainte de croissance en régime stationnaire avec le flux d'atomes incident, l'énergie déposée et la microstructure du film était complexe. Néanmoins, par l'utilisation d'une stratégie expérimentale astucieuse et grâce à la sensibilité de la technique MOSS pour sonder les contraintes à l'échelle de la monocouche, il a été possible de découpler l'influence de chaque source de contraintes.

La contrainte de compression lors de la croissance d'éléments de faible mobilité atomique est bien due à la densification du film par des mécanismes d' « atomic peening ». Les interactions entre ce phénomène et la cinétique de croissance, l'énergie déposée et la microstructure sont les suivantes :

- plus l'énergie déposée est grande (*i.e.* la pression de travail faible) plus la contrainte de compression en régime stationnaire augmente ;
- augmenter la vitesse de dépôt entraîne une augmentation de la contrainte de compression. Cet effet est d'autant plus marqué que la taille de grains est grande.

Ainsi, nous avons montré que lorsque l'énergie déposée augmente des défauts sont créés sous la surface de l'échantillon. Ceux-ci sont principalement des atomes implantés en excès dans le film dans des positions de type interstitielles. Ces défauts sont très instables et peuvent :

- se relaxer à la surface ou se recombinaison avec une lacune, ne laissant ainsi aucune trace sur la contrainte de croissance en régime stationnaire ;
- par collisions successives, **être piégés dans un joint de grains** et entraîner **une contrainte de compression**. L'état de déformation-contrainte du film est alors **biaxial** et les **défauts ainsi piégés**

⁷⁹ Cet artefact aurait pu être éliminé en considérant qu'après un certain temps les interstitiels en excès se regroupent sous forme de clusters de défauts et ne sont plus mobiles.

sont plutôt stables. Ceci entraîne une **dépendance linéaire de la contrainte de croissance en régime stationnaire avec la densité de joints de grains ;**

- pour de **grandes tailles de grains et de fortes vitesses de dépôts**, rester **piégés à l'intérieur des grains** et ainsi entraîner une **contrainte de compression** et un état de déformation-contrainte du film mince **triaxial**. En revanche, **ces défauts sont très instables** et une faible irradiation aux ions de moyenne énergie post-dépôt entraîne leur relaxation rapide. Cet effet est accentué lors d'un dépôt sous une tension de polarisation de quelques dizaines d'eV.

Dans le cas de films minces de Ta, une contribution de volume semble persister, sauf dans le cas de films constitués de petits grains déposés à très faible vitesse de dépôt.

Toutes ces observations expérimentales nous ont permis **d'élaborer un modèle d'évolution de la contrainte de croissance lors de dépôts énergétiques à partir du modèle cinétique de Chason**, largement utilisé dans le cas de dépôts non-énergétiques. Ce nouveau modèle est en excellent accord avec nos résultats expérimentaux, principalement dans le cas de la croissance de films minces de Ta pour lesquels nous disposons de plusieurs séries de données et où chacun des paramètres (R , L , P_{Ar}) a été varié indépendamment, permettant un ajustement plus fiable. Néanmoins, des améliorations qualitatives restent à apporter et l'importance relative du modèle de croissance non-énergétique de Chason par rapport au nouveau modèle mériterait d'être vérifiée sur d'autres espèces atomiques de mobilité atomique plus élevée que le Ta ou le Mo (Ir, Ni, Pd...).

Dorénavant, il serait intéressant d'étendre cette étude à des métaux de mobilité intermédiaire, par exemple le Ni, mais aussi l'Ir, dont la structure CFC pourrait impliquer un comportement inattendu sur l'incorporation/relaxation des défauts.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif au cœur de cette thèse était **d'explorer les potentialités des techniques de caractérisation *in-situ* et en temps réel pour sonder, comprendre et contrôler les processus de nucléation-croissance durant le dépôt de films minces métalliques**. Une des spécificités des techniques de dépôt par pulvérisation est l'implication d'un flux de particules énergétiques, dont la distribution d'énergie s'étend typiquement de quelques eV à la centaine d'eV. Il est alors légitime de s'interroger sur l'influence de cet apport d'énergie en cours de dépôt, en particulier sur les mécanismes élémentaires pilotant la croissance comparativement à ceux qui sont effectifs dans des conditions thermalisées (évaporation thermique, électrodéposition). Cet apport d'énergie va interférer non seulement sur les processus de surface (sites de nucléation, mobilité atomique, interdiffusion...) mais également être à l'origine de la création de défauts en volume et du développement d'une contrainte de compression.

Une des possibilités offertes par la pulvérisation magnétron est de pouvoir contrôler non seulement la cinétique (vitesse de dépôt) mais aussi le dépôt d'énergie (en jouant sur les conditions de pression, l'ionisation du plasma et la polarisation du substrat) et ainsi de découpler chaque contribution. Nous avons fait le choix d'explorer une grande variété de métaux dans l'optique de pouvoir dégager, voire catégoriser, des comportements archétypiques. L'idée est aussi de répondre à un certain nombre d'enjeux, d'intérêts fondamentaux mais aussi technologiques, dans l'optique de pouvoir façonner la matière à souhait pour les applications recherchées, à savoir :

- quels sont les critères permettant d'anticiper les modes de croissance et le niveau de contrainte pour un matériau donné ?
- quels sont les mécanismes qui pilotent la nucléation préférentielle d'une phase cristalline ?
- quels sont les processus qui gouvernent la génération et la relaxation des contraintes en cours de croissance ?
- quels sont les effets dynamiques lors de la croissance de systèmes à forte réactivité comme dans le cas d'une interface métal/silicium ?

L'utilisation de diagnostics *in-situ* et en temps réel permet d'apporter des éléments de réponse à cette problématique. Nous avons, dans le cadre de cette thèse, mis à profit le couplage de plusieurs techniques particulièrement sensibles pour étudier les premiers stades de croissance : la courbure du substrat (MOSS) et la réflectivité différentielle de surface (SDRS), utilisées séparément dans des thèses précédentes et la mesure de résistivité électrique développée dans le cadre de cette thèse. Les résultats obtenus au cours des mesures *in-situ*, très riches mais souvent complexes à interpréter par eux-mêmes, ont nécessité des caractérisations structurales, morphologiques et chimiques *ex-situ* par DRX, XRR, AFM, MEB et RBS mais aussi plus locales (MET, EELS) afin d'établir une compréhension globale. Des modèles, basés sur des approches thermodynamiques ou cinétiques, ont été proposés pour appuyer nos conclusions.

Ce travail peut paraître très fondamental, mais ce serait oublier que d'ici 2020-2022 l'industrie microélectronique de pointe vise des dispositifs dont les plus petits motifs ne seront que de seulement 8 nm ; alors nos études sur la formation de siliciures de métaux, largement répandus dans les technologies MOSFET ou CMOS, et sur **la très forte dissymétrie des interfaces Me/Si, Si/Me**, directement en cours de croissance, pourront être d'un intérêt majeur. Pouvoir piloter la croissance d'une variété allotropique donnée (comme dans le cas du Ta) est primordial en raison des propriétés spécifiques associées (électriques, optiques, mécaniques) permettant de répondre aux besoins technologiques. Ce serait aussi oublier que la cause

majeure de défaillance des films minces reste les contraintes résiduelles et que ce travail de thèse donne les clés pour **la définition a priori de conditions de croissance qui permettraient l'obtention de films minces sans contraintes** pour des dépôts par des techniques PVD.

Les résultats significatifs de nos recherches sont résumés ci-dessous. Les nouveaux questionnements, les améliorations possibles de nos approches et les nouveaux axes de recherche d'intérêt que nous pensons d'un intérêt majeur sont reportés ensuite.

Principaux résultats obtenus

La première réalisation importante de cette thèse est technique, avec l'intégration dans le bâti de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron d'une **mesure de résistivité « 4 pointes » in-situ et en temps réel**, tout en préservant l'obtention de **films minces homogènes** en épaisseur et en composition, **l'introduction des échantillons par l'intermédiaire d'un sas** de manière à pouvoir réaliser des séries d'échantillons et la possibilité d'effectuer la mesure lors de **dépôts en rotation**. Par exemple, l'influence des conditions de dépôt (flux d'oxygène, pression de travail, vitesse de dépôt, température du substrat) sur l'épaisseur de percolation de films minces peut être obtenue avec une précision inférieure à la monocouche⁸⁰. A ce titre, nous avons montré **qu'augmenter la température de dépôt, la pression de travail ou la vitesse de dépôt avait pour effet de retarder le phénomène de percolation**. Nous avons également mis en évidence expérimentalement, de manière originale et univoque les prédictions théoriques du modèle de Mayadas-Shatzkes sur le **rôle des joints de grains comme source de résistivité** grâce au contrôle de la taille latérale des grains de films minces de Ta lors d'une croissance sur des sous-couches d'alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$ de différentes stœchiométries.

Au cœur de ce travail expérimental, nous avons démontré la **complémentarité des différents outils de diagnostics in-situ et en temps réel** (MOSS, SDRS, mesure de résistivité) pour caractériser précisément les épaisseurs de percolation et de coalescence (*i.e.* de continuité), mais aussi les réorganisations structurales (cristallisation, changement de phase), lors de la croissance d'éléments métalliques de mobilités atomiques très différentes.

Nous avons mis en évidence que les **métaux de forte mobilité ($T_h > 0,15$)**, ainsi que l'Ir, obéissent à une croissance selon le mode Volmer-Weber (3D) caractérisée par un développement des **contraintes de type C-T-C** (Compression, Tension, Compression). L'épaisseur de percolation a été corrélée à la mobilité atomique (*i.e.* la diffusivité des adatoms). La **contrainte moyenne de tension à la coalescence a pu être ajustée** par le mécanisme de fermeture des joints de grains ou « zipping » décrit par Freund et Chason dans le cas d'îlots hémisphériques répartis régulièrement sur un réseau carré. De façon originale, nous avons prouvé que **le maximum du pic de coalescence correspondait bien à la continuité du film** ; une hypothèse couramment utilisée mais jusque-là jamais démontrée. La relation entre mobilité atomique et relaxation rapide de la contrainte de croissance en régime stationnaire a été mise en évidence ; une mobilité atomique plus faible (par exemple en passant de l'Ag à l'Au) a pour effet de diminuer cette amplitude, ce qui est en accord avec les modèles de Chason et Thompson. La compréhension de l'influence de la mobilité atomique, de la microstructure et des conditions de dépôt (vitesse, énergie déposée) nous a permis de montrer qu'il était par exemple possible de contrôler l'épaisseur de percolation de métaux à croissance 3D par l'intermédiaire d'un **surfactant** et finalement de **contrôler leur taille de grains et la contrainte de compression** en régime stationnaire qui en découle.

⁸⁰ La sensibilité sur la mesure de résistance est inférieure à 1%.

Pour les **métaux de faible mobilité atomique** ($T_h < 0,15$) et pour le Fe, le mode de croissance adopté est de type **Franck-Van Der Merwe (2D)** caractérisé par un **premier stade amorphe** suivi par la **nucléation** de la **phase d'équilibre** de **structure cubique centrée** avec **recristallisation** de la couche d'interface amorphe dans le cas du **Fe** et du **Mo**. Dans le cas du Ta, la phase métastable Ta- β de structure quadratique se forme à 25 °C. Les premiers stades de croissance sur une sous-couche α -Si sont caractérisés par une augmentation de la force, correspondant à la modification **de la contrainte de surface**. Nous avons pu mettre en évidence que l'amplitude du saut de force était proportionnelle à la **différence d'énergie de surface** entre la sous-couche et le film, en accord avec le modèle de Thomas et Müller. Nous avons déterminé par le couplage de mesures MOSS et de résistivité électrique *in-situ* les épaisseurs de transition de phases dans le cas du Mo, d'alliages $\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$, du W et du Fe, en montrant cependant également la limitation de ces techniques dans le cas du Ta. La très forte sensibilité de la contrainte de croissance en régime stationnaire à l'énergie déposée mise en évidence dans le cas du Ta a été reliée au mécanisme d' « atomic peening ».

Nous avons cherché à comprendre l'origine de la nucléation préférentielle et de la stabilisation de la phase métastable Ta- β lors d'une croissance par pulvérisation sur substrat neutre. Plusieurs causes avaient été avancées dans la littérature : incorporation d'oxygène, énergie déposée et meilleure résilience à l'incorporation de défauts. Une étude approfondie de la littérature ne permettait pas de dégager de paramètre pertinent quant à la stabilisation de cette phase. Nous avons montré que quelle que soit l'énergie déposée (25 – 85 eV/at) et même sous irradiation aux ions de moyenne énergie (Kr^{2+} , 360keV) **aucune transformation vers la phase d'équilibre** n'était obtenue. **Lors de la croissance du Ta sur substrats neutres, le film est amorphe jusqu'à une épaisseur de 2,2 nm**. Partant de là, nous avons appliqué une description thermodynamique du phénomène de nucléation-croissance qui a permis de montrer que la phase métastable Ta- β était favorisée à 25 °C grâce à la **minimisation des énergies de surface/interface**. La faible différence de volume atomique et de résistivité entre la phase β et la maille amorphe empêchent la détection de cette transition de phase que ce soit par mesures de courbure ou de résistivité. Nous avons alors mis cette description thermodynamique à l'épreuve de la **température**, ce qui a conduit à prévoir l'existence d'un domaine en température où les films seraient biphasés, avant d'atteindre une température seuil au-dessus de laquelle la phase stable α est uniquement formée. Expérimentalement, la température d'obtention d'un film de Ta- α pur a été de 321°C, lorsqu'aucune tension de polarisation n'est appliquée, sinon, à forte tension de polarisation (*i.e.* lors d'une forte création de défauts en cours de croissance) le biphasage du film persiste jusqu'à au moins 450°C. Ainsi, nous avons pu rendre cohérents les résultats de la littérature en mettant en exergue un mauvais contrôle de la température du substrat, dépendant de la géométrie des bâtis utilisés, par les différents auteurs.

Une étude approfondie des premiers stades de croissance d'un métal de **mobilité intermédiaire**, le **Pd**, sur différentes **sous-couches de Si ou de Ge** a mis en évidence la très **forte réactivité d'interface** qui caractérise ces systèmes et conduit à une **croissance 2D** alors que sur une couche barrière telle α -**SiOx**, la **croissance** se produit selon le mode **Volmer-Weber**. Le scénario proposé pour rendre compte de la croissance spécifique sur α -Si et des interactions chimiques à l'interface a été étayé grâce à des études par MET, AFM, DRX et XRR : il implique la **formation d'un siliciure d'interface** dès le début du dépôt ($h_f < 1$ nm) qui est initialement **amorphe** et qui **crystallise** sous la phase hexagonale **Pd₂Si** à plus forte épaisseur de métal déposée ($h_f = 9$ nm) ; puis la croissance d'un film de Pd remarquablement texturé procède. La formation de ce siliciure d'interface est liée à une consommation d'une partie de la sous-couche d' α -Si, suggérant que l'espèce diffuseur majoritaire est le Si suivant un processus de **ségrégation dynamique**. Les résultats obtenus en **température** mettent clairement en évidence que la sous-couche agit en tant que **réservoir** pour la diffusion du Si et que son épaisseur est **limitante**. Ce phénomène est accompagné du développement d'une **contrainte**

en tension, qui est attribuée à la contraction de volume mise en jeu lors de la réaction de formation du siliciure par mélange des deux éléments. Un phénomène similaire mais d'amplitude plus marquée est observé au-delà de 200°C lors de **recuits** sous vide d'une bicouche Pd/a-Si ou d'un film Pd/c-Si(001). Les études MOSS réalisées en cours de dépôts à plus haute **température** (250°C) montrent des **évolutions de force** non monotones et complexes, qui **oscillent** entre tension et compression en fonction de l'épaisseur déposée. Ceci traduit la compétition entre différents mécanismes de génération/relaxation de contrainte, liés à la formation du siliciure, la croissance du métal mais aussi à la diffusion thermiquement activée du Si et/ou du Pd, et l'incorporation de défauts. Enfin, nous avons mis en évidence une **très forte dissymétrie des interfaces Pd/Si et Si/Pd** avec une réactivité beaucoup plus forte pour la seconde, un siliciure de 7 – 8 nm d'épaisseur y étant créé en cours de dépôt à 25 °C. La croissance de **multicouches Pd/Si** avec différentes épaisseurs de Pd et de Si a permis une analyse quantitative de cette dissymétrie et la détermination de la **structure cristalline hexagonale Pd₂Si texturée (11-21)** ainsi formée. Cette orientation du siliciure est aussi celle obtenue lors de sa formation par un codépôt Pd-Si à 25 °C.

Dans le cas du Ta- α , métal de faible mobilité atomique, les interdépendances entre contraintes de croissance en régime stationnaire, microstructure, cinétique de croissance et énergie déposée ont été sondées en utilisant des sous-couches de Mo_{1-x}Si_x de taille de grains contrôlée et variant de 50 nm à 1 μ m (en continuité du travail de A. Fillon). Ainsi, nous avons pu élaborer une stratégie expérimentale astucieuse permettant, grâce à la sensibilité de la technique MOSS, de séparer l'influence de chaque source de contrainte. En conséquence, nous avons établi, avec nos collaborateurs E. Chason et K. Sarakinos, un **modèle** qui inclue la contribution de la création et de l'annihilation de **défauts** lors du bombardement du film par des particules énergétiques, en plus des phénomènes de diffusion thermique déjà pris en compte dans le modèle initial. Ce modèle étendu considère qu'un atome en excès peut, soit relaxer en migrant vers la surface, soit être incorporé dans le joint de grains par collisions successives, soit être piégé à l'intérieur du grain sous forme d'amas de défauts. Il permet ainsi d'expliquer comment les défauts ponctuels de type interstitiels sont stabilisés majoritairement dans des films à gros grains et pour de fortes vitesses de dépôt, leur concentration étant d'autant plus grande que l'énergie déposée augmente. Le **champ de contraintes** associé aux deux types de défauts est différent : les effets des défauts inclus dans les joints de grains sont décrits par un tenseur de contrainte **biaxial**, alors que les défauts piégés au cœur des grains produisent un **gonflement du paramètre** de maille et par là même demandent une modélisation par un tenseur de contraintes **triaxial**. L'étude du type de contraintes obtenu par diffraction des rayons X a permis d'établir un ensemble de données cohérentes présentant l'influence des paramètres pertinents et constitue en retour une base solide pour l'affinement du modèle cinétique en cours de développement.

Perspectives

Les perspectives de recherche ouvertes par ce travail sont vastes, car le domaine du développement et de l'évolution des contraintes dans les films minces fait preuve actuellement d'une belle effervescence.

En premier lieu, preuve a été faite que les techniques *in-situ* à la croissance sont un outil performant de suivi des films minces, voire même de prévision si des bases de données se constituent. La mesure de résistivité *in-situ* à la croissance développée au laboratoire pourrait bénéficier d'intéressants développements en considérant les mesures à haute température, voire même à basse température. Des limitations techniques existent, dues en particulier à l'isolation électrique, aux contraintes mécaniques en rotation... cependant, la dépendance en température des phénomènes observés s'est révélée d'un précieux apport, aussi bien pour le système Ta/Si que pour le système Pd/Si. Une autre limitation actuelle du dispositif concerne l'absence de filtrage de la source RF ; ce point technique a toutefois son importance, puisqu'il s'agit

non seulement de pouvoir appliquer une tension de polarisation au substrat, mais aussi d'étudier la croissance de matériaux ou d'alliages requérant une source d'alimentation RF (Si, Ge, C).

D'autre part, il est prévu de mettre en place à l'intérieur du bâti magnétron un analyseur en énergie à champ retard. Celui-ci constitue un outil de diagnostic utile concernant la détermination de l'énergie totale déposée : le taux d'ionisation du plasma est une grandeur physique qui ne nous a pas été accessible durant ce travail, et a donc fait l'objet d'une estimation. Or, tout au long de ce travail l'application d'une tension de polarisation a été riche en enseignements, aussi bien pour l'introduction que pour la relaxation de défauts. Pour que le travail d'analyse gagne en qualité, il faudra à l'avenir se rapprocher d'une description de l'ensemble du flux d'énergie déposée, et ne plus se limiter à des valeurs moyennes, qui estompent l'importance des espèces rares venant frapper le dépôt à haute énergie (> 100 eV). Il est intéressant à ce propos de citer le cas de la croissance du W et de la nucléation préférentielle des phases W- α et W- β . Il est probable que l'épaisseur de cristallisation puisse être contrôlée dans des solutions solides $W_{1-x}Si_x$ et que de plus l'application d'une tension de polarisation puisse influencer sur la nucléation préférentielle de phase : pour un tel système, la connaissance de la distribution des espèces arrivant sur le substrat, en fonction de la géométrie du système, sera indéniablement utile dans le travail d'interprétation des phénomènes.

Citons enfin le nécessaire couplage entre les mesures MOSS et la mesure par XRR et DRX *in-situ* et en temps réel : au cours de ce travail, nous avons déjà mentionné un projet ANR déposé en ce sens, en collaboration avec B. Krause du laboratoire KIT-ANKA à Karlsruhe. Il est évident qu'une étude faisant intervenir des réactions complexes comme le système Pd/Si profiterait grandement d'une configuration de ce type, les réarrangements dynamiques ayant bien sûr une signature en diffraction (formation de phase Pd₂Si), mais également un impact sur l'épaisseur du film déjà déposé : à ce titre, le suivi en XRR donne directement l'information pertinente, l'épaisseur est corrigée en direct. Si ce travail peut également être mis en regard des caractérisations par résistivité électrique *in-situ*, on obtiendra alors une image, à la fois des propriétés structurales, des propriétés électroniques et des propriétés mécaniques en temps réel.

Mais les perspectives de ce travail ne se limitent pas à des études expérimentales : en effet, une activité de **simulation numérique** est actuellement développée au sein du groupe travaillant sur la dynamique de la croissance à Poitiers. Le but affiché est de pouvoir reproduire, à l'aide d'un code de Monte-Carlo cinétique, les microstructures et propriétés morphologiques des films déposés par pulvérisation magnétron. Ce travail de longue haleine nécessite tout d'abord la connaissance des mécanismes atomistiques à l'œuvre lors de la croissance de films. Une première approche concerne des films de nitrures (projet MC2 financé par l'ANR dans le cadre d'un programme M.ERA-NET), mais un tel code n'existe pas encore pour simuler le dépôt de métaux et pourquoi pas les réactions aux interfaces parfois associées. Parmi les résultats de ce travail, la croissance de films de forte mobilité, par exemple dans le cas de l'Ag, combine à la fois des résultats intéressants et une (relative !) simplicité dans la mise en place des mécanismes atomistiques. L'objectif à moyen terme est ici d'obtenir un outil permettant non seulement de comprendre à l'échelle de l'atome, mais également de prévoir le type de films minces obtenus, en fonction des paramètres de croissance pertinents identifiés lors de nos études expérimentales.

Pour compléter ce panorama, le travail effectué en vue de l'extension du modèle cinétique de Chason aux dépôts énergétiques pourra se poursuivre : il serait intéressant de voir comment des métaux de mobilité atomique intermédiaire comme le Ni s'inscrivent dans ce modèle. Beaucoup de questions ouvertes se posent : la diffusion des adatoms dans les joints de grains domine-t-elle ? Ou est-ce l'effet de « peening » ? Ces deux sources de remplissage des joints de grains pourraient-elle entrer en compétition ? Et dans le cas de l'Ir, de

faible mobilité atomique, sa structure CFC différente des métaux de faible mobilité que nous avons étudiés pourrait-elle avoir un impact sur le développement des contraintes dues au « peening » ?

Ce travail de modélisation à l'interface entre les travaux expérimentaux et les travaux de simulation naissants pourra apporter une meilleure compréhension des mécanismes atomistiques en les formalisant. Ceux-ci se révéleront, sans doute, aussi prédominants dans une approche de simulation plus complète et complexe.

Annexe A : Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron « PUMA »

Tous les échantillons de cette étude ont été élaborés dans le bâti de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron «PUMA». Ce bâti est équipé d'un système d'introduction d'échantillon par sas relié à une pompe turbo-moléculaire permettant d'introduire les échantillons en moins de 10 minutes sans détériorer le vide résiduel de la chambre principale. Une fois le porte-substrat inséré par le sas, celui-ci peut être translaté verticalement sur environ 5 cm et une mise en rotation du porte substrat est possible ($15 \text{ tours} \cdot \text{min}^{-1}$ le plus souvent) de manière à améliorer l'homogénéité des films déposés. Lors de l'insertion du porte-substrat, les contraintes géométriques du bâti entraînent une épaisseur limite de ce dernier de 18 mm, et sa forme, quasi-circulaire, malgré la fabrication d'une fourchette de chargement spécifique, ne peut avoir un diamètre de plus de 9 cm. Un cache, actionnable manuellement, permet si besoin d'écranter le substrat du flux d'atomes incidents. Le bâti est équipé de 3 magnétrons planaires (7,5 cm de diamètre) disposés à 120° les uns des autres selon une géométrie confocale et placés à 18 cm du substrat (cf. Fig. A.1). Ceux-ci sont alimentés par des sources de puissance (1,5 kW, 1,5 kW et 0,5 kW) fonctionnant soit en courant continu (dc) soit radiofréquence (RF), avec la possibilité de switcher d'une alimentation dc à RF sur deux des magnétrons. Les cibles sont surmontées de caches actionnables électroniquement. Il est donc possible de déposer des sous-couches, des multicouches, ou encore de faire des codépôts.

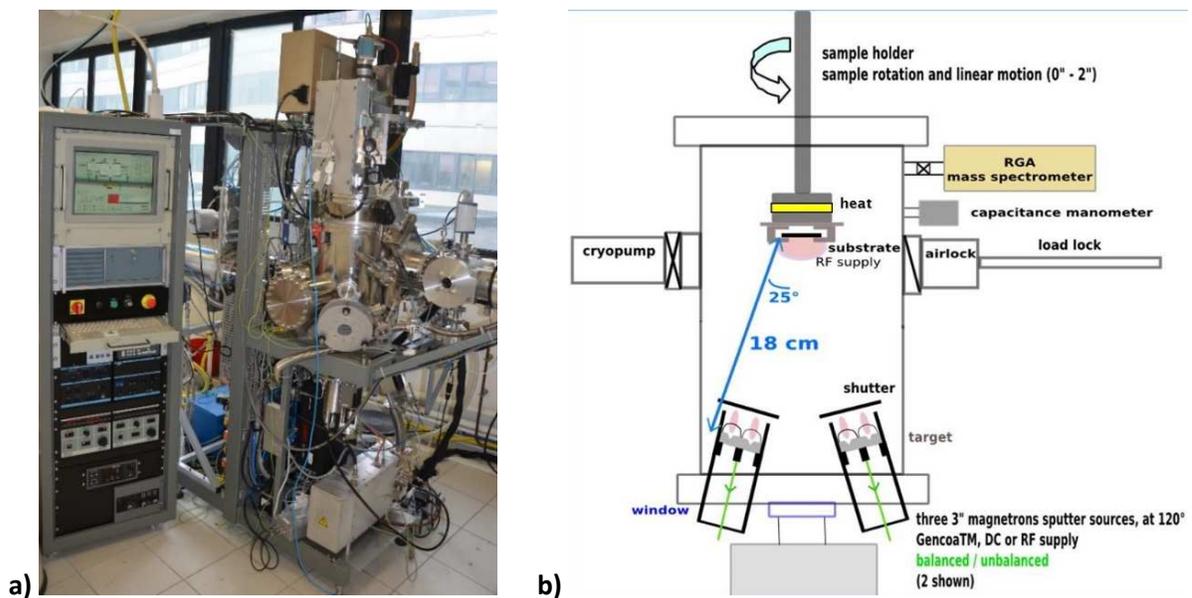


Figure A.1 : a) Photographie du bâti de dépôt « PUMA » et de son système informatique de contrôle ; b) Schéma du bâti.

Les puissances utilisées dans le cadre de ces travaux sont comprises entre 20 et 200 W et correspondent à des vitesses de dépôts comprises entre $0,025$ et $0,30 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$. L'étalonnage de ces vitesses est primordial lors de mesures par suivis en temps réel et a été consciencieusement fait par réflectométrie des rayons X (XRR) (cf. §B) sur des films de référence d'environ 50 nm d'épaisseur avec une précision inférieure à 1%. Précisons que la vitesse de dépôt suit une évolution linéaire avec la puissance, sauf aux valeurs extrêmes où un écart d'environ 10 % est observé. L'usure des cibles entraîne en général une augmentation de la vitesse de dépôt allant jusqu'à 10 % entre une cible neuve et une cible usée. A noter qu'une tension de polarisation allant jusqu'à -200 V peut être appliquée au substrat grâce à une source d'alimentation RF ainsi qu'une décompensation des magnétrons permettant d'augmenter l'énergie déposée à la surface du film. Le vide

dans l'enceinte est typiquement de 5.10^{-8} mbar à 25 °C, grâce à une pompe cryogénique permettant un pompage avec un débit de 500 L.s^{-1} . Une analyse du vide résiduel par un spectromètre de masse est présentée figure A.2.

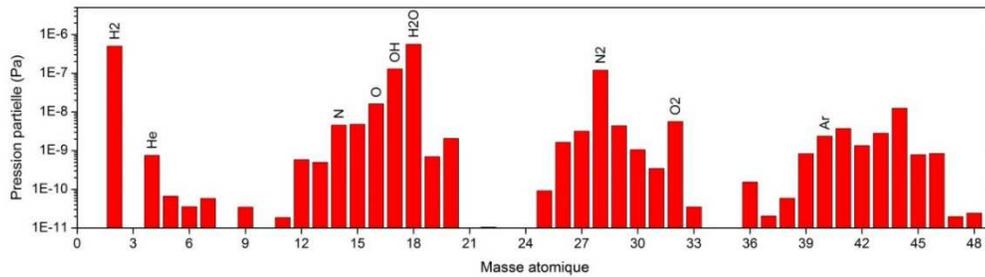


Figure A.2 : Analyse spectrométrique du vide résiduel dans «PUMA».

Sur cette analyse spectrométrique, présentée en échelle logarithmique, nous pouvons voir que le vide résiduel est principalement composé de vapeur d'eau et d'hydrogène sous forme de groupement OH ou de dihydrogène. Les dépôts sont généralement réalisés sous un plasma d'Ar (pureté : 99,9997 %). La pression d'Ar est régulée par un manomètre à capacitance. Un régime stationnaire est obtenu entre, un flux d'entrée régulé par une vanne à pointeau, et un flux de sortie régulé par une fermeture partielle de la vanne de laminage de la pompe cryogénique. Les pressions utilisées pour ces travaux vont de 0,16 Pa à 0,77 Pa. Notons la possibilité d'introduire de façon contrôlée de l'O ou de N dans l'enceinte pour réaliser des dépôts réactifs.

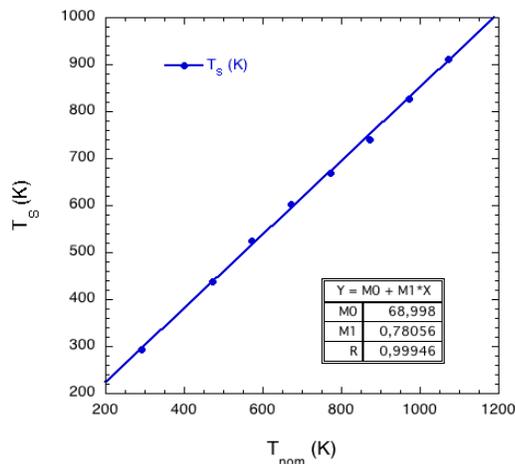


Figure A.3 : Relation entre la température de consigne T_{nom} et la température mesurée au niveau du substrat T_s .

Enfin, ce bâti est équipé d'un four résistif, à l'arrière du porte-substrat, grâce auquel des dépôts en température ou des recuits peuvent être effectués jusqu'à 800° C nominal. A noter que sans chauffage intentionnel, la température dans l'enceinte est comprise entre 20 et 25°, avec un échauffement maximum pour des dépôts très énergétiques inférieur à 10° C pour des temps de dépôts de l'ordre de l'heure. La relation entre la température de consigne (T_{nom}) et la température réelle de substrat (T_s), mesurée à l'aide d'un thermocouple, est présentée figure A.3.

Tout cet équipement est contrôlé par un automate, lui-même interfacé sur un ordinateur. Toutes les conditions et séquences de dépôt peuvent être programmées par l'utilisateur et ensuite être effectuées automatiquement sans temps-mort. Il est possible de décaper les cibles avec un contrôle de la puissance et de la durée du décapage, et de graver le substrat, à l'aide de la tension de polarisation, avec un contrôle de l'énergie et de la durée de la gravure.

Annexe B : Techniques de caractérisation *ex-situ*

B.1 Mesures par rayonnement X, *ex-situ*, sur un diffractomètre de laboratoire

De nombreuses informations, moyennées sur l'épaisseur du film, concernant la structure atomique et la microstructure (phase formée, texture, mosaïcité, taille des domaines diffractant, microdéformations, contraintes) peuvent être obtenues à l'aide de la diffraction aux grands angles sur des films de plusieurs dizaines de nanomètres. L'épaisseur, la densité ou encore la rugosité d'un film mince peuvent en outre être déduites par XRR. Notons que l'analyse par DRX a l'avantage d'être non destructive et que la longueur de pénétration des rayons X dans la matière est de l'ordre du μm .

- **Identification de phase, texture, mosaïcité de films minces avec $h_f > 30 - 50 \text{ nm}$**

Pour la **diffraction aux grands angles**, nous disposons au laboratoire d'un **diffractomètre D8 Bruker** muni d'une source mobile à foyer linéaire (anticathode de cuivre, faisceau quasi-monochromatique ($\text{Cu}_{K_\alpha} + \text{Cu}_{K_\beta}$ de 2,2 kW, fente 0,2 mm), utilisé en géométrie de Bragg-Brentano (géométrie focalisante) (cf. Fig. B.1.1). La position de l'échantillon dans le plan $z = 0$ est parfaitement contrôlée par un système de ressort sous pression et reproductible au micron près. Trois détecteurs différents ont été utilisés. Un détecteur « SolX » basé sur la technologie Si(Li), à très bas bruit de fond grâce à un système discriminant en énergie éliminant la fluorescence X ainsi que la radiation K_β du cuivre, avec une ouverture de $0,6^\circ$. Un détecteur rapide « LynxEye » 1D comportant 192 bandes de silicium, avec une ouverture de $0,4^\circ$ permettant de garder une sensibilité de détection constante pour une plage angulaire allant de 25° à 80° , de faire une acquisition rapide des spectres, mais ne pouvant pas être utilisé pour des mesures de mosaïcité. Enfin, un détecteur à scintillation NaI qui nécessite l'utilisation d'une fente anti-diffusion (0,6 mm), d'un filtre de Ni pour éliminer la radiation K_β et d'une fente de résolution (0,2 mm). La taille du cercle de mesure est de 25 cm.

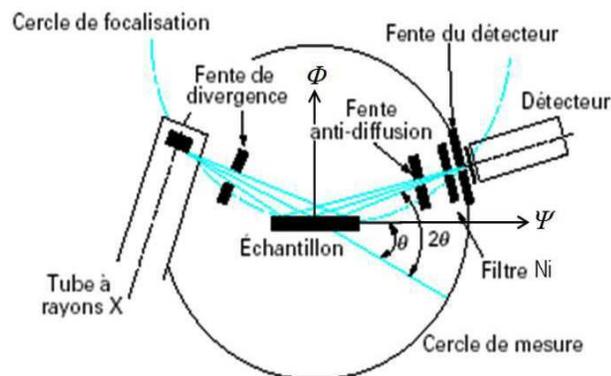


Figure B.1.1 : Schéma du dispositif de diffraction aux grands angles en géométrie Bragg-Brentano.

Le principe de la DRX aux grands angles repose sur la périodicité du réseau cristallin permettant l'interférence constructive ou destructive entre les faisceaux de rayons X réfléchis par les différents plans atomiques. Un pic de diffraction sera obtenu lorsque le critère de Bragg (cf. Eq. B.1.1) sera respecté (cf. Fig. B.1.2a) :

$$n \lambda_{source} = 2d_{hkl} \sin(\theta) \quad (\text{B.1.1})$$

Avec, n : un nombre entier ;

λ : la longueur d'onde émise par la source de rayonnement X ;

d_{hkl} : la distance entre deux plans atomiques d'indices de Miller (hkl) ;

ϑ : l'angle de diffraction.

Le balayage en **géométrie symétrique $\vartheta/2\vartheta$** correspond à la situation de diffraction spéculaire, c'est-à-dire lorsque l'angle d'incidence ω est égal à l'angle d'émergence $2\vartheta - \omega$ (cf. Fig. B.1.3). Dans cette géométrie, la diffraction n'a lieu que sur les plans parallèles à la surface du film et permet donc **d'identifier la phase formée et la texture dans la direction de croissance** (cf. Fig. B.1.2b).

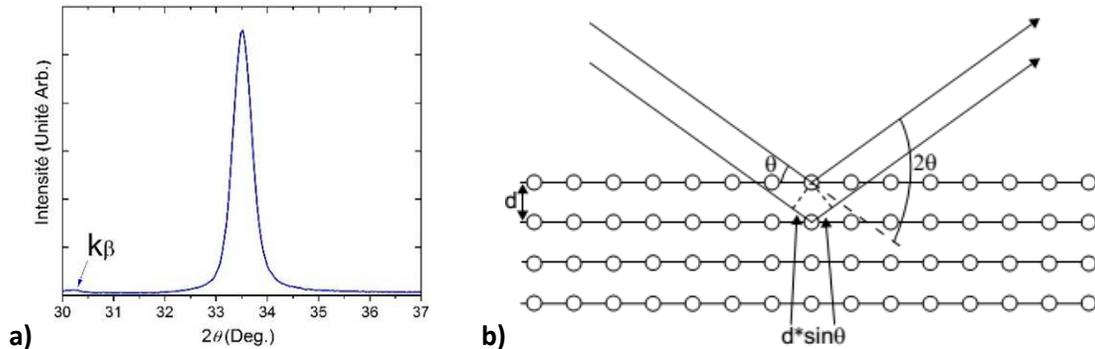


Figure B.1.2 : a) Diffractogramme type d'un film mince texturé (une seule direction de croissance). La raie K_β de la source de Cu n'est pas totalement filtrée ; b) Schéma de la diffraction en géométrie symétrique $\vartheta/2\vartheta$.

Des balayages selon la **géométrie légèrement asymétrique $\omega-2\vartheta$** ont été réalisés avec un décalage $\vartheta - \omega$ faible ($0,7^\circ$) afin **d'atténuer l'intensité de la réflexion (004) du substrat monocristallin de Si**, tout en conservant la diffraction par le film dont les plans diffractant parallèles à la surface du film ont une certaine distribution angulaire autour de la normale à la surface. Cette distribution angulaire, ou **mosaïcité, est étudiée en effectuant un balayage en ω** (ou « rocking-curve ») (cf. Fig. B.1.3).

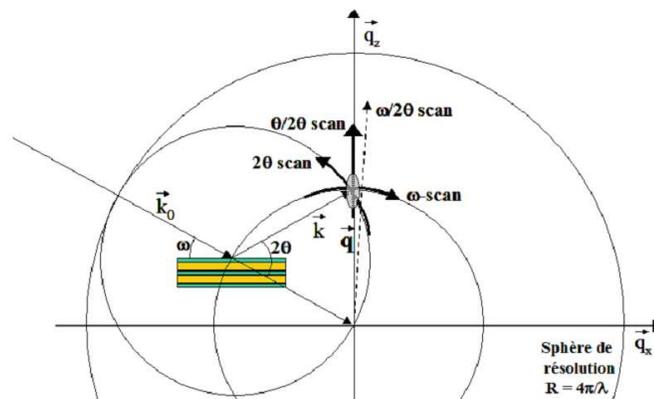


Figure B.1.3 : Représentation schématique des différents types de balayages de diffraction possibles. \vec{k}_0 et \vec{k} sont les vecteurs de diffraction unitaires de l'onde incidente et de l'onde réfléchiée respectivement. \vec{q} est le vecteur de diffusion, l'ellipse grise représente un nœud du réseau réciproque.

- **Identification de phase, texture, mosaïcité de films ultraminces**

Lorsque nous souhaitons caractériser la phase, la texture ou la mosaïcité lors des premiers stades de croissance de films minces, la faible épaisseur des films ($h_f < 10$ nm) entraîne un rapport signal sur bruit trop faible pour une étude sur un diffractomètre de laboratoire. Le dépôt de multicouches permet de résoudre ce problème. Les distances caractéristiques d'une multicouche (N bi-couches) sont :

- la période de la bi-couche Λ ;
- le paramètre de maille des deux éléments constituant la bi-couche et plus particulièrement la distance inter planaire des plans perpendiculaires à la direction de croissance ;

- la longueur de cohérence structurale ξ qui correspond à la distance sur laquelle les positions atomiques sont quantitativement corrélées.

Typiquement, deux types de diffractogrammes peuvent être obtenus :

- **si $\xi < \Lambda$** , ce qui est le cas lorsque la période de la bi-couche est très grande, lorsqu'un des deux matériaux a une structure amorphe ou lorsque la différence de paramètre de maille entre les deux matériaux est très grande, alors le diffractogramme obtenu est très analogue à celui obtenu pour des films minces épais (cf. Fig. B.1.2a), les spectres sont caractéristiques d'une diffraction par des couches d'épaisseur finie ;
- **si $\xi > \Lambda$** , alors un spectre caractéristique d'un super-réseau est obtenu (cf. Fig. B.1.4). Nous ne souhaitons pas transcrire ici en détail la théorie de la DRX par un super-réseau, le lecteur peut consulter à ce sujet les papiers dédiés [Piecuch, 1990]. Notons cependant que toute une série de pics dits « satellites » est observée autour du pic (0) correspondant à la diffraction par le paramètre de maille moyen des deux réseaux cristallins, \bar{d} : ces pics sont indexés par référence au pic (0) et leur espacement est inversement proportionnel à la période du super-réseau. Leur position est donnée par l'équation B.1.2, où n est un entier définissant l'index et $\bar{d} = \frac{\Lambda}{N_A + N_B}$ avec N_A et N_B le nombre de plans atomiques des matériaux A et B contenus dans une bi-couche :

$$2 \frac{\sin(\theta)}{\lambda_{CuK\alpha}} = \frac{1}{\bar{d}} \pm \frac{n}{\Lambda} \quad (\text{B.1.2})$$

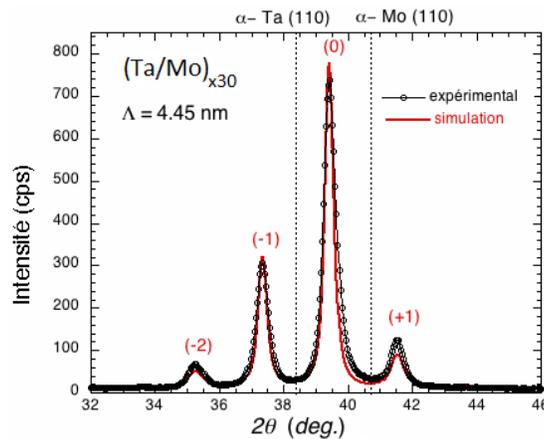


Figure B.1.4 : Spectre de super-réseau obtenu lors de la croissance d'une multicouche Ta/Mo avec son ajustement paramétrique à l'aide du logiciel SupreX®.

Les spectres de super-réseau peuvent être ajustés à l'aide du logiciel SupreX développé par Fullerton *et al.* [Fullerton, 1992]. Seuls le paramètre de maille moyen, l'épaisseur de la bi-couche et une estimation de la longueur de cohérence structurale peuvent être obtenus. A noter que si le désordre de la multicouche est trop grand (fluctuation de l'épaisseur des couches, rugosités d'interface, désordre cristallin), alors seul le pic (0) est observable.

- **Taille des grains dans la direction de croissance et microdéformations**

Pour **obtenir des informations sur la taille moyenne des domaines diffractant** dans la direction de croissance, et sur les microdéformations, **une méthode d'analyse des profils des pics de diffraction** a été mise en œuvre, dite de la **largeur intégrale ou méthode de Williamson et Hall (W-H)** [Williamson, 1953]. En effet, les films étant soumis à de fortes contraintes intrinsèques, la largeur des pics de diffraction comporte

une contribution liée aux microdéformations et par conséquent l'utilisation de la loi de Scherrer ne suffit pas pour obtenir une information fiable sur la taille moyenne des grains dans la direction de croissance. La méthode W-H 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 du logiciel Analyze (Seifert®) en utilisant 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 $q = 4\pi \frac{\sin(\theta)}{\lambda}$ selon :

$$\beta(q) = \frac{2\pi}{\lambda} \cos(\theta) \beta(2\theta) \quad (\text{B.1.3})$$

La contribution de la dimension finie des grains à la largeur intégrale est donnée par la loi de Scherrer :

$$\beta_{taille}(q) = \frac{2\pi}{L} \quad (\text{B.1.4})$$

Avec, L : la taille des domaines diffractant ou taille apparente des cristallites (limite basse de la taille moyenne réelle des cristallites). Cette contribution est indépendante de q .

Dans l'approche W-H, l'élargissement de la raie, dû à des déformations inhomogènes, augmente linéairement avec q :

$$\beta_{def}(q) = 2eq \quad (\text{B.1.5})$$

Avec, e : l'écart-type de la distribution des déformations, grandeur caractérisant les microdéformations. Dans la version linéaire de la représentation W-H, on admet que la largeur intégrale d'un pic de diffraction résulte de la somme linéaire des deux contributions et donc que :

$$\beta(q) = \frac{2\pi}{L} + 2eq \quad (\text{B.1.6})$$

La distribution de déformations étant plutôt soumise à une loi gaussienne, il semble plus exact de considérer sa contribution sous une loi d'additivité de type quadratique, ce qui en revanche est inapproprié pour la contribution provenant de la taille finie des domaines diffractant. 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 :

$$\beta(q) = \frac{2\pi}{L} + \frac{(2eq)^2}{\beta(q)} \quad (\text{B.1.7})$$

- **Caractérisation de l'état de contrainte des films minces texturés selon la méthode des directions idéales**

L'état de contraintes d'un film peut être évalué en mesurant les déformations élastiques dans différentes directions. Pour cela, nous utilisons un **diffractomètre Seifert 3000 à foyer ponctuel** (collimateur 1) permettant, en faisant **varier l'angle ψ^{81}** , de sonder plusieurs familles de plans (hkl) et ainsi de scanner différentes régions de l'espace réciproque tout en restant en géométrie symétrique. Rappelons que les

⁸¹ Angle correspondant à l'angle du vecteur de diffusion par rapport à la normale à la surface du film (cf. Fig. B.1.1).

déformations sont reliées à une variation de distance entre plans atomiques et donc à un déplacement du pic de diffraction tel que :

$$\varepsilon_{\Psi,\varphi}^{hkl} = \frac{a_{\Psi,\varphi}^{hkl} - a_0}{a_0} \quad (\text{B.1.8})$$

Avec, ϑ_0 : l'angle de Bragg lié au paramètre de maille libre de contrainte a_0 ;

$a_{\Psi,\varphi}^{hkl}$: le paramètre de maille d'une famille de plans (hkl) dans une direction (Ψ, φ) donnée. L'angle φ correspond à la direction dans le plan du film ;

$\varepsilon_{\Psi,\varphi}^{hkl}$: la déformation associée à la famille de plans (hkl) dans le repère du laboratoire.

La **méthode des « $\sin^2(\Psi)$ »** [Noyan, 1987] repose sur la combinaison de deux théories : la DRX et l'élasticité linéaire. En élasticité linéaire, les contraintes sont reliées à la déformation par la loi de Hooke généralisée :

$$\overline{\varepsilon}_{ij} = \overline{\overline{\overline{\overline{S}}}}_{ijkl} * \overline{\sigma}_{kl} \quad (\text{B.1.9})$$

Avec, $\overline{\overline{\overline{\overline{S}}}}_{ijkl}$: le tenseur d'ordre 4 des compliances (constantes d'élasticités du matériau) exprimé dans le référentiel cristallographique.

Pour des films minces en épitaxie ou texturés, il n'est cependant pas possible de sonder l'espace réciproque pour toute valeur de l'angle Ψ . Il est alors nécessaire de sélectionner des directions particulières correspondant à une diffraction sur d'autres familles de plans (hkl), c'est le principe de la **méthode des directions idéales** [Haük, 1997]. Une présentation détaillée de cette méthode est donnée par Clemens *et al.* pour des films minces texturés de structure cubique [Clemens, 1992]. Les déformations sont calculées dans le repère du laboratoire, alors que les compliances s'expriment dans le repère cristallographique. Il est donc nécessaire d'exprimer le tenseur des contraintes dans le repère cristallographique, puis d'en déduire le tenseur des déformations (cf. Eq. B.1.9) auquel il faut ensuite appliquer une matrice de rotation pour l'exprimer dans le repère du laboratoire. On obtient ainsi une relation entre les contraintes présentes dans l'échantillon et les paramètres de maille déterminés expérimentalement :

$$a_{\Psi,\varphi}^{hkl} = a_0(1 + f(s_{ij}, \sigma_{ij})\sin^2(\Psi)) \quad (\text{B.1.10})$$

Avec, $f(s_{ij}, \sigma_{ij})$: une fonction linéaire de la forme $A\sigma_{ij} + B\sigma_{ij}$.

Donc, pour chacune des familles, le paramètre de maille doit être obtenu pour au moins autant d'angles Ψ que nous avons de paramètres inconnus à déterminer (a_0, σ_{ij}). Un film mince étant libre de se déformer suivant la normale à sa surface (conditions d'équilibre mécanique d'une surface libre), le terme σ_{33} est nul, ainsi que les termes de cisaillement impliquant la normale à la surface σ_{13} et σ_{23} . Le terme σ_{33} est également nul si l'on choisit un référentiel adéquat. Le tenseur des contraintes s'écrit alors :

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{B.1.11})$$

Avec, σ_{11}, σ_{22} : les contraintes principales, définies dans les directions principales du plan.

Ainsi, nous n'avons plus que 3 inconnues ($a_0, \sigma_{11}, \sigma_{22}$), il suffit de mesurer au minimum les distances inter planaires selon trois angles Ψ .

Le phénomène de martèlement dû à l'énergie déposée décrit précédemment peut induire, par l'incorporation d'interstitiels en excès, une contrainte hydrostatique triaxiale liée à un **gonflement de la**

maille cristalline. Ce cas est plus complexe et peut être traité avec le formalisme développé par Kamminga [Kamminga, 1998, 2000], il est alors nécessaire de disposer de plus de données expérimentales comme la connaissance du paramètre a_0 ou des mesures sur des films soumis à différents états de contraintes. Néanmoins, pour nos dépôts par pulvérisation magnétron, le modèle biaxial est suffisant pour déterminer l'état de contrainte et le paramètre a_0 avec peu d'incertitudes, et, dans ce cas, la loi de Hooke s'écrit, pour un matériau cubique texturé (110) :

$$a_{\psi,\varphi}^{110} = a_0 \left\{ \begin{array}{l} 1 + \frac{(\sigma_{11} - \sigma_{22})}{2} \left[\frac{J}{2} + \left(\frac{s_{44}}{2} - \frac{3J + 2s_{44}}{2} \sin^2(\varphi) \right) \sin^2(\Psi) \right] \\ \frac{(\sigma_{11} + \sigma_{22})}{2} \left[\frac{J}{2} + s_{12} + \left(\frac{s_{44}}{2} + \frac{J}{2} \sin^2(\varphi) \right) \sin^2(\Psi) \right] \end{array} \right\} \quad (\text{B.1.12})$$

Avec, $J = s_{11} - s_{12} - \frac{s_{44}}{2}$: le facteur d'anisotropie.

Pour nos films minces de Ta- α texturés (110), de structure cc, nous pouvons utiliser la méthode des directions idéales. Les constantes élastiques relatives à cette phase sont $s_{11} = 6,89 \text{ TPa}^{-1}$, $s_{12} = -2,58 \text{ TPa}^{-1}$, $s_{44} = 12,11 \text{ TPa}^{-1}$, d'où, $J = 3,42 \text{ TPa}^{-1}$ [Simmons, 1970]. En revanche, aucun calcul des contraintes n'a été possible pour la phase β -Ta, texturée selon la direction (002), à cause de sa structure quadratique et en l'absence de données de la littérature concernant les compliances.

Un résumé des familles de plans (hkl) et des angles (Ψ , φ) choisis dans le cas du Ta- α est donné dans le tableau B.1.1. Notons que la position des pics de diffraction a été obtenue avec des ajustements des profils des pics par une fonction de type pseudo-Voigt prenant en compte les radiations $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du Cu avec une intensité relative de 0,5. Les calculs des contraintes à partir des données expérimentales ont été possibles grâce à l'utilisation de *Mathematica*®. Les courbes $a_{\psi,\varphi}^{hkl} = f(\sin^2(\Psi))$ ont été ajustées numériquement et nous ont permis d'obtenir (a_0 , σ_{11} , σ_{22}) avec un intervalle de confiance choisi de 95 %.

Plan	$\Psi(^{\circ})$	$\varphi(^{\circ})$	$2\theta(^{\circ})$
(110)	0	-	38.473
(220)	0	-	82.464
(112)	54.74	0	69.583
(002)	88*	0	55.55
(211)	30	35.26	69.583
(101)	60	35.26	38.473
(1-12)	88*	35.26	69.583
(200)	45	90	55.55
(3-10)	63.43	90	94.939
(1-10)	88*	90	38.473

Tableau B.1.1 : Plans (hkl) sondés et angles (Ψ , φ) correspondant dans le cas du Ta- α . *Comme aucune mesure ne peut être faite pour un angle Ψ de 90° à cause de limitations expérimentales, les mesures ont été réalisées pour $\Psi = 88^{\circ}$.

Certains ajustements ont été faits dans l'hypothèse de contraintes équi-biaxiales ($\sigma_{11} = \sigma_{22}$). Dans ce cas, il existe une direction Ψ telle que :

$$a_{\psi,\varphi}^{hkl} = a_0 \quad \text{et} \quad \sin^2(\Psi_0) = \frac{-J - 4s_{12}}{s_{44} + J \sin^2(\varphi)} \quad (\text{B.1.13})$$

Pour le Ta, le paramètre de maille correspondant au point d'abscisse $\sin^2(\Psi_0) = 0,53$, est donc le paramètre libre de contrainte a_0 . Un exemple de courbe représentant le paramètre de maille en fonction du $\sin^2(\Psi)$ est présenté en figure B.1.5. Sur cette figure, le paramètre de maille libre de contrainte, en faisant l'approximation de contraintes équi-biaxiales, est sensiblement identique pour les deux échantillons, alors que les pentes des courbes sont très différentes, indiquant un niveau de contrainte plus élevé pour la courbe de

plus forte pente. L'incertitude due aux mesures et à l'ajustement paramétrique à l'aide du programme *Mathematica* développé est considérée égale à 0,003 Å.

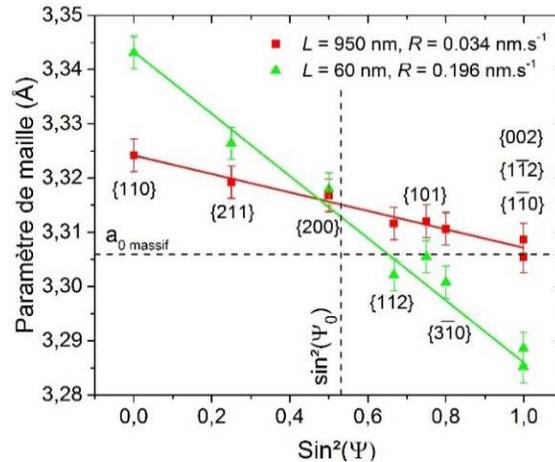


Figure B.1.5 : Mesures du paramètre de maille en fonction du $\sin^2(\psi)$ pour deux échantillons de Ta.

- **Épaisseur, densité et rugosité d'interfaces**

Pour acquérir des spectres de **réflectivité spéculaire** (balayage angulaire de 0° à $4 - 8^\circ$), nous avons utilisé le diffractomètre **SEIFERT XRD 3000**, équipé d'un **foyer linéaire**. L'analyse des spectres permet d'obtenir **l'épaisseur du film, sa densité ainsi que sa rugosité**. L'intensité réfléchi variant sur plusieurs décades, un absorbeur automatique est inséré à la sortie de la source afin d'enregistrer le spectre sans changer les conditions d'acquisition. Ensuite, un monochromateur de type « channel-cut » constitué de deux monocristaux de Ge(220) est utilisé pour sélectionner la radiation $K\alpha_1$ de l'anticathode de Cu et permet d'obtenir en sortie un faisceau parfaitement parallèle. Un couteau, dont la position est ajustable à $10 \mu\text{m}$, est placé à $\sim 50 \mu\text{m}$ de la surface de l'échantillon, dont la position à $z = 0$ est reproductible à $10 \mu\text{m}$ près, permettant d'obtenir un éclaircissement constant de l'échantillon sur la plage angulaire utilisée et ainsi d'observer le plateau de réflexion totale. Une fente anti diffusion de 1 mm suivie d'une fente de résolution de $0,07 \text{ mm}$ ($\sim 0,017^\circ$) viennent enfin s'intercaler entre l'échantillon et le détecteur (cf. Fig. B.1.6).

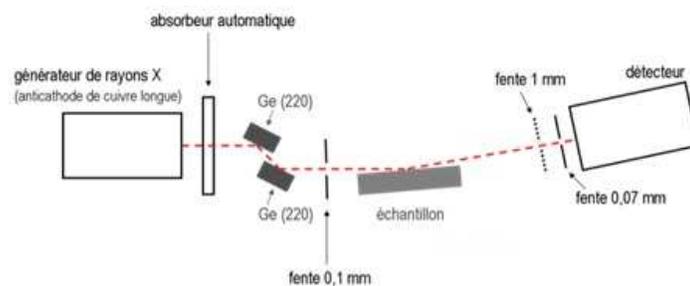


Figure B.1.6 : Schéma de principe du montage de réflectométrie X sur le diffractomètre Seifert XRD3000.

La réflectivité X repose sur **l'interaction entre les ondes réfléchies aux différentes interfaces**. L'indice de réfraction des rayons X par la matière, n , dépend du matériau étudié ainsi que de la longueur d'onde utilisée, et s'écrit :

$$n = 1 - \delta(\lambda) - i\beta(\lambda) \quad (\text{B.1.14})$$

Avec, $\delta(\lambda)$: le décrément à l'unité de l'indice de réfraction ;
 $\beta(\lambda)$: le terme caractérisant l'absorption du matériau.

n étant inférieur à 1, l'onde incidente n'est que très peu diffractée à l'interface vide-film, donc :

- pour un **angle incident faible** ($\vartheta \sim < 1^\circ$), les rayons X seront totalement réfléchis (**plateau de réflexion totale**) (cf. Fig. B.1.7) ;
- à partir d'une incidence limite (*i.e.* un **angle critique** (ϑ_c)), dépendant de la densité électronique du matériau, les rayons X pénètrent dans la matière et l'intensité réfléchie décroît selon une loi en h_f^4 . En première approximation, on a :

$$\theta_c = \sqrt{2\delta(\lambda)} \quad (\text{B.1.15})$$

- pour un **angle incident** $\vartheta > \vartheta_c$, les rayons X réfléchis aux interfaces interfèrent, une oscillation de l'intensité dont la période dépend de l'inverse de l'épaisseur entre les interfaces apparaît : ce sont les **franges de Kiessig**.

Par un formalisme optique basé sur les lois de Fresnel [Parratt, 1954 ; Underwood, 1981 ; Nevot, 1988], il est possible de **rendre compte de ces oscillations** ainsi que de l'influence de la densité (ϑ_c) et de la rugosité. Pour simuler les spectres acquis nous avons utilisé le logiciel **Analyze**[®] développé par Seifert[®] qui repose sur ce formalisme. Les vitesses de dépôt ont ainsi pu être étalonnées en divisant l'épaisseur obtenue par le temps de dépôt, à $\sim 0,002 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ près, pour une plage de vitesse allant de $0,03$ à $0,3 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ environ. Ainsi, des mesures de calibration des épaisseurs sont faites très régulièrement à cause de l'usure de la cible et de l'impact des conditions de dépôt sur la vitesse.

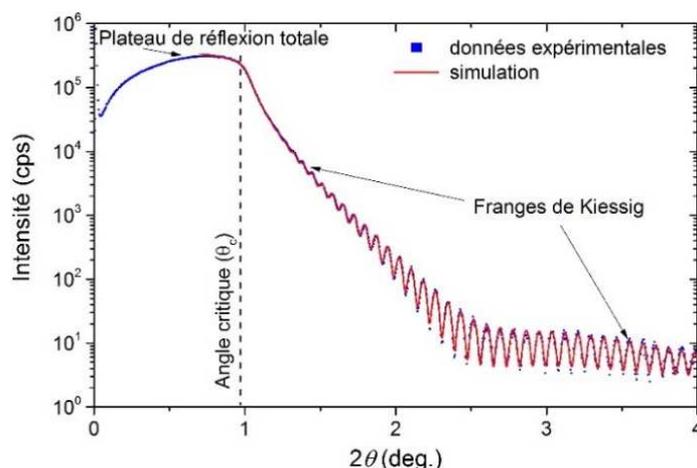


Figure B.1.7 : Exemple d'une mesure XRR expérimentale et d'un ajustement paramétrique obtenus pour un film de Ta.

Notons que pour affiner l'ajustement paramétrique, il est en général nécessaire d'introduire une couche de surface de l'ordre de $1 - 2 \text{ nm}$ d'épaisseur dont les caractéristiques sont proches d'un oxyde du matériau du film.

B.2 Mesures par microscopie électronique

La microscopie électronique a été utilisée *ex-situ* de manière complémentaire à la DRX pour obtenir des informations sur l'environnement chimique et étudier la structure des interfaces grâce à des observations sur des coupes transverses. La **MET** repose sur l'interaction d'un faisceau monochromatique cohérent et parallèle⁸² d'électrons accélérés à des énergies de plusieurs centaines de keV, permettant d'utiliser une longueur d'onde de l'ordre du picomètre et ainsi d'étudier les films minces à l'échelle atomique. Pour pouvoir étudier cette interaction en transmission, il est nécessaire de disposer d'échantillons relativement minces (10

⁸² Par l'intermédiaire de lentilles magnétiques.

– 50 nm), afin qu’après avoir subi des diffusions élastiques et inélastiques, les électrons puissent être captés sur un écran fluorescent, une plaque photographique ou une caméra CCD.

En mode image, les contrastes obtenus trahissent des différences de densité du film, et, dans une moindre mesure, des différences de diffraction des électrons incidents sur le réseau cristallin. Un matériau plus dense entraînant un contraste plus sombre. En **mode diffraction**, les faisceaux d’électrons incidents diffractés peuvent être utilisés pour obtenir un cliché de diffraction locale du film. En **mode haute-résolution**, c’est l’acquisition du faisceau transmis, à fort grossissement, qui permet d’obtenir des images trahissant la position et l’alignement des atomes dans le film. Des informations locales sur la cristallinité et la texture des films sont ainsi obtenues. Pour nos études, deux techniques de préparation des échantillons ont été utilisées :

- des films très minces (d’une dizaine de nanomètres) ont été déposés directement sur des grilles de microscopie (grilles recouvertes d’un film d’ α -SiO_x, de C, de C à trous ou de graphène) afin d’étudier les échantillons en **vue plane** pour obtenir des informations sur la **taille des îlots ou celle des grains**, ou encore **pour étudier des processus dynamiques pouvant être activés grâce à l’énergie apportée par le faisceau d’électrons à 300 kV** ;
- soit nous déposons des films plus épais ~ 100 nm afin de préparer des **coupes transverses** pour caractériser les interfaces enterrées dans le film (relation d’épitaxie, épaisseur du mélange chimique d’interface, rugosité, cristallinité...). Cette préparation nécessite en particulier un polissage mécanique suivi d’un amincissement par faisceau d’ions en incidence rasante.

Deux MET ont été utilisés :

- un microscope **JEOL 3010 ARP** disposant d’une source avec un filament de LaB₆, d’une tension d’accélération de 300 kV, d’une résolution point à point de 0,19 nm et d’un porte-objet à double tilt permettant des études en modes **haute résolution et diffraction** et l’acquisition d’images en **champ-clair** (faisceau transmis) ou **champ-sombre** (faisceau diffracté selon une direction choisie) ;
- un microscope **JEOL 2200FS**, disposant d’un canon à émission de champ (200 kV) avec un filtre en énergie de type « oméga » permettant de faire de la **spectroscopie de perte d’énergie des électrons (EELS)**, de l’**imagerie haute-résolution** et de la **diffraction filtrée en énergie**. La résolution point à point est de 0,23 nm et la résolution en énergie lors de mesures EELS est de 0,7 eV.

La technique EELS repose sur une mesure résolue en énergie des interactions entre les électrons et la matière. Le rapport idéal entre l’épaisseur de la zone étudiée et le libre parcours des électrons dans le matériau est d’environ 0,3 : au-dessus de cette valeur les électrons ne traverseraient pas le matériau, en-dessous, nous ne pourrions pas extraire le signal du bruit. Sur un spectre EELS typique, différentes zones sont identifiables (cf. Fig. B.2.1) :

- le **pic « zero loss »** correspondant aux électrons qui ont **traversé l’échantillon après avoir subi seulement des interactions élastiques** ;
- le **pic des pertes plasmons** correspondant aux **électrons du faisceau incident qui ont interagi avec les électrons de la bande de valence** en leur cédant une partie quantifiée de leur énergie (10 – 20 eV), leur permettant d’accéder à des niveaux électroniques se situant dans la bande de conduction ;
- les pics **des pertes de cœur** correspondant aux **électrons qui ont interagi avec des niveaux de cœur des électrons du matériau**. Ces transitions électroniques ayant une énergie fixée, des pics fins correspondants à des transitions de niveaux électroniques seront observés, par exemple pour le seuil *K* de l’azote ou la transition L₂₃ du Ti (cf. Fig. B.2.1).

L'EELS permet donc de connaître localement les espèces présentes ainsi que leur environnement chimique, ce dernier ayant un impact sur les énergies seuils des différents niveaux électroniques. Notons que des pertes multiples de faibles probabilités existent, nous parlons ici d'électrons qui ont subi deux collisions inélastiques ou plus et dont la perte d'énergie correspond à la somme des énergies perdues à chaque collision.

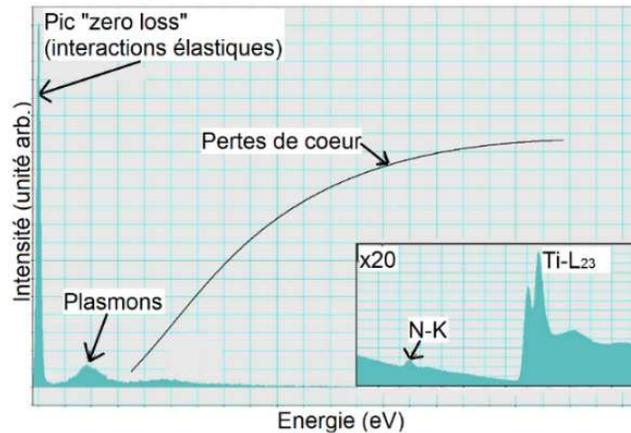


Figure B.2.1 : Spectre EELS typique.

L'analyse des spectres EELS peut se faire avec le logiciel **Digital Micrograph** développé par Gatan®. À noter que pour ce travail, seule une analyse qualitative s'est avérée nécessaire. Autre technique, la MET en mode balayage couplée à un détecteur champ sombre annulaire à grand angle (**STEM-HAADF**). Dans ce mode, les contrastes observés sont presque uniquement imputables à une différence de densité électronique et permettent de caractériser des différences de stœchiométrie dans des films minces d'alliages.

Enfin, notons que la microscopie à balayage nous donne facilement la composition chimique globale du film mince dans le cas de films d'alliages ainsi qu'une bonne idée de la structure de surface (croissance colonnaire, facettes...). Cette technique n'ayant été que peu utilisée, et de manière totalement conventionnelle, elle ne sera pas plus décrite ici.

B.3 Mesures par microscopie champ proche à force atomique

Nous avons procédé en complémentarité aux techniques décrites ci-dessus à des analyses par microscopie à force atomique (AFM) afin d'obtenir des informations sur la distribution de la taille latérale des grains ainsi que sur la topographie de surface. Le principe de l'AFM repose sur l'interaction d'une pointe se terminant idéalement par quelques atomes, supportée par un cantilever, avec la surface de l'échantillon qu'elle balaye à une certaine fréquence, imposée par un piézoélectrique. Un faisceau laser, réfléchi au dos du cantilever et capté par une photodiode à 4 quadrants permet de mesurer l'amplitude des oscillations de la pointe. Les trois modes d'acquisition accessibles via un AFM, sont :

- le **mode contact**, où la **courbure** du cantilever est mesurée et gardée **constante**. L'acquisition du déplacement en hauteur du piézoélectrique perpendiculairement à la surface permet de déduire la topographie de la surface. Ce mode est **à éviter**, car il engendre rapidement la dégradation de la pointe et de la surface du film ;
- le **mode sans contact**, où le **cantilever vibre** à une fréquence proche de sa fréquence de résonance, avec une **amplitude** variable en fonction de la distance pointe-surface. Là, l'acquisition se fait par l'action d'une boucle de rétroaction sur l'amplitude de vibration du cantilever. La distance pointe-surface est assez courte pour que la pointe interagisse avec la surface, mais assez grande pour que

cette dernière ne touche pas la surface. Aucune destruction de la pointe ou de la surface n'est donc possible. En revanche, à leur mise à l'air les films adsorbent souvent une fine couche d'impuretés, couche de faible densité dans laquelle la pointe ne pénètre pas, ce qui induit par ce mode sans contact une image de la surface des impuretés plutôt que de la surface du film. Ce mode est **préférable sous ultraviolet** ;

- Le **mode contact intermittent** (cf. Fig. B.3.1) est celui que nous avons utilisé pour nos mesures. Là encore, les informations topographiques sont déduites de la rétroaction nécessaire pour maintenir la distance pointe-substrat constante. En revanche, une phase d'approche de la surface permet que la pointe touche par intermittence la surface lors de l'oscillation à une fréquence proche de sa fréquence de résonance. Ce mode permet donc de percer la couche d'impuretés tout en conservant intactes la pointe et la surface.

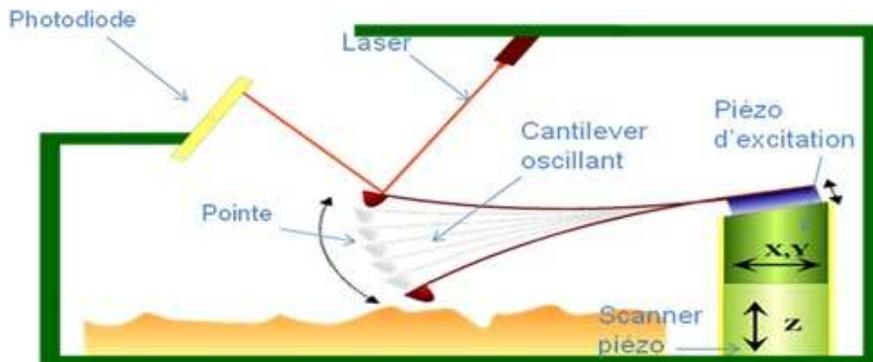


Figure B.3.1 : Schéma de principe d'une mesure AFM en mode contact intermittent.

Expérimentalement, toute une série d'artefacts sont possibles. Citons l'effet double pointe (répétition de la topographie de la surface), l'effet lié à une pointe plus grosse que les inhomogénéités de surface (convolution de la topologie de surface par la forme de la pointe donnant donc une image de la pointe et non de la surface), un mauvais asservissement de la pointe, etc. De plus, pour ne pas dégrader l'image par un balayage trop rapide de la pointe, le temps d'acquisition d'une image est souvent de l'ordre de 5 – 10 minutes. Un temps d'acquisition plus long n'est pas recommandé car des phénomènes de dérive thermique peuvent alors se produire. Il est également important de souligner que les images doivent être réalisées rapidement après le dépôt du film pour éviter toute évolution post-dépôt. Malgré tous ces artefacts et difficultés, l'acquisition soignée permet d'obtenir des images exploitables. L'**analyse d'image** est alors effectuée à l'aide du logiciel **WSxM**® [Horcas, 2007]. Ce logiciel utilise un algorithme qui permet de détecter, après la soustraction précautionneuse d'un plan moyen, le périmètre des grains par une méthode de ligne de partage à partir d'une certaine variation de hauteur de la surface. Ce logiciel s'avère nécessaire pour **déterminer la distribution de la taille des grains en surface**. Une procédure automatique permet d'obtenir la rugosité moyenne de la surface, σ_{RMS} . Alternativement, la taille des grains peut être obtenue en utilisant le logiciel **Gwyddion**®. **Dans ce cas**, les limites entre grains sont tout d'abord tracées « à la main » puis le logiciel extrait la distribution de taille en considérant le rayon d'un disque de périmètre équivalent à celui des grains. La taille moyenne et l'écart type de la distribution de taille des grains sont alors simplement obtenus à l'aide d'un logiciel de traitement statistique tel qu'Origin® (OriginLab®). La résolution d'un AFM étant de l'ordre de la dizaine de nanomètres dans le plan de surface de l'échantillon, de l'ordre de l'angström dans la direction normale et les incertitudes sur la taille moyenne des grains due à l'algorithme ou au tracé manuel venant s'additionner, nous avons considéré une erreur pouvant aller de 30 % pour des grains de l'ordre de 50 nm soit (~ 20 nm) à 5 % pour des grains de l'ordre du 1 µm soit (~ 50 nm).

Annexe C : Compléments bibliographiques sur la mesure, *in-situ*, de la résistivité électrique de films minces

C.1 Regard historique sur l'avènement de la notion de résistivité électrique

L'histoire de la relation de l'homme avec les phénomènes électriques n'a pas réellement de début, si ce n'est celui de l'homme moderne. En effet, un des phénomènes électriques le plus facilement observable est la foudre, bien présente depuis le début de l'humanité. Et pourtant, nous allons faire un bond historique jusqu'à **l'apparition de la notion d'électricité**, autour de **1600**, dont le mot fut introduit par un Anglais, William Gilbert. Une **théorie de l'électricité basée sur la coexistence de deux fluides (1733)** : l'électricité vitreuse et l'électricité résineuse (que nous connaissons aujourd'hui comme les charges positives et négatives) a été proposée par Charles François de Cisternay du Fay suite à la publication **des travaux de Stephen Gray (1729)** classant systématiquement les matériaux comme isolants ou conducteurs. C'est ensuite **Benjamin Franklin**, un des pères fondateurs des Etats-Unis, qui proposât, en **1747**, **que l'électricité soit un seul et même fluide qui s'écoule**. Puis, en **1785**, **Coulomb** publie ses lois régissant **les phénomènes électrostatiques**. Un tournant est ensuite pris lorsque **Ørsted (1820) formalise les relations entre l'électricité et le magnétisme**. C'est à partir de ces lois que tour à tour, Ampère, Faraday puis Biot & Savart améliorent la théorie de l'électromagnétisme. Le résultat final de cette série de travaux est la publication par **Maxwell (1865) d'un traité qui sera le fondement de l'électromagnétisme moderne**. A la même époque, **Georg Ohm (1827)** formalise sa loi sur ce coefficient de proportionnalité entre la force électromotrice et l'intensité du courant électrique, introduisant la notion de résistance au passage de l'électricité. La **définition mathématique de la résistance (globale) apparaît**. Un nouveau tournant se produira lorsque J. J. Thomson (1897) découvre et démontre le rôle de l'électron⁸³. Depuis lors, le modèle de Thomson a été largement repris et étendu (cf. §2.1).

C.2 Regard historique sur la mesure de la résistivité électrique

Là encore, l'aventure de la mesure électrique commence dans les années **1600**, lorsque le même **William Gilbert invente l'électroscope**. Un appareil de mesure qui permet de détecter la présence de charges électriques. Il peut être comparé à un voltmètre moderne dont la masse serait la terre et qui malheureusement ne détecterait des charges que pour une accumulation supérieure à plusieurs centaines de Volt. Le premier **générateur électrostatique** est inventé par **Otto Von Guericke (1660)**. Un siècle plus tard, à l'époque de Franklin et Coulomb, apparaissent de nouveaux types d'électroscopes dont le plus sensible est sûrement **l'électroscope à feuille d'or inventé par Bennet (1787)**. Puis, la **première mesure du courant électrique (1820)** traversant un conducteur est faite par l'intermédiaire d'une bobine plongée dans un champ magnétique. C'est le **galvanomètre**, développé par Schweigger. La **première mesure de tension** est faite par le **potentiomètre de Poggendorf (1841)**, une technique de mesure devenue un standard de laboratoire. Enfin, **Faraday (1831-1832) développe le premier générateur électromagnétique** permettant de délivrer une petite tension continue grâce à la rotation d'un disque métallique conducteur au travers d'un aimant permanent.

⁸³ Il faut préciser que l'existence de l'électron et sa charge bien définie avaient déjà été discutées par G. J. Stoney, le père de G. G. Stoney, découvreur de la formule de Stoney présentée dans le calcul de la contrainte dans les films minces. J. J. Thomson a été prix Nobel de physique en 1906 pour sa découverte de l'électron.

Notons qu'à la même époque, **Pixii** commençait le développement du principe de la dynamo qui, en utilisant **l'induction électromagnétique**, permettait de transformer une rotation mécanique en courant continu par l'intermédiaire d'un commutateur.

La **première mesure de la résistance électrique** par Christie, en 1833, propose d'utiliser l'équilibre d'un pont de résistances de manière à déterminer la valeur d'une résistance inconnue par référence à celles de trois autres connues. Le principe de ce pont sera justifié et détaillé en 1843 par Wheatstone. C'est ce schéma électrique que nous connaissons aujourd'hui sous le nom de pont de Wheatstone et qui est présenté figure C.2.1a.

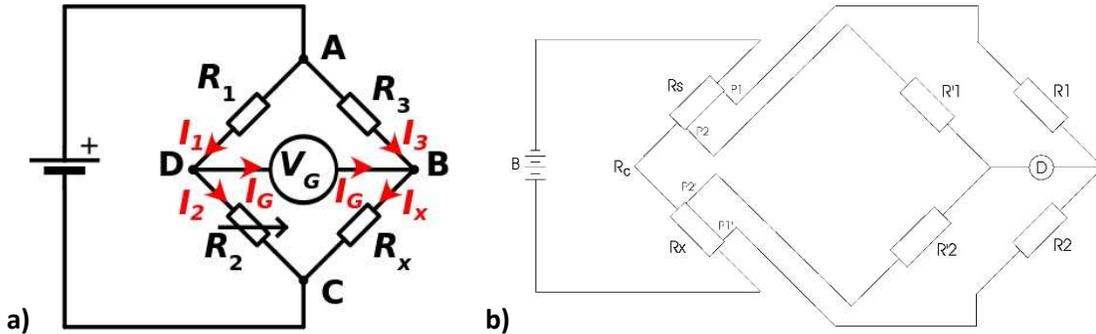


Figure C.2.1 : Schéma électrique d'un pont de : a) Wheatstone ; b) Kelvin.

A partir des deux premières lois de Kirchhoff, il est aisé de démontrer que nous avons :

$$R_x = \frac{R_3 R_2}{R_1} \quad (\text{C.2.1})$$

Aux alentours de **1850**, les équations de Maxwell ne sont pas encore écrites, mais les prémices de cette théorie existent et il est désormais possible de générer et de mesurer un courant (ou une tension) et donc d'en **déduire la résistance électrique grâce à la loi d'ohm et aux lois de Kirchhoff**. C'est à ce moment-là qu'intervient W. Thomson, plus connu sous le nom de **Lord Kelvin**, qui va décrire et mettre en application une technique pour mesurer de très faibles résistances : **le pont de Kelvin. Cette technique est à la base de la mesure de résistivité « 4 points »** utilisée de nos jours. Elle est dérivée du pont de Wheatstone comme nous pouvons le voir figure C.2.1b. L'équilibre de ce pont conduit à la relation suivante :

$$\frac{R_x}{R_s} = \frac{R_2}{R_1} + \frac{R_c}{R_s} \left(\frac{R_1'}{R_1' + R_2' + R_{par}} \right) \left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_2'}{R_1'} \right) \quad (\text{C.2.2})$$

Si on prend $R_1 = R_1'$ et $R_2 = R_2'$, alors d'après l'équation C.2.2 on obtient :

$$R_x = R_2 \frac{R_s}{R_1} \quad (\text{C.2.3})$$

Ainsi, il est possible de s'affranchir **de la résistance de contact R_c** . Il devient donc possible de **mesurer des résistances de l'ordre du $m\Omega$ avec une très bonne précision ($\sim 2\%$)**. A titre d'exemple, une discussion sur des mesures de magnétorésistance dans les années 1940 est proposée :

« L'étude de la magnétorésistance nécessite de mesurer des résistances de l'ordre de 0,1 mΩ. Pour cela, des courants de l'ordre de 10 mA, et des tensions d'environ 10 μV, sont utilisées, nécessitant une excellente stabilité de la mesure. L'équilibre du pont de Kelvin permet de faire cette mesure de résistivité, mais pour vérifier l'équilibre, il ne doit y avoir aucun parasite. Avec un potentiomètre de type Diesselhorst où les forces électromagnétiques résiduelles et thermoélectriques sont très bien éliminées, on peut obtenir cette stabilité du côté de la mesure de tension. En revanche, du côté du galvanomètre, les parasites persistent. Pour contrecarrer cet effet, il est possible de débrancher non pas le galvanomètre mais les 2 batteries du circuit

pour mesurer l'équilibre du pont et en mettant un diviseur de tension non pas avant mais après la boîte de potentiomètres, les parasites sont éliminés » [Kapitza, 1937].

Les principes physiques de la mesure de résistivité électrique n'ont pas changé aujourd'hui, en revanche, **les progrès de l'électronique moderne et l'avènement du numérique nous permettent d'acquérir des résistances électriques d'environ $100 \pm 100 \mu\Omega$ ⁸⁴ à $\sim 10^{10} \Omega$** à une fréquence de l'ordre de 10 – 100 Hz de façon routinière.

C.3 Dispositifs de mesure de la résistivité électrique *in-situ*, en temps réel, en conditions extrêmes

Ces mesures, qui ne sont pas faites en cours de dépôt, sont tout de même présentées, car elles ont été une source d'idées pour le développement de notre propre instrument.

Un instrument permettant de faire une mesure de résistivité « 4 points » sur des films métalliques dans une enclume diamant sous des pressions de plusieurs dizaines de GPa a été développé par Mao *et al.* [Mao, 1981]. Ce genre de mesures est assez communément réalisé sur des minéraux, mais la particularité de cet instrument est de faire une mesure « 4 points » et donc de s'affranchir des résistances de contact de manière à mesurer de très faibles résistances, jusqu'à $10 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ dans le cas du Fe. Leur montage est visible en figure C.3.1.

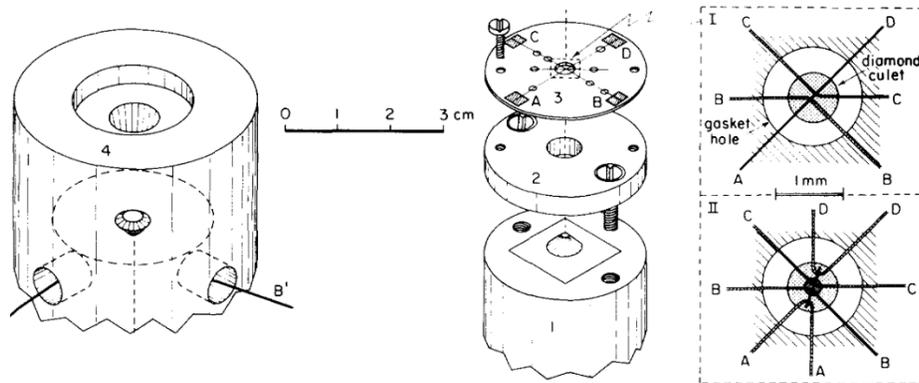


Figure C.3.1 : Schéma du circuit de mesure de R_f pour des échantillons de métaux conducteurs dans une enclume diamant.

Dans ce montage, Les courants circulant entre A et D sont de l'ordre de 1 – 100 mA et les différences de potentiels mesurées entre B et C sont de l'ordre de 0,1 – 10 mV. Les contacts sont pris par des fils de W de $12,5 \mu\text{m}$ de diamètre, soudés sur l'échantillon sous microscope optique. Le porte-échantillon assurant l'isolation électrique est en Mylar®. La mesure de résistances aussi faibles que $50 \text{ m}\Omega$ est permise.

Un autre dispositif a permis d'étudier la température critique de transition vers l'état supraconducteur de différents matériaux en fonction de la pression qui leur est appliquée [Erskine, 1987]. Pour la mesure de type « 4 points », des fils de Cu sont pressés sur l'échantillon et mis en contact avec le système d'acquisition, en sortie de l'enclume, avec de la laque d'Ag. Une des difficultés de ce montage est de maintenir une pression homogène malgré la présence des fils de contact. La pression extrême atteinte à 4,2 K est de 48 GPa. Pour s'affranchir du gradient de pression, une idée récemment développée pour l'étude de films minces de ZnS [Gao, 2005], est de partir d'une enclume diamant sur laquelle un film mince de Mo conducteur est déposé par dcMS. Celui-ci est ensuite recouvert d'un film d' Al_2O_3 permettant d'isoler les

⁸⁴ L'imprécision sur la mesure de petites valeurs de résistance est principalement due à l'instabilité thermique en cours de mesure. Ces valeurs sont données pour une mesure en mode « 4 points ».

électrodes et de les protéger des déformations plastiques. Une attaque de l' Al_2O_3 , sur une zone au centre de l'enclume permet de faire émerger le film de Mo assurant ainsi les points de contact pour la mesure de résistance. Un courant de $50 \mu\text{A}$ est utilisé pour effectuer la mesure. L'acquisition en temps réel de la différence de potentiel est faite numériquement par un multimètre HP3458A. Notons que lors de la mesure des variations de la résistivité électrique de films minces sous pression, il faut être vigilant aux variations d'épaisseur des films avec la pression appliquée !

La synthèse de phases MAX nécessite de fortes pressions mais aussi de fortes températures. Un seul instrument semble exister pour mesurer la résistivité par la méthode « 4 pointes » dans une cellule multi-enclumes (5,0 GPa, 1273K) [Yuan, 2014]. Ici, les échantillons sont obtenus à partir de poudres compactées, leur dimension est de plusieurs millimètres. Les contacts sont en Pt et les fils sont en Cu. Un multimètre HP et une source de courant RIGOL DP1308A sont utilisés. Notons que pour cette dernière étude, deux valeurs de résistances étaient mesurées et la formule de VdP était appliquée pour calculer la résistivité du film.

C.4 Dispositifs de mesure de la résistivité électrique *in-situ*, en temps réel, en cours de recuit

Il est utile de pouvoir mesurer la résistivité d'un film mince en faisant varier sa température de manière à déconvoluer l'influence des effets de taille, de la microstructure, des défauts et des impuretés sur la valeur de la résistivité électrique. Quelques exemples sont donnés ci-dessous. Cette revue n'étant pas de première importance pour le développement de notre propre appareil, elle ne sera pas exhaustive, mais permettra de mettre en avant des évolutions majeures des techniques. Nous pouvons en ce sens citer les travaux de Kelton *et al.* [Kelton, 1988] qui ont développé une mesure de résistivité « 4 pointes » intégrée dans un four ($T < 600^\circ\text{C}$). La stabilité thermique et électrique du dispositif et la possibilité de charger des échantillons facilement sont cruciales et ont été optimisées (cf. Fig. C.4.1a). Ce dispositif peut aussi être adapté à une utilisation dans un four en tube, pour des recuits jusqu'à 650°C [Cvelbar, 1995] (cf. Fig. C.4.1b).

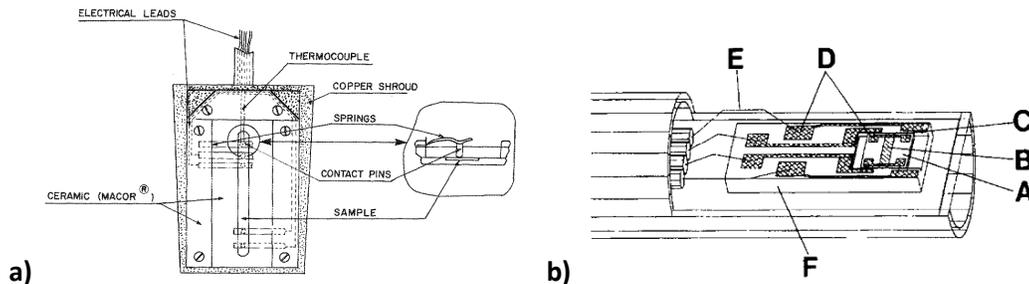


Figure C.4.1 : Schémas des montages de : **a)** Kelton ; **b)** Cvelbar, les lettres A à F correspondent respectivement au substrat isolant d'alumine, au film étudié, aux fils conducteurs, aux contacts épais en or, au film d'or, au porte échantillon en céramique de Macor®.

Ces instruments sont tout à fait adaptés pour observer à quel moment intervient une variation brutale permettant de supputer un changement de phase, les changements plus lents étant plutôt liés à une évolution de la concentration en défaut ou de la microstructure, à une diffusion ou simplement au coefficient de variation de la résistivité avec la température (TCR, lié principalement à la diffusion des électrons par les phonons). Il est en outre souvent très intéressant de pouvoir disposer parallèlement d'autres outils de caractérisation *in-situ*. Moulzolf *et al.* [Moulzolf, 2002] ont développé un bâti multi-chambre permettant de faire des dépôts, des recuits couplés à la mesure de R_f en temps réel, des caractérisations chimiques et microstructurales. Ainsi, l'influence de différents gaz sur les propriétés de transport peut être étudiée : comme l'oxydation du W pour des applications en tant que détecteur chimique. Des analyses encore plus fines sur l'influence de la microstructure, des défauts et de la composition chimique peuvent être réalisées

par le couplage de la mesure de résistivité « 4 pointes » en cours de recuit à un MET [Verheijen, 2004] (cf. Fig. C.4.2a).

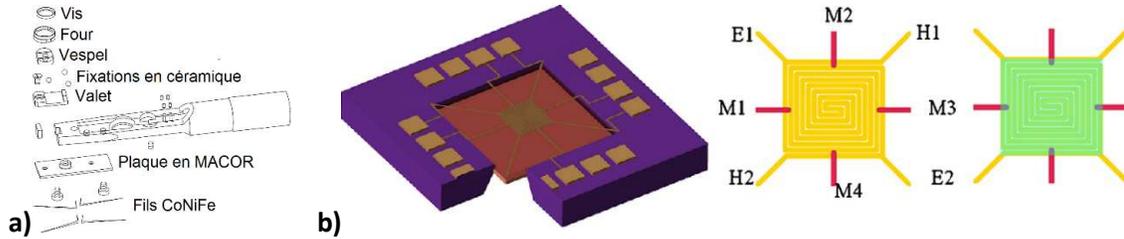


Figure C.4.2 : a) Vue éclatée du porte-échantillon de microscopie électronique à transmission permettant simultanément le recuit et la mesure de résistivité 4 pointes ; b) Vue d’une MPC couplée à une mesure « 4 pointes », avec en jaune une vue des électrodes (H1 – H2 courant de chauffage, E1 – E2 Mesure de température, M1 – M4 mesure de résistivité 4 pointes).

Finissons sur une idée originale où, par l’intermédiaire de microplaques chauffantes (MPC) couplées à des électrodes de Pt, il est possible de suivre la variation de résistivité électrique lors de recuits ultrarapides [Hamann, 2008] (cf. Fig. C.4.2b).

C.5 Dispositifs de mesure de la résistivité électrique : la méthode « 4 pointes » en sonde locale

Le développement de mesures de résistivité « 4 pointes » locales commence à la fin du XX^e siècle. Cette méthode permet de mesurer une résistance sur une très petite partie d’un échantillon, typiquement sur un domaine de phase, sur un grain, ou même sur un nanofil ou un nano-objet.

Un des travaux pionniers pour le développement d’un système de mesure de résistivité « 4 pointes » locale, *in-situ*, sous ultravide, est dû à Erickson [Erickson, 1989]. Ce système, visible en figure C.5.1a, n’est pas fixé sur l’échantillon, ce qui permet d’appliquer des traitements sur l’échantillon (bombardement ionique, dopage, irradiation...) sans risquer une contamination par les pointes. De plus, il ne détériore pas le vide résiduel grâce au choix effectué sur les matériaux. Les quatre pointes sont en W, insérées dans un tube isolant en Al₂O₃ et restent stables de 120 K à 1000 K sous une pression de 10⁻⁸ Pa. Le contact est assuré par un système de ressort qui est constitué du fil de contact lui-même, enroulé. Des passes-câbles permettent le passage des contacts électriques hors de l’enceinte sans casser le vide. Les quatre pointes sont disposées en carré et permettent, par l’application des règles de VdP, de déterminer la résistivité électrique du film. A partir de ce montage, Wiegenstein *et al.* [Wiegenstein, 1997] simplifient le montage avec une tête isolante en Macor® et 4 pointes colinéaires plaquées or montées sur ressorts (cf. Fig. C.5.1b). Un montage sensiblement identique, permettant de mesurer la magnétorésistance de films ultraminces par un couplage avec une mesure de l’effet Kerr magnéto-optique est aussi décrit [Li, 1998].

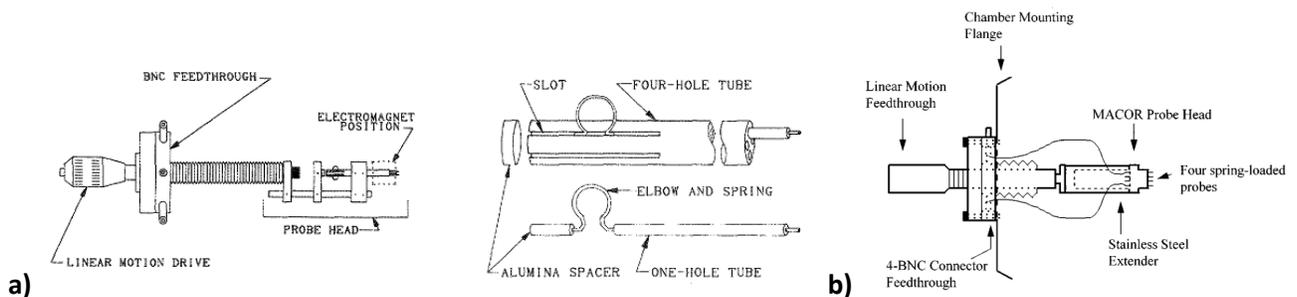


Figure C.5.1 : Schémas de la sonde « 4 pointes » : a) D’Erickson et de sa tête désassemblée ; b) De Wiegenstein.

Le développement d’une « micromesure » de résistivité *in-situ* « 4 pointes » a permis, lorsque celle-ci est couplée à un MEB, de mesurer les résistivités électriques sur certaines structures de surface [Shiraki,

2000]. En effet, il est possible de mesurer la résistivité très près de la surface, le faible écartement des pointes (descendant jusqu'à 4 μm) permettant aux lignes de champs de ne pas pénétrer profondément dans l'échantillon. Ainsi, une cartographie 2D de la résistivité de surface, à comparer avec une cartographie de la microstructure, devient possible. De tels développements sont particulièrement intéressants pour l'étude des dispositifs de la nanoélectronique. Un bond dans ce domaine est fait avec la mesure de la résistivité « 4 pointes » sur des zones de seulement 200 nm de large [Bøggild, 2000]. Pour cela, un dépôt par nanolithographie 3D, de « fils » de carbone convergents, recouverts d'un métal conducteur déposé par faisceau d'électron, sur des cantilevers micrométriques de silicium oxydé est proposé (cf. Fig. C.5.2a-e). Les quatre cantilevers permettent de faire face à des surfaces de hauteur variable et les petites dimensions de la sonde permettent d'étendre la résolution spatiale de la mesure de résistivité « 4 pointes ».

La porte est maintenant ouverte à la mesure de la résistivité électrique localement en surface. Ces résultats sont d'un intérêt primordial pour la science des semi-conducteurs. En effet, la surface influence la distribution de la densité électronique en apportant de nouveaux états accessibles aux électrons. Ces technologies sont à la base des transistors à émission de champs actuels. Dans cet objectif de créer des nano-objets et de les caractériser *in-situ*, un banc de « nanotravail » a été développé [Guise, 2005]. Ce banc est composé d'un bâti de dépôt par épitaxie par jets moléculaires, d'un MEB et d'un microscope à effet tunnel multi-pointes (MT-STM). Ce MT-STM permet de faire des mesures de résistivité « 4 pointes » locales et de caractériser localement des transistors à effets de champs.

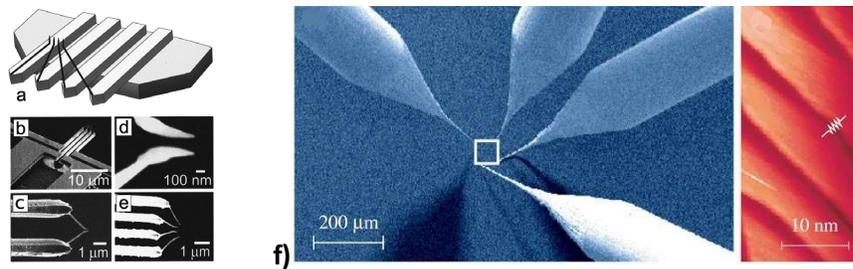


Figure C.5.2 : a) Schéma de la microsonde 4 pointes de Bøggild ; b-e) Image MEB de la « microsonde 4 pointes » de Boeggild ; f) (Gauche) image MEB-FEG du dispositif « 4 pointes » utilisé, (droite) image obtenue par STM de la marche monoatomique étudiée.

Finissons cette section par quelques mots sur la mesure assez exceptionnelle de la résistivité « 4 pointes » d'un nanofil de CoSi_2 [Okino, 2005 ; Yoshimoto, 2007]. Cette mesure a été réalisée grâce à un MT-STM installé dans un MEB-FEG. Les pointes étaient faites de nanotubes de C recouverts de PtIr ou de W pour minimiser les problèmes de contact ou d'altération des pointes. Avec cette technique, il est possible de réduire l'espacement des pointes à 10 nm ! Ici, la mesure de type « 4 pointes » est indispensable, car la petite surface de contact entraîne des résistances de contact de l'ordre de 50 k Ω . La mesure a permis de montrer que le nanofil de CoSi_2 avait une résistivité électrique deux fois supérieure à celle d'un film ultramince épitaxié de CoSi_2 , même après exposition à l'air. Ce résultat peut être lié à la dimension nanométrique 2D du fil contrairement au film d'épaisseur nanométrique mais de dimension 1D. D'autres résultats en sonde locale ont eu un impact majeur sur les dernières avancées technologiques liées aux nanofils et aux surfaces [Tans, 1998 ; Collins, 2001 ; Hasegawa, 2002 ; Duan, 2003 ; Zhong, 2003]. Il a entre autres été possible de mesurer la résistivité électrique d'une marche monoatomique sur une surface cristalline [Matsuda, 2004] et de mettre en évidence le passage des électrons par effet tunnel au travers d'une barrière dont l'amplitude est environ égale au travail de sortie (cf. Fig. C.5.2f). Enfin, la première mesure de la transition métal-isolant d'une surface [Tanikawa, 2004] a été réalisée avec cette technique.

Annexe D : Propriétés respectives des phases Ta- α et Ta- β

D.1 Propriétés physiques

Élément	Ta- α	Ta- β
Masse volumique (g.cm ⁻³)	16,634	16,326
Configuration électronique	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴ n5d ³⁺ⁿ 6s ²
Température de fusion T _f (K)	3290	
Energie de surface liquide (J.m ⁻²)	2,15	
Structure cristalline	CC (type W)	quadratique
Groupe spatial	<i>Im$\bar{3}m$</i>	<i>P4₂/mnm³ P$\bar{4}$2₁m^b</i>
Paramètre de maille (nm)	0.33031	a ₀ = 1,020113 c ₀ = 0,530641
Nombre d'atomes par maille	2	30
Distance entre premiers voisins R ₁ (nm)	0,285 (0,330)	0,2843 – 0,3349
Volume atomique (10 ⁻³ nm ³)	18,01	18,4037
Coefficient de dilatation thermique (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	6,64 (6,9 ^c)	(6 ^c)

Tableau D.1 : Propriétés physiques des phases Ta- α et Ta- β dans la littérature.

D.2 Propriétés mécaniques

Élément	Ta- α	Ta- β
Module de compression <i>B</i> (GPa)	200	
Module d'Young <i>E</i> (GPa)	185	
Module de cisaillement <i>G</i> (GPa)	64,7	
Coefficient de Poisson ν	0,35	
Constante de compliance <i>s</i> ₁₁ (TPa ⁻¹)	6,89	
Constante de compliance <i>s</i> ₄₄ (TPa ⁻¹)	12,11	
Constante de compliance <i>s</i> ₁₂ (TPa ⁻¹)	– 2,58	
Constante de rigidité <i>c</i> ₁₁ (GPa)	257,7	
Constante de rigidité <i>c</i> ₄₄ (GPa)	83,3	
Constante de rigidité <i>c</i> ₁₂ (GPa)	152	
Facteur d'anisotropie <i>J</i>	1,56	
Module biaxial <i>M</i> ₁₁₀ / <i>M</i> ₀₀₂ (GPa)	290 (calc) ; 270 (exp) ^c	175 (exp) ^c

Tableau D.2 : Propriétés mécaniques des phases Ta- α et Ta- β dans la littérature.

Ces données sont extraites des articles et compilations suivantes :

de Boer F.R., Boom R., Mattens W.C., Miedema A.R. et Niessen A.K. (1989), *Cohesion in metals, transition metal alloys*, North Holland

Kittel Ch. (1983), *Physique de l'état solide*, Dunod, Paris

Martienssen W. et Warlimont H. (2005), *Handbook of condensed matter and materials data*, Springer Verlag, Berlin

Simmons G.G. et Wang H. (1970), *Single crystal elastic constants and calculated aggregate properties: A handbook*, The MIT Press, Cambridge

^aMoseley P.T. et Seabrook C.J. (1973) "The crystal structure of β -Ta" *Acta Crystallographica B* **29**: 1170-1171

^bArakcheeva A., Chapuis G. et Grinevitch V. (2002) "The self-hosting structure of β -Ta" *Acta Crystallographica B* **58**: 1-7

^cKnepper R. et Baker S.P. (2007) "Coefficient of thermal expansion and biaxial elastic modulus of β -Ta thin films" *Applied Physics Letters* **90**(18): 181908

Annexe E : Analyse de la composition chimique des films minces de Ta

E.1 Démarche de l'étude

Il est apparu important dans cette étude de quantifier les impuretés potentiellement présentes dans les films de Ta déposés, en effet, les résultats et analyses contradictoires trouvés dans la littérature donnent souvent une part importante à la présence d'impuretés, en particulier d'impuretés d'O, pour la stabilisation de la phase β en films minces. Notre démarche fait écho au papier de Croset et Velasco [Croset, 1972]. Utilisant la technique de pulvérisation (diode RF), ces auteurs ont noté que l'incorporation d'O dans les couches était souvent déduite de la variation de la résistivité électrique, supposant donc une corrélation univoque entre la résistivité et la présence d'impuretés, ce qui évidemment pose problème dans l'hypothèse de coexistence de phases Ta- β et α . Il est intéressant de noter que le problème des impuretés incluses dans les films minces lors de la croissance est resté présent après plusieurs décennies malgré les améliorations notables (vide, stabilité,...) des techniques de dépôts ; de plus, même si les résultats de ces auteurs montraient que les impuretés n'étaient pas un facteur déterminant dans la formation de phase, il reste important de vérifier la composition obtenue dans notre propre bâti de dépôt.

La technique de **rétrodiffusion Rutherford** est reconnue pour l'analyse en composition de films minces, car elle est peu sujette aux artefacts d'interprétation et la région analysée concerne l'ensemble de la couche, contrairement à la technique EDX par exemple. Cependant, la RBS est de très faible sensibilité lorsqu'il s'agit d'identifier des impuretés d'éléments légers dans une matrice d'éléments lourds : typiquement l'identification d'O dans des couches de Ta est un cas particulièrement défavorable puisque la section efficace Rutherford sur les atomes de Ta est plus élevée d'un facteur 100 par rapport à celle de l'O. Il faut alors recourir à des événements de plus forte section efficace, événements « non-Rutherford », comme les réactions nucléaires ou les résonances de diffusion [Chu, 1973]. Le choix de Croset et Velasco s'était porté sur les réactions nucléaires ($^{18}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$ ou $^{14}\text{N}(d,\alpha)^{13}\text{C}$) pour quantifier respectivement les quantités d'O et d'azote. De nos jours, il est plus indiqué d'utiliser la diffusion élastique résonante, de type $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$: l'analyse théorique complète ainsi que la première utilisation expérimentale ont été développées par Cameron [Cameron, 1953]. Le cas de la diffusion d'ions He^{2+} sur les atomes d'O est relativement simple à appréhender du fait que les particules α et les noyaux d'O sont tous deux de spin nul et de même parité. Ainsi, il s'agit ici d'un cas où une analyse en ondes sphériques partielles pures s'applique, et l'on peut démontrer, par la méthode des déphasages, qu'outre le terme de diffusion de sphère dure de type Rutherford, l'onde sphérique correspondant à un nombre quantique $j = 3$ donne lieu à une résonance de diffusion élastique étroite à une énergie de l'ordre de ~ 3045 keV, présente uniquement pour un angle de rétrodiffusion élevé ($165 - 170^\circ$). En effet, l'énergie d'excitation du système $^{16}\text{O} + \alpha$ correspond alors à un niveau excité de ^{20}Ne , ce qui explique théoriquement la présence de cette résonance. Une détermination précise de la section efficace différentielle associée à cette résonance de diffusion a été donnée par Demarche et Terwagne [Demarche, 2006] et comparée aux données expérimentales tabulées dans les bases de données. Nous avons utilisé ces sections efficaces lors de l'analyse des spectres (cf. Fig. E.1.1) : l'énergie de résonance à un angle de rétrodiffusion de 165° est de 3032 keV, avec une largeur de 13 keV et le rapport à la section efficace de Rutherford atteint un facteur 24 au pic de résonance. L'utilisation d'une résonance de diffusion étroite est donc parfaitement appropriée à la détection d'impuretés d'O et elle présente l'avantage de donner accès à un profil en composition du film mince, grâce au ralentissement électronique qui est relié à l'épaisseur traversée par les

particules α incidentes : il suffit alors de choisir une énergie incidente supérieure à l'énergie de résonance pour « placer » en profondeur le maximum de section efficace de diffusion résonante.

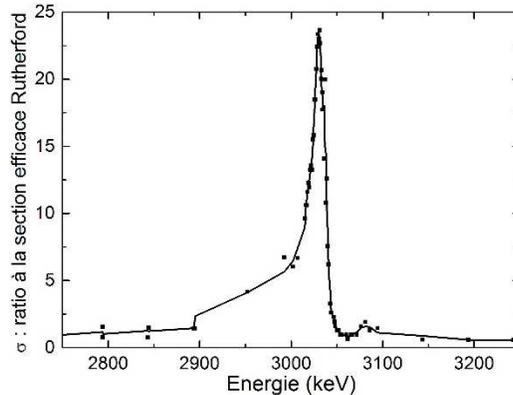


Figure E.1.1 : Section efficace différentielle de la résonance de diffusion rapportée à la section efficace de Rutherford, pour un angle de rétrodiffusion de 165° [Demarche, 2006].

E.2 Procédure expérimentale

L'étude en RBS a été menée sur deux types d'échantillons : d'une part une couche (notée **A**) de Ta d'épaisseur ~ 130 nm ($0,16$ Pa, $0,85$ nm.s $^{-1}$), sans tension de polarisation appliquée au substrat et correspondant typiquement aux films minces de Ta- β étudiés ici et d'autre part un échantillon (noté **B**) déposé dans des conditions similaires, mais en introduisant volontairement de l'O, avec un flux fixé à 10^{-4} Pa. Chaque échantillon a été déposé respectivement sur substrat monocristallin Si(100) naturellement oxydé et sur un substrat de C vitreux. En effet, la détection d'un pic d'O est rendue difficile par la présence d'un substrat de Si, de numéro atomique supérieur à celui de l'O ; cependant, il est nécessaire de s'assurer que le changement de nature du substrat n'influe pas sur la composition finale de la couche étudiée. Enfin, tous les échantillons ont été recouverts d'une couche de Si amorphe de faible épaisseur (~ 9 nm), car des études antérieures [Fillon, 2010a] montrent que même si cette couche s'enrichit en O, elle agit cependant comme une barrière protégeant le Ta sous-jacent, probablement parce que les couches d' α -Si déposées dans « PUMA » sont en relativement forte compression (~ -1 GPa).

L'analyse a été menée sur l'accélérateur ARAMIS (CSNSM Orsay), en utilisant un détecteur Si solide de résolution 16 keV. Le faisceau d'ions He $^{2+}$ frappe la surface de l'échantillon sous une incidence normale et l'angle de rétrodiffusion est de 165° . Le courant a été fixé à 3 nA et la dose totale à 20 μ C, enfin l'énergie E_i des ions He incidents à la surface des échantillons a été choisie respectivement à 3045, 3050, 3070 et 3090 keV, en utilisant des ions deux fois chargés. Puisque les films minces étudiés sont polycristallins, voire non-texturés sur C vitreux, tous les spectres RBS ont été obtenus sans effet de canalisation (donc en mode de type « random »). Les spectres RBS ont été analysés en utilisant le logiciel SIMNRA, mais en utilisant les sections efficaces de diffusion résonante proposées par Demarche et Terwagne, non présentes par défaut dans ce logiciel.

E.3 Résultats

En utilisant l'équivalence énergie-profondeur associée au ralentissement électronique dans l'échantillon, nous avons déterminé la profondeur h_R , à partir de l'interface entre le Ta et la couche de protection Si, à laquelle la résonance est favorisée pour chaque énergie incidente E_i utilisée : pour $E_i = 3045$ keV la résonance est favorisée dans la partie supérieure de la couche de Ta, à $h_R \sim 20$ nm ; pour $E_i =$

3050 keV, on obtient $h_R \sim 35$ nm, pour $E_I = 3070$ keV, $h_R \sim 80$ nm, et enfin pour $E_I = 3090$ keV, $h_R \sim 120$ nm, en bas de la couche de Ta. De plus la largeur du pic de résonance de 13 keV se traduit, en supposant que l'on reste dans la couche de Ta, par une épaisseur analysée $\delta h_R \sim 30$ nm. Pour cette raison, les spectres obtenus à une énergie $E_I = 3070$ keV pour lesquels la résonance est située au cœur de la couche de Ta, débarrassés de l'influence du substrat ou de la couche de protection sont les plus sensibles à la présence d'O dans la couche.

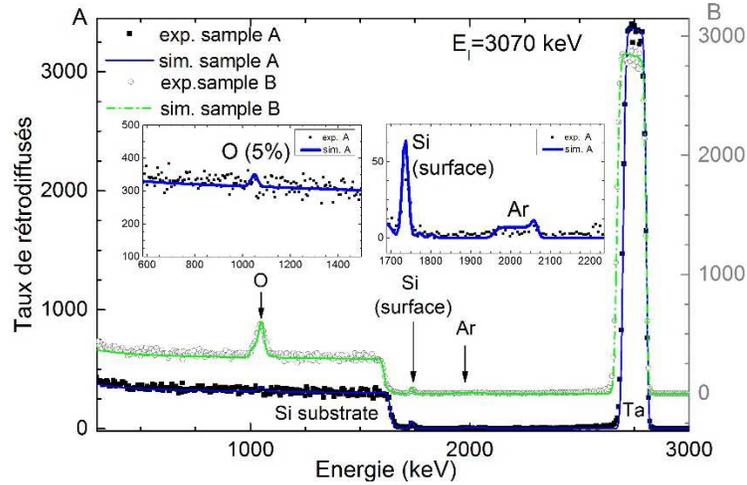


Figure E.3.1 : Spectre RBS et simulation obtenus pour les échantillons A (carrés noirs, trait continu bleu) et B (cercles gris, trait pointillé vert) sur substrat Si. L'échelle pour l'échantillon B est donnée à gauche. Les deux inserts sont des agrandissements des pics d'O (à gauche) et de Si et Ar (à droite), pour l'échantillon A. La simulation du pic d'O a été faite en supposant que la couche de Ta contient 5 % d'O.

Sur la figure E.3.1 sont donnés les spectres de rétrodiffusion obtenus à une énergie de 3070 keV, sur les deux échantillons **A** et **B** déposés sur substrat de Si. L'échantillon **B** riche en O permet d'évaluer l'intérêt de la technique : la couche de Ta contient 34% d'O et par opposition la teneur en O du film mince **A** est visiblement en dessous du seuil de détection. En insert, des zooms sur les positions des pics des éléments minoritaires (O à 1123 keV, Si à 1742 keV et Ar à 1978 keV) permettent de s'assurer qu'une teneur en Ar de 3 % sur l'ensemble du film mince rend compte du spectre expérimental dans les deux cas **A** et **B** ; notons que le pic de Si à ~ 1700 keV correspond uniquement à la couche de protection en surface. Enfin, concernant le pic d'O, la simulation présentée pour l'échantillon **A** correspond à 5 % d'O et montre qu'il s'agit là du seuil de détection : ainsi, la technique de diffusion résonante n'est pas suffisamment sensible pour conclure à l'absence d'O dans la couche.

Il est donc nécessaire de s'affranchir du substrat de Si en étudiant les échantillons déposés sur substrat de C vitreux. Notons ici que le C vitreux utilisé, obtenu par décomposition thermique d'un polymère réticulé n'est pas reproductible par simulation, la normalisation en intensité des spectres a donc dû être faite en utilisant les spectres obtenus sur substrat de Si. La figure E.3.2 montre les spectres obtenus sur l'échantillon **A**, ainsi que, à titre de comparaison, le spectre obtenu sur l'échantillon **B** pour $E_I = 3070$ keV. Les simulations superposées aux données expérimentales ont été faites pour une teneur en O de 1,5 %, afin de démontrer par visualisation graphique que le seuil de détection est bien inférieur à cette valeur et que la teneur en O dans le film y est bien inférieure. Comme pour les échantillons déposés sur substrat de Si, une composition en argon $c_{Ar} = 0,03$ rend parfaitement compte de la hauteur de spectre.

En conclusion, nous avons pu démontrer, avec une procédure expérimentale rigoureuse, que les impuretés d'O dans les films minces déposés par pulvérisation magnétron sont très minoritaires, nettement inférieures à 1,5 % et ne doivent donc pas être prises en compte dans l'étude de la stabilité des phases cristallines du Ta.

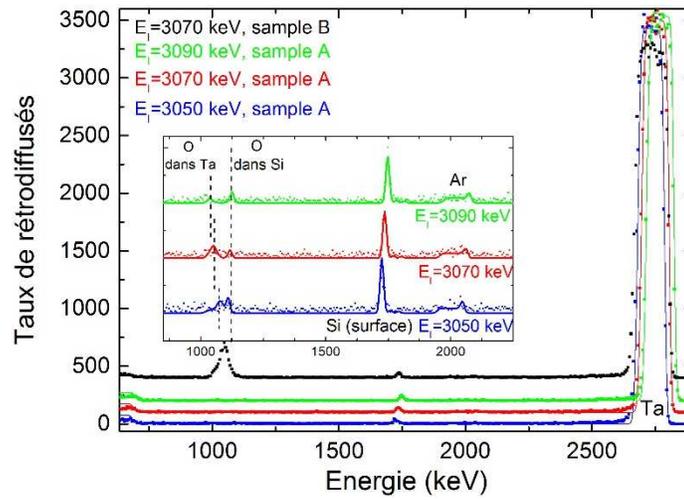


Figure E.3.2 : Spectres RBS obtenus sur l'échantillon A déposé sur C vitreux à trois énergies différentes, et comparaison avec le spectre obtenu sur l'échantillon B à une énergie d'ions incidents de 3070 keV. Les simulations montrées dans l'insert ont été obtenues avec l'hypothèse d'une concentration $c(O_{(Si)}) = 0,3$ dans la couche de surface de Si, et une concentration $c(O_{(Ta)}) = 0,015$ dans le film mince de Ta : on observe que grâce à la diffusion résonante, la limite de détection de l'O est nettement inférieure à 1,5 % dans ce cas.

Bibliographie

- Abadias G., Jaouen C., Martin F., Pacaud J., Djemia P. et Ganot F. (2002) "Experimental evidence for the role of supersaturated interfacial alloys on the shear elastic softening of Ni/Mo superlattices" Physical Review B **65**(21): 212105
- Abadias G., Michel A., Tromas C., Jaouen C. et Dub S.N. (2007) "Stress, interfacial effects and mechanical properties of nanoscale multilayered coatings" Surface and Coatings Technology **202**(7-11): 844-853
- Abadias G., Leroy W.P., Mahieu S. et Depla D. (2013) "Influence of particle and energy flux on stress and texture development in magnetron sputtered TiN films" Journal of Physics D: Applied Physics **46**(5): 055301
- Abadias G., Fillon A., Colin J.J., Michel A. et Jaouen C. (2014) "Real-time stress evolution during early growth stages of sputter-deposited metal films: Influence of adatom mobility" Vacuum **100**: 36-40
- Abermann R. et Koch R. (1979) "Internal stress of thin silver and gold films and its dependence on gas adsorption" Thin Solid Films **62**: 195-208
- Abermann R. et Koch R. (1986) "In situ study of thin film growth by internal stress measurement under ultrahigh vacuum conditions: silver and copper under the influence of oxygen" Thin Solid Films **142**: 65-76
- Abermann R. (1990) "Measurements of the intrinsic stress in thin metal films" Vacuum **41**: 1279-1282
- Agustsson J.S., Arnalds U.B., Ingason A.S., Gylfason K.B., Johnsen K., Olafsson S. et Gudmundsson J.T. (2008) "Growth, coalescence, and electrical resistivity of thin Pt films grown by dc magnetron sputtering on SiO₂" Applied Surface Science **254**(22): 7356-7360
- Alami J., Eklund P., Andersson J.M., Lattemann M., Wallin E., Bohlmark J., Persson P. et Helmersson U. (2007) "Phase tailoring of Ta thin films by highly ionized pulsed magnetron sputtering" Thin Solid Films **515**(7-8): 3434-3438
- Allongue P., Cagnon L., Gomes C., Gündel A. et Costa V. (2004) "Electrodeposition of Co and Ni/Au(111) ultrathin layers. Part I: nucleation and growth mechanisms from in situ STM" Surface Science **557**(1-3): 41-56
- Anders A. (2010) "A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching" Thin Solid Films **518**(15): 4087-4090
- Anders A. (2014) "A review comparing cathodic arcs and high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS)" Surface and Coatings Technology **257**: 308-325
- Andrew E.R. (1949) "The size-variation of resistivity for mercury and tin" The Proceedings of the Physical Society **62**: 77-88
- Angilello J., Baglin J.E., d'Heurle F.M., Petersson C.S. et Segmüller A. (1980) Thin film interfaces and interactions Pennington, NJ, The Electrochemical Society
- Antad V.V. (2011) Contrôle de la croissance et de la réactivité de nanoparticules métalliques par spectroscopie optiques *in-situ* Poitiers, France, Université de Poitiers. **Thèse**
- Appleyard E.T.S. et Lovell A.C.B. (1937) "The electrical conductivity of thin metallic films. II. Caesium and potassium on pyrex glass surfaces" Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical **158**: 718-728
- Arakcheeva A., Chapuis G. et Grinevitch V. (2002) "The self-hosting structure of β -Ta" Acta Crystallographica B **58**: 1-7
- Arakcheeva A., Chapuis G., Birkedal H., Pattison P. et Grinevitch V. (2003) "The commensurate composite r-structure of b-tantalum" Acta Crystallographica B **59**: 324-336
- Arnalds U.B., Agustsson J.S., Ingason A.S., Eriksson A.K., Gylfason K.B., Gudmundsson J.T. et Olafsson S. (2007) "A magnetron sputtering system for the preparation of patterned thin films and in situ thin film electrical resistance measurements" Review of Scientific Instruments **78**(10): 103901
- Babonneau D., Lantiat D., Camelio S., Toudert J., Simonot L., Pailloux F., Denanot M.-F. et Girardeau T. (2008) "Gold and silver nanoparticles embedded in dielectric-capping layers studied by HAADF-STEM" The European Physical Journal Applied Physics **44**(01): 3-9
- Baker P.N. (1972) "Preparation and properties of tantalum thin films" Thin Solid Films **14**: 3-25
- Balla V.K., Banerjee S., Bose S. et Bandyopadhyay A. (2010a) "Direct laser processing of a tantalum coating on titanium for bone replacement structures" Acta biomaterialia **6**(6): 2329-2334
- Balla V.K., Bodhak S., Bose S. et Bandyopadhyay A. (2010b) "Porous tantalum structures for bone implants: fabrication, mechanical and in vitro biological properties" Acta biomaterialia **6**(8): 3349-3359
- Barbee T.W., Holmes W.H., Keith D.L., Pyzyna M.K. et Ilonca G. (1977) "Synthesis of amorphous niobium-nickel alloys by vapor quenching" Thin Solid Films **45**(3): 591-599
- Barnat E.V., Nagakura D., Wang P.I. et Lu T.M. (2002) "Real time resistivity measurements during sputter deposition of ultrathin copper films" Journal of Applied Physics **91**(3): 1667

- Barnat E.V., Nagakura D. et Lu T.M. (2003) "Real time technique to measure the electrical resistivity of ultrathin films during growth in plasma environments" Review of Scientific Instruments **74**(7): 3385
- Bernoulli D., Müller U., Schwarzenberger M., Hauert R. et Spolenak R. (2013) "Magnetron sputter deposited tantalum and tantalum nitride thin films: An analysis of phase, hardness and composition" Thin Solid Films **548**: 157-161
- Besnard A. (2010) Relations structure – conductivité électrique dans des films de chrome architecturés Besançon, France, Université de Franche-Comté. **Thèse**
- Besnard A., Martin N., Carpentier L. et Gallas B. (2011) "A theoretical model for the electrical properties of chromium thin films sputter deposited at oblique incidence" Journal of Physics D: Applied Physics **44**(21): 215301
- Bewley L.V. (1948) Two-dimensional fields in electrical engineering New-York
The Macmillan Company
- Bhandakkar T.K., Chason E. et Gao H. (2010) "Analytical model of transient compressive stress evolution during growth of high diffusivity thin films on substrates" Philosophical Magazine **90**(22): 3037-3048
- Bhandari A., Sheldon B.W. et Hearne S.J. (2007) "Competition between tensile and compressive stress creation during constrained thin film island coalescence" Journal of Applied Physics **101**(3): 033528
- Bøggild P., Hansen T.M., Kuhn O., Grey F., Junno T. et Montelius L. (2000) "Scanning nanoscale multiprobes for conductivity measurements" Review of Scientific Instruments **71**(7): 2781
- Bohlmarm J., Alami J., Christou C., Ehasarian A.P. et Helmersson U. (2005) "Ionization of sputtered metals in high power pulsed magnetron sputtering" Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **23**(1): 18
- Bower R.W., Sigurd D. et Scott R.E. (1973) "Formation kinetics and structure of Pd₂Si films on Si" Solid State Electronics **16**: 1461-1471
- Buaud P.P. (1993) "In situ strain measurements during the formation of palladium silicide films" Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures **11**(2): 304
- Budevski E., Staikov G. et Lorenz W.J. (1996) Electrochemical Phase Formation and Growth Weinheim, Germany, Wiley-VCH
- Cameron J.R. (1953) "Elastic scattering of alpha-particles by oxygen" Physical Review **90**(5): 839
- Cammarata R.C. (1994) "Surface and interface stress effects in thin films" Progress in Surface Science **46**(1): 1-38
- Cammarata R.C., Trimble T.M. et Srolovitz D.J. (2000) "Surface stress model for intrinsic stresses in thin films" Journal of Materials Research **15**: 2468-2474
- Catania P., Doyle J.P. et Cuomo J.J. (1992) "Low resistivity body-centered cubic tantalum thin films as diffusion barriers between copper and silicon" Journal of Vacuum Science & Technology A **10**: 3318-3321
- Catania P., Roy R.A. et Cuomo J.J. (1993) "Phase formation and microstructure changes in tantalum thin films induced by bias sputtering" Journal of Applied Physics **74**(1008-1014)
- Chakraverty B. (1967) "Grain size distribution in thin films I: conservative systems" Journal of Physics Chemistry Solids **28**(12): 2401
- Chambers R.G. (1950) "The conductivity of thin wires in a magnetic field" Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **202**(1070): 378-394
- Charton C. et Fahland M. (2004) "Electrical properties of Ag films on polyethylene terephthalate deposited by magnetron sputtering" Thin Solid Films **449**(1-2): 100-104
- Chason E., Sheldon B.W., Freund L.B., Floro J.A. et Hearne S.J. (2002) "Origin of compressive residual stress in polycrystalline thin films" Physical Review Letters **88**(15): 156103
- Chason E. (2012a) "A kinetic analysis of residual stress evolution in polycrystalline thin films" Thin Solid Films **526**: 1-14
- Chason E., Shin J.W., Hearne S.J. et Freund L.B. (2012b) "Kinetic model for dependence of thin film stress on growth rate, temperature, and microstructure" Journal of Applied Physics **111**(8): 083520
- Chason E., Shin J.W., Chen C.H., Engwall A.M., Miller C.M., Hearne S.J. et Freund L.B. (2014) "Growth of patterned island arrays to identify origins of thin film stress" Journal of Applied Physics **115**(12): 123519
- Chaudhari P. (1972) "Grain growth and stress relief in thin films" Journal of Vacuum Science & Technology **9**(1): 520-522
- Chen G.S., Chen S.T., Huang S.C. et Lee H.Y. (2001) "Growth mechanism of sputter deposited Ta and Ta-N thin films induced by an underlying titanium layer and varying nitrogen flow rates" Applied Surface Science **169-170**: 353-357
- Chen H., White G.E., Stock S.R. et Ho P.S. (1982) "An X-ray study of domain structure and stress in Pd₂Si films at Pd-Si interfaces" Thin Solid Films **93**: 161-169
- Chen J.F. et Chen L.J. (1995) "Epitaxial growth and thermal stability of thin Pd₂Si films on (001), (011) and (111) Si" Thin Solid Films **261**: 107-114
- Cheung N.W., Nicolet M.A., Wittmer M., Evans jr C.A. et T. S.T. (1981) "Growth kinetics of pd₂si from evaporated and sputter-deposited films" Thin Solid Films **79**: 51-60

- Chopra K.L., Bobb L.C. et Francombe M.H. (1963) "*Electrical resistivity of thin single-crystal gold films*" Journal of Applied Physics **34**(6): 1699
- Chopra K.L. (1966) "*Growth of sputtered vs evaporated metal films*" Journal of Applied Physics **37**(9): 3405
- Chu W., Mayer J., Nicolet M., Buck T.M., Amsel G. et Eisen F. (1973) "*Principles and applications of ion beam techniques for the analysis of solids and thin films*" Thin Solid Films **17**(1): 1-41
- Chu W.K., Lau S.S., Mayer J.W., Müller H. et Tu K.N. (1975) "*Implanted noble gas atoms as diffusion markers in silicide formation*" Thin Solid Films **25**: 393-402
- Clemens B.M. et J.A. B. (1992) MRS Bulletin **17**: 46-51
- Clemens B.M., Nix W.D. et Ramaswamy V. (2000) "*Surface-energy-driven intermixing and its effect on the measurement of interface stress*" Journal of Applied Physics **87**: 2816-2820
- Clevenger L.A., Mutscheller A., Harper J.M.E., Cabral C. et Barmak K. (1992) "*The relationship between deposition conditions, the beta to alpha phase transformation, and stress relaxation in tantalum thin films*" Journal of Applied Physics **72**(10): 4918-4924
- Collins P.G., Arnold M.S. et Avouris P. (2001) "*Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown*" Science **292**(5517): 706-709
- Comrie C.M. et Egan J.M. (1988) "*Diffusion of silicon in Pd₂Si during silicide formation*" Journal of Applied Physics **64**(3): 1173
- Consonni V., Baier N., Robach O., Cayron C., Donatini F. et Feuillet G. (2014) "*Local band bending and grain-to-grain interaction induced strain nonuniformity in polycrystalline CdTe films*" Physical Review B **89**(3): 035310
- Cottey A.A. (1967) Thin Solid Films **1**: 297
- Croset M. et Velasco G. (1972) "*Structure and composition of sputtered tantalum thin films on silicon studied by nuclear and X-ray analysis*" Journal of Applied Physics **43**: 1444-1448
- Cvelbar A., Panjan P., Navinsek B., Zalar A., Budnar M. et Trontelj L. (1995) "*A continuous electrical resistivity measurement in thin films*" Thin Solid Films **270**: 367-370
- D'Heurle F. et Harper J. (1989) "*Note on the origin of intrinsic stresses in films deposited via evaporation and sputtering*" Thin Solid Films **171**(1): 81-92
- D'Heurle F.M. (1970) "*Aluminum films deposited by RF sputtering*" Metallurgical transactions **1**: 725-732
- d'Heurle F.M. et Thomas O. (1996) "*Stresses during silicide formation: A review*" Defect and Diffusion Forum **129-130**: 137-150
- Damodara Das V. et Gopalakrishnan S. (1981) "*The electrical conductivity of copper and TiN thin films vacuum deposited in a lateral electric field*" Thin Solid Films **81**: 131-135
- Davis C. (1993) "*A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment*" Thin Solid Films **226**(1): 30-34
- De Boer F.R., Mattens W.C.M., Boom R., Miedema A.R. et Niessen A.K. (1988) Cohesion in metals Amsterdam
- De Gennes P.G. et Friedel J. (1958) "*Anomalies de résistivité dans certains métaux magnétiques*" Journal of Physics Chemistry Solids **4**: 71-77
- Debelle A., Abadias G., Michel A. et Jaouen C. (2004) "*Stress field in sputtered thin films: Ion irradiation as a tool to induce relaxation and investigate the origin of growth stress*" Applied Physics Letters **84**(24): 5034
- Del Vecchio A.L. et Spaepen F. (2007) "*The effect of deposition rate on the intrinsic stress in copper and silver thin films*" Journal of Applied Physics **101**(6): 063518
- Demarche J. et Terwagne G. (2006) "*Precise measurement of the differential cross section from the O 16(a,a) O 16 elastic reaction at 165° and 170° between 2.4 and 6.0 MeV*" Journal of Applied Physics **100**: 124909
- Dendooven J., Devloo-Casier K., Coati A., Portale G., Bras W., Ludwig K. et Detavernier C. (2014) Synchrotron based *in situ* characterization during atomic layer deposition ICSICT Guilin, China
- Dingle R.B. (1950) "*The electrical conductivity of thin wires*" Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **201**(1067): 545-560
- Ditchfield R. et Seebauer E.G. (1999) "*Direct measurement of ion-influenced surface diffusion*" Physical Review Letters **82**(6): 1185-1188
- Doerner M.F. et Nix W.D. (1988) "*Stresses and deformation processes in thin films on substrates*" Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences **14**(3): 225-268
- Duan X., Huang Y., Agarwal R. et Lieber C.M. (2003) "*Single nanowire electrically driven lasers*" Nature **421**(6920): 241-245
- Durand H.A., Sekine K., Etoh K., Ito K. et Kataoka I. (2000) "*Influence of ion induced surface defects on the nucleation and formation mechanisms of metallic thin film*" Surface & Coatings Technology **125**: 111-115
- Eason R. (2007) Pulsed laser deposition of thin films: Applications-led growth of functional materials New-Jersey, Wiley-Interscience

- Ehrhart P. (1994) "Investigation of radiation damage by X-ray diffraction" Journal of Nuclear Materials **216**: 170-198
- Ehrlich G. (1966) "Atomic displacements in one- and two-dimensional diffusion" The Journal of Chemical Physics **44**(3): 1050
- Elofsson V., Lü B., Magnfält D., Münger E.P. et Sarakinos K. (2014) "Unravelling the physical mechanisms that determine microstructural evolution of ultrathin Volmer-Weber films" Journal of Applied Physics **116**(4): 044302
- Englman R. et Sondheimer E.H. (1956) "The electrical conductivity of anisotropic thin films" Proceedings of the Royal Society B **69**: 449-458
- Erickson J.W. (1989) "An economical ultrahigh-vacuum probe of conductivity and mobility" Review of Scientific Instruments **60**(3): 502
- Erskine D., Yu P.Y. et Martinez G. (1987) "Technique for high-pressure electrical conductivity measurement in diamond anvil cells at cryogenic temperatures" Review of Scientific Instruments **58**(3): 406
- Faber E.J., Wolters R.A.M. et Schmitz J. (2011) "On the kinetics of platinum silicide formation" Applied Physics Letters **98**(8): 082102
- Face D.W. et Prober D.E. (1987) "Nucleation of body-centered-cubic tantalum films with a thin niobium underlayer" Journal of Vacuum Science & Technology A **5**: 3408-3411
- Feibelman P.J. (1997) "First-principles calculations of stress induced by gas adsorption on Pt(111)" Physical Review B **56**(4): 2175-2182
- Feinstein L.G. et Huttemann R.D. (1972) "Factors controlling the structure of sputtered Ta films" Thin Solid Films **16**: 129-145
- Fillon A. (2010a) Interdépendances entre contraintes, transition de phase et nanostructure lors de la croissance par pulvérisation magnétron de films métalliques : application au système Mo-Si Poitiers, France, Université de Poitiers. **Thèse**
- Fillon A., Abadias G., Michel A. et Jaouen C. (2010b) "Stress and microstructure evolution during growth of magnetron-sputtered low-mobility metal films: Influence of the nucleation conditions" Thin Solid Films **519**(5): 1655-1661
- Fillon A., Abadias G., Michel A., Jaouen C. et Villechaise P. (2010c) "Influence of phase transformation on stress evolution during growth of metal thin films on silicon" Physical Review Letters **104**(9): 096101
- Fillon A., Jaouen C., Michel A., Abadias G., Tromas C., Belliard L., Perrin B. et Djemia P. (2013) "Lattice instability and elastic response of metastable $Mo_{1-x}Si_x$ thin films" Physical Review B **88**(17)
- Flinn P.A., S. G.D. et Nix W.D. (1987) "Measurement and interpretation of stress in Aluminum-based metallization as a function of thermal history" IEEE Transactions on electron devices **34**: 689-698
- Floro J.A., Chason E. et Lee S.R. (1996) "Real-time measurement of epilayer strain using a simplified wafer curvature technique" Material Research Society Symposium Proceeding **406**: 491-496
- Floro J.A., Hearne S.J., Hunter J.A., Kotula P., Chason E., Seel S.C. et Thompson C.V. (2001) "The dynamic competition between stress generation and relaxation mechanisms during coalescence of Volmer-Weber thin films" Journal of Applied Physics **89**(9): 4886
- Floro J.A., Chason E., Cammarata R.C. et Srolovitz D.J. (2002) "Physical origins of intrinsic stresses in Volmer-Weber thin films" MRS Bulletin: 19-25
- Flötotto D., Wang Z.M., Jeurgens L.P.H. et Mittemeijer E.J. (2014) "Evolution of surface stress during oxygen exposure of clean Si(111), Si(100), and amorphous Si surfaces" Journal of Applied Physics **115**(2): 023501
- Flötotto D., Wang Z.M., Jeurgens L.P.H., Bischoff E. et Mittemeijer E.J. (2012) "Effect of adatom surface diffusivity on microstructure and intrinsic stress evolutions during Ag film growth" Journal of Applied Physics **112**(4): 043503
- Fouet J. (2012a) Contribution à l'étude de films ultraminces de siliciures (Pd, Ni) : texture et propriétés mécaniques Ecole doctorale Physique et Science de la matière (ED352) Marseille, France, Aix-Marseille. **PhD**
- Fouet J., Richard M.I., Mocuta C., Guichet C. et Thomas O. (2012b) "In situ combined synchrotron X-ray diffraction and wafer curvature measurements during formation of thin palladium silicide film on Si(001) and Si(111)" Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **284**: 74-77
- French B.L. et Bilello J.C. (2004) "In situ observations of the real time stress evolution and delamination of thin Ta films on Si(100)" Thin Solid Films **446**: 91-98
- Freund L.B., Floro J.A. et Chason E. (1999) "Extensions of the Stoney formula for substrate curvature to configurations with thin substrates or large deformations" Applied Physics Letters **74**: 1987-1989
- Freund L.B. et Chason E. (2001) "Model for stress generated upon contact of neighboring islands on the surface of a substrate" Journal of Applied Physics **89**: 4866-4873
- Friesen C. et Thompson C.V. (2002) "Reversible stress relaxation during precoalescence interruptions of volmer-weber thin film growth" Physical Review Letters **89**(12): 126103
- Friesen C., Seel S.C. et Thompson C.V. (2004) "Reversible stress changes at all stages of Volmer-Weber film growth" Journal of Applied Physics **95**(3): 1011
- Frost H.J. et Thompson C.V. (1987) "The effect of nucleation conditions on the topology and geometry of two-dimensional grain structures" Acta Metallurgica **35**: 529

Fuchs K. et Mott N.F. (1938) "*The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals*" Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society **34**(01): 100

Fukuda K., Lim S.H.N. et Anders A. (2008) "*Coalescence of magnetron-sputtered silver islands affected by transition metal seeding (Ni, Cr, Nb, Zr, Mo, W, Ta) and other parameters*" Thin Solid Films **516**(14): 4546-4552

Fullerton E.E., Schuller I.K., Vanderstraeten H. et Bruynseraede Y. (1992) "*Structural refinement of superlattices from X-ray diffraction*" Physical review B: Condensed matter **45**(16): 9292-9310

Fullerton E.E., Kumar S., Grimsditch M., Kelly D.M. et Schuller I.K. (1993) "*X-ray-diffraction characterization and sound-velocity measurements of W/Ni multilayers*" Physical Review B **48**(4): 2560

Gao C., Han Y., Ma Y., White A., Liu H., Luo J., Li M., He C., Hao A., Huang X., Pan Y. et Zou G. (2005) "*Accurate measurements of high pressure resistivity in a diamond anvil cell*" Review of Scientific Instruments **76**(8): 083912

Gergaud P., Thomas O., Chenevier B., Ghetta V., Mouroux A. et Zhang S.L. (2000) "*In situ curvature and diffraction studies of Pd films on Si(001) during solid-state reaction*" Material Research Society Proceeding **615**: G8.3.1-G8.3.6

Gergaud P., Megdiche M., Thomas O. et Chenevier B. (2003a) "*Influence of Si substrate orientation on stress development in Pd silicide films grown by solid-state reaction*" Applied Physics Letters **83**(7): 1334

Gergaud P., Thomas O. et Chenevier B. (2003b) "*Stresses arising from a solid state reaction between palladium films and Si(001) investigated by in situ combined x-ray diffraction and curvature measurements*" Journal of Applied Physics **94**(3): 1584

Gladczuk L., Patel A., Singh Paur C. et Sosnowski M. (2004) "*Tantalum films for protective coatings of steel*" Thin Solid Films **467**(1-2): 150-157

Gladczuk L., Patel A., Demaree J.D. et Sosnowski M. (2005) "*Sputter deposition of bcc tantalum films with TaN underlayers for protection of steel*" Thin Solid Films **476**(2): 295-302

Goldfarb I., Hayden P.T., Owen J.H.G. et Briggs G.A.D. (1997) "*Nucleation of "hut" pits and clusters during gas-source molecular-beam epitaxy of Ge/Si(001) in in situ Scanning Tunneling Microscopy*" Physical Review Letters **78**(20): 3959-3962

González-González A., Alonzo-Medina G.M., Oliva A.I., Polop C., Sacedón J.L. et Vasco E. (2011) "*Morphology evolution of thermally annealed polycrystalline thin films*" Physical Review B **84**(15): 1-10

González-González A., Polop C. et Vasco E. (2013) "*Postcoalescence evolution of growth stress in polycrystalline films*" Physical Review Letters **110**(5): 056101

Grachev S., Grazia M.d., Barthel E., Søndergård E. et Lazzari R. (2013) "*Real-time monitoring of nanoparticle film growth at high deposition rate with optical spectroscopy of plasmon resonances*" Journal of Physics D: Applied Physics **46**(37): 375305

Greene J.E. (2014) "*Tracing the 5000-year recorded history of inorganic thin films from ~3000 BC to the early 1900s AD*" Applied Physics Reviews **1**(4): 041302

Greene R.F. (1966) "*Boundary conditions for electron distributions at crystal surfaces*" Physical Review **141**: 687-689

Grinfeld M. (1994) "*Two-dimensional islanding atop stressed solid helium and epitaxial films*" Physical review B: Condensed matter **49**(12): 8310-8319

Gudmundsson J.T., Alami J. et Helmersson U. (2001) "*Evolution of the electron energy distribution and plasma parameters in a pulsed magnetron discharge*" Applied Physics Letters **78**(22): 3427

Guduru P.R., Chason E. et Freund L.B. (2003) "*Mechanics of compressive stress evolution during thin film growth*" Journal of the Mechanics and Physics of Solids **51**(11-12): 2127-2148

Guinier A. (1994) X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies, Courier Corporation

Guise O., Marbach H., Yates J.T., Jung M.-C., Levy J. et Ahner J. (2005) "*Development and performance of the nanoworkbench: A four tip STM for conductivity measurements down to submicrometer scales*" Review of Scientific Instruments **76**(4): 045107

Gutjahr-Loser T., Sander D. et Kirschner J. (2000) "*Magnetoelastic coupling in Co thin films on W(001)*" Journal of Magnetism and Magnetic Materials **220**: L1-L7

Gylfason K.B., Ingason A.S., Agustsson J.S., Olafsson S., Johnsen K. et Gudmundsson J.T. (2006) "*In situ resistivity measurements during growth of ultra-thin Cr_{0.7}Mo_{0.3}*" Thin Solid Films **515**(2): 583-586

Hamann S., Ehmman M., Thienhaus S., Savan A. et Ludwig A. (2008) "*Micro-hotplates for high-throughput thin film processing and in situ phase transformation characterization*" Sensors and Actuators A: Physical **147**(2): 576-582

Hamburger L. (1931) Annalen der Physik **10**: 789

Han S., Zepeda-Ruiz L.A., Ackland G.J., Car R. et Srolovitz D.J. (2002) "*Self-interstitials in V and Mo*" Physical Review B **66**(22): 220101

Hasegawa S. et Grey F. (2002) "*Electronic transport at semiconductor surfaces — from point-contact transistor to micro-four-point probes*" Surface Science **500**: 84-104

Haük V. (1997) Structural and residual stress analysis by non-destructive methods, Elsevier

- Hearne S., Seel S., Floro J., Dyck C., Fan W. et Brueck S. (2005) "Quantitative determination of tensile stress creation during island coalescence using selective-area growth" Journal of Applied Physics **97**(8): 083530
- Hearne S.J., Floro J.A., Rodriguez M.A., Tissot R.T., Frazer C.S., Brewer L., Hlava P. et Foiles S. (2006) "Stress creation during Ni-Mn alloy electrodeposition" Journal of Applied Physics **99**(5): 053517
- Hoffman R.W. (1966) *Physics of thin Films* Haas G. and Thun R.E. New York, Academic Press **3**: 211
- Hoffman R.W. (1976) "Stresses in thin films: the relevance of grain boundaries and impurities" Thin Solid Films **34**: 185-190
- Holloway K. et Fryer P.M. (1990) "Tantalum as a diffusion barrier between copper and silicon" Applied Physics Letters **57**: 1736-1738
- Hoogeveen R., Moske M., Geisler H. et Samwer K. (1996) "Texture and phase transformation of sputter-deposited metastable Ta films and Ta/Cu multilayers" Thin Solid Films **275**: 203-206
- Horcas I., Fernández R., Gomez-Rodriguez J., Colchero J., Gómez-Herrero J. et Baro A. (2007) "WSXM: a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology" Review of Scientific Instruments **78**(1): 013705
- Huang H., Gilmer G.H. et Díaz de la Rubia T. (1998) "An atomistic simulator for thin film deposition in three dimensions" Journal of Applied Physics **84**(7): 3636
- Ibach H. (1997) "The role of surface stress in reconstruction, epitaxial growth and stabilization of mesoscopic structures" Surface Science Reports **29**: 193-263
- Imai H., Izumi K., Matsumoto M., Kubo Y., Kato K. et Imai Y. (2009) "In situ and real time monitoring of oxide growth in a few monolayers at surfaces of platinum nanoparticles in aqueous media" Journal of the American Chemical Society **131**: 6293-6300
- Ingason A.S., Magnus F., Agustsson J.S., Olafsson S. et Gudmundsson J.T. (2009) "In situ electrical characterization of ultrathin TiN films grown by reactive dc magnetron sputtering on SiO₂" Thin Solid Films **517**(24): 6731-6736
- Ino K., Shinohara T., Ushiki T. et Ohmi T. (1997) "Ion energy, ion flux, and ion species effects on crystallographic and electrical properties of sputter-deposited Ta thin films" Journal of Vacuum Science & Technology A **15**(5): 2627-2735
- Insepov Z., Rest J., Yacout A., Kuksin A.Y., Norman G., Stegailov V., Starikov S. et Yanilkin A. (2012) "Derivation of kinetic coefficients by atomistic methods for studying defect behavior in Mo" Journal of Nuclear Materials **425**(1): 41-47
- Iwata T. (1966) "Perpendicular anisotropy in polycrystalline Ni-Fe thin films" Journal of Applied Physics **37**(3): 1285
- Jacob U., Vancea J. et Hoffmann H. (1990) "Surface-roughness contributions to the electrical resistivity of polycrystalline metal films" Physical Review B **41**(17): 11852-11857
- Jankowski A.F., Bionta R.M. et Gabriele P.C. (1989) "Internal stress minimization in the fabrication of transmissive multilayer x-ray optics" Journal of Vacuum Science & Technology A **7**(2): 210-213
- Janssen G. et Kamminga J.-D. (2004) "Stress in hard metal films" Applied Physics Letters **85**(15): 3086-3088
- Janssen G.C.A.M., Dammers A.J., Sivel V.G.M. et Wang W.R. (2003) "Tensile stress in hard metal films" Applied Physics Letters **83**(16): 3287
- Janssen G.C.A.M. (2007) "Stress and strain in polycrystalline thin films" Thin Solid Films **515**(17): 6654-6664
- Janssen G.C.A.M., Abdalla M.M., van Keulen F., Pujada B.R. et van Venrooy B. (2009) "Celebrating the 100th anniversary of the Stoney equation for film stress: Developments from polycrystalline steel strips to single crystal silicon wafers" Thin Solid Films **517**(6): 1858-1867
- Jiang A., Tyson T.A., Axe L., Gladczuk L., Sosnowski M. et Cote P. (2005) "The structure and stability of β -Ta thin films" Thin Solid Films **479**(1-2): 166-173
- Johnson P.B. et Christy R.W. (1972) "Optical constants of the noble metals" Physical Review B **6**(12): 4370
- Kádas K., Nabi Z., Kwon S.K., Vitos L., Ahuja R., Johansson B. et Kollár J. (2006) "Surface relaxation and surface stress of 4d transition metals" Surface Science **600**(2): 395-402
- Kakati K.K. et Wilman H. (1973) "The development of oriented crystal growth during condensation of gold, silver and copper films in vacuum, and its systematic dependence on the residual gas pressure and adsorption, and the film thickness, atomic mobility and chemical reactivity" Journal of Physics D: Applied Physics **6**: 1307-1319
- Kamminga J.-D., De Keijser T.H., Delhez R. et Mittemeijer E. (1998) "A model for stress in thin layers induced by misfitting particles: an origin for growth stress" Thin Solid Films **317**(1): 169-172
- Kamminga J.-D., De Keijser T.H., Delhez R. et Mittemeijer E. (2000) "On the origin of stress in magnetron sputtered TiN layers" Journal of Applied Physics **88**(11): 6332-6345
- Kapitza P. et Milner C.J. (1937) "A modified potentiometer for measuring very small resistances" Journal of Scientific Instruments **14**: 165-166
- Kelly P.J. et Arnell R.D. (1998) "Development of a novel structure zone model relating to the closed-field unbalanced magnetron sputtering system" Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **16**(5): 2858

- Kelton K.F. et Spaepen F. (1984) "*Kinetics of structural relaxation in several metallic glasses observed by changes in electrical resistivity*" Physical Review B **30**(10): 5516-5524
- Kelton K.F. et Holzer J.C. (1988) "*Apparatus for in situ measurements of changes in the electrical resistivity accompanying phase changes in metastable metallic alloys*" Review of Scientific Instruments **59**(2): 347
- Klaver P. et Thijsse B. (2002) "*Thin Ta films: growth, stability, and diffusion studied by molecular dynamics simulations*" Thin Solid Films **413**: 110-120
- Kleiza J., Sapagovas M. et Kleiza V. (2007) "*The extension of the Van Der Pauw method to anisotropic media*" Informatica **18**: 253-266
- Knepper R., Stevens B. et Baker S.P. (2006) "*Effect of oxygen on the thermomechanical behavior of tantalum thin films during the β - α phase transformation*" Journal of Applied Physics **100**(12): 123508
- Knepper R. et Baker S.P. (2007) "*Coefficient of thermal expansion and biaxial elastic modulus of β phase tantalum thin films*" Applied Physics Letters **90**(18): 181908
- Knuyt G. (2004) "*A model for the behaviour of tensile and compressive residual stresses developed in thin films produced by ion beam-assisted deposition techniques*" Thin Solid Films **467**(1): 275-283
- Koch R., Leonhard H., Thurner G. et Abermann R. (1990) "*A UHV-compatible thin-film stress-measuring apparatus based on the cantilever beam principle*" Review of Scientific Instruments **61**(12): 3859
- Koch R., Winau D., Führmann A. et Rieder K.H. (1991) "*Growth-mode-specific intrinsic stress of thin silver films*" Physical Review B **44**: 3369-3373
- Koch R. (1994) "*The intrinsic stress of polycrystalline and epitaxial thin metal films*" Journal of Physics: Condensed Matter **6**: 9519-9550
- Koch R. (1997) *Growth and properties of ultrathin epitaxial layers* The Chemical Physics of Solid Surfaces D.A. King D.P.W. Amsterdam, Elsevier Science B.V **8**: 448-489
- Koch R., Wedler G., Schulz J. et Wassermann B. (2001) "*Minute SiGe quantum dots on Si(001) by a kinetic 3D island mode*" Physical Review Letters **87**(13): 136104
- Koch R., Hu D. et Das A.K. (2005) "*Compressive stress in polycrystalline volmer-weber films*" Physical Review Letters **94**(14): 146101
- Koch R. (2010) "*Stress in evaporated and sputtered thin films – A comparison*" Surface and Coatings Technology **204**(12-13): 1973-1982
- Kohler U.K., Demuth J.E. et Hamers R.J. (1988) "*Surface reconstruction and the nucleation of palladium silicide on Si(111)*" Physical Review Letters **60**(24): 2499-2502
- Kolb D.M. (2002) Advances in Electrochemical Science and Engineering Alkire R.C. and Kolb D.M. Weinheim, Wiley-VCH **7**: 107
- Kondo J. (1964) "*Resistance minimum in dilute magnetic alloys*" Progress of Theoretical Physics **32**: 37-49
- Kopitzki K. (1989) Einführung in die Festkörperphysik Stuttgart, Verlag
- Koutsokeras L.E. et Abadias G. (2012) "*Intrinsic stress in ZrN thin films: Evaluation of grain boundary contribution from in situ wafer curvature and ex situ x-ray diffraction techniques*" Journal of Applied Physics **111**(9): 093509
- Kwon K.-W., Ryu C., Sinclair R. et Wong S.S. (1997) "*Evidence of heteroepitaxial growth of copper on beta-tantalum*" Applied Physics Letters **71**(21): 3069
- Kwon S.-H., Kwon N.-H., Song P.-K., Hui K.N., Hui K.-S. et Cho Y.-R. (2012) "*In situ electrical resistance measurement for determining minimum continuous thickness of Sn films by DC magnetron sputtering*" Materials Letters **73**: 62-64
- Labat S., Gergaud P., Thomas O., Gilles B. et Marty A. (2000) "*Interdependence of elastic strain and segregation in metallic multilayers: An x-ray diffraction study of (111) Au/Ni multilayers*" Journal of Applied Physics **87**: 1172-1181
- Lazzari R. et Jupille J. (2012) "*Growth kinetics and size-dependent wetting of Ag/ α -Al₂O₃(0001) nanoparticles studied via the plasmonic response*" Nanotechnology **23**(13): 135707
- Lazzeri M. et Selloni A. (2001) "*Stress-driven reconstruction of an oxide surface: the anatase TiO₂(001)-(1 \times 4) surface*" Physical Review Letters **87**(26)
- Lee S.L. et Windover D. (1998) "*Phase, residual stress, and texture in triode-sputtered tantalum coatings on steel*" Surface and Coatings Technology **108-109**: 65-72
- Lee S.T. et Lifshitz Y. (2003) "*Materials science: the road to diamond wafers*" Nature **424**(6948): 500-501
- Leib J., Monig R. et Thompson C.V. (2009) "*Direct evidence for effects of grain structure on reversible compressive deposition stresses in polycrystalline gold films*" Physical Review Letters **102**(25): 256101
- Leib J. et Thompson C.V. (2010) "*Weak temperature dependence of stress relaxation in as-deposited polycrystalline gold films*" Physical Review B **82**(12)

- Leusink G.J., Oosterlaken T.G.M., Janssen G.C.A.M. et Radelaar S. (1992) "*In situ sensitive measurement of stress in thin films*" Review of Scientific Instruments **63**(5): 3143
- Lewis B. et Anderson J.C. (1978) Nucleation and growth of thin films, Academic Press
- Li M. et Wang G.C. (1998) "*A setup combining four-point probe and surface magneto-optical Kerr effect for measurements of magnetotransport and magnetic properties of ultrathin films in ultrahigh vacuum*" Review of Scientific Instruments **69**(4): 1811
- Li M., Zhao Y.P. et Wang G.C. (2000) "*In situ measurement of thickness dependent electrical resistance of ultrathin Co films on SiO₂/Si(111) substrate*" Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **18**(6): 2992
- Lide D.R. (2007) CRC handbook of chemistry and physics, internet version Boca Raton, FL, Taylor and Francis
- Lim J.W. et Isshiki M. (2006) "*Electrical resistivity of Cu films deposited by ion beam deposition: effects of grain size, impurities, and morphological defect*" Journal of Applied Physics **99**(9): 094909
- Liu H.D., Zhao Y.P., Ramanath G., Murarka S.P. et Wang G.C. (2001) "*Thickness dependent electrical resistivity of ultrathin (<40 nm) Cu films*" Thin Solid Films **384**: 151-156
- Ljungcrantz H., Hultman L., Sundgren J.E., Johansson S., Kristensen N., Schweitz J.Å. et Shute C.J. (1993) "*Residual stresses and fracture properties of magnetron sputtered Ti films on Si microelements*" Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **11**(3): 543-553
- Lovell A.C.B. (1936) "*The electrical conductivity of thin metallic films. I. Rubidium on pyrex glass surfaces*" Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical **157**: 311-330
- Lucas M.S.P. (1964) "*Surface scattering of conduction electrons in gold films*" Applied Physics Letters **4**(4): 73
- Lucas M.S.P. (1965) "*Electrical conductivity of thin metallic films with unlike surfaces*" Journal of Applied Physics **36**(5): 1632
- Lundin D. et Sarakinos K. (2012) "*An introduction to thin film processing using high-power impulse magnetron sputtering*" Journal of Materials Research **27**(05): 780-792
- Maarof A.I. et Evans B.L. (1994) "*Onset of electrical conduction in Pt and Ni films*" Journal of Applied Physics **76**(2): 1047
- MacDonald D.K.C. et Sarginson K. (1950) "*Size effect variation of the electrical conductivity of metals*" Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **203**(1073): 223-240
- Magnfält D., Abadias G. et Sarakinos K. (2013a) "*Atom insertion into grain boundaries and stress generation in physically vapor deposited films*" Applied Physics Letters **103**(5): 051910
- Magnfält D., Elofsson V., Abadias G., Helmersson U. et Sarakinos K. (2013b) "*Time-domain and energetic bombardment effects on the nucleation and coalescence of thin metal films on amorphous substrates*" Journal of Physics D: Applied Physics **46**(21): 215303
- Magnfält D. (2014) Fundamental processes in thin films growth Linköping, Sweden, University of Linköping. **Thèse**
- Magnus F., Ingason A.S., Olafsson S. et Gudmundsson J.T. (2011) "*Growth and in situ electrical characterization of ultrathin epitaxial TiN films on MgO*" Thin Solid Films **519**(18): 5861-5867
- Mahieu S., Van Aeken K. et Depla D. (2008) Reactive sputter deposition Springer Berlin: 199-227
- Maissel L. (1960) "*Thermal Expansion of Silicon*" Journal of Applied Physics **31**(1): 211
- Mao H.K. et Bell P.M. (1981) "*Electrical resistivity measurements of conductors in the diamond-window, high-pressure cell*" Review of Scientific Instruments **52**(4): 615
- Marani R., Nava F., Rouault A., Madar R. et Senateur J.P. (1989) "*Crystal growth, characterisation and resistivity measurements of Pd₂Si single crystals*" Journal of Physics : Condensed matter **1**: 5887-5893
- Martienssen W. et Warlimont H. (2006) Springer handbook of condensed matter and materials data, Springer Science & Business Media
- Martin P.M. (2009) Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology, William Andrew
- Matson D.W., McClanahan E.D., Rice J.P., Lee S.L. et Windover D. (2000) "*Effect of sputtering parameters on Ta coatings for gun bore applications*" Surface and Coatings Technology **133**: 411-416
- Matsuda I., Ueno M., Hirahara T., Hobara R., Morikawa H., Liu C. et Hasegawa S. (2004) "*Electrical resistance of a monatomic step on a crystal surface*" Physical Review Letters **93**(23)
- Matthews J.W. et Blakeslee A.E. (1974) "*Defects in epitaxial multilayers*" Journal of Crystal Growth **27**: 118-125
- Mayadas A.F. (1969) "*Electrical resistivity model for polycrystalline films: the case of specular reflection at external surfaces*" Applied Physics Letters **14**(11): 345
- Mayadas A.F. et Shatzkes M. (1970) "*Electrical resistivity model for polycrystalline films: the case of arbitrary reflection at external surfaces*" Physical Review B **1**: 1382-1389
- Mays C.W., S. V.J. et D. K.-W. (1968) "*On surface stress and surface tension II: Determination of the surface stress of gold*" Surface Science **12**: 134-140

- Meyer K. (1981) "Thermalization of sputtered atoms" Journal of Applied Physics **52**(9): 5803
- Mills D. (1966) "The structure of sputtered tantalum" Journal of the Canadian Ceramic Society **35**: 48-52
- Mitschker F., Prenzel M., Benedikt J., Maszl C. et von Keudell A. (2013) "Time-resolved measurement of film growth during high-power pulsed magnetron sputtering (HIPIMS) of titanium" Journal of Physics D: Applied Physics **46**(15): 155204
- Molina-Ruiz M., Lopeandía A.F., González-Silveira M., Anahory Y., Guihard M., Garcia G., Clavaguera-Mora M.T., Schiettekatte F. et Rodríguez-Viejo J. (2013) "Formation of Pd₂Si on single-crystalline Si(100) at ultrafast heating rates: An in situ analysis by nanocalorimetry" Applied Physics Letters **102**(14): 143111
- Morohashi S.i. (1995) "Ta/W/AlOx-Al/Ta/Nb Josephson junctions for X-Ray detector" Japanese Journal of Applied Physics **34**(10B): L1352
- Moseley P.T. et Seabrook C.J. (1973) "The crystal structure of b-tantalum" Acta Crystallographica B **29**: 1170-1171
- Moske M. et Samwer K. (1989) "The origin of internal stresses in amorphous transition metal alloy films" Zeitschrift für Physik B Condensed Matter **77**: 3-9
- Mott N.F. et Stevens K.W.H. (1957) "The band structure of the transition metals" Philosophical Magazine **2**(23): 1364-1386
- Moulzolf S.C., Frankel D.J. et Lad R.J. (2002) "In situ four-point conductivity and Hall effect apparatus for vacuum and controlled atmosphere measurements of thin film materials" Review of Scientific Instruments **73**(6): 2325
- Movchan B.A. et Demchishin A.V. (1969) "Structure and properties of thick condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxides, and zirconium dioxide in vacuum" Fizika Met.Metallov i Metallovedenie (Physics of Metals and Metallography) **28**: 653-660
- Müller K.H. (1987) "Stress and microstructure of sputter-deposited thin films: Molecular dynamics investigations" Journal of Applied Physics **62**(5): 1796-1799
- Muller P. (2004) "Elastic effects on surface physics" Surface Science Reports **54**(5-8): 157-258
- Müller P. et Kern R. (1998) "Equilibrium shape of epitaxially strained crystals (Volmer-Weber case)" Journal of Crystal Growth **193**: 257-270
- Müller P. et Kern R. (2000a) "Equilibrium nano-shape changes induced by epitaxial stress (generalized Wulf-Kaishew theorem)" Surface Science **457**: 229-253
- Müller P. et Thomas O. (2000b) "Asymptotic behaviour of stress establishment in thin films" Surface Science Letters **465**: 764-770
- Mullins W.W. (1958) "The effect of thermal grooving on grain boundary motion" Acta Metallurgica **6**: 414-427
- Murarka S.P. (1983) "Transition metal silicides" Annual Review of Materials Science **13**: 117-137
- Myers S., Lin J., Souza R.M., Sproul W.D. et Moore J.J. (2013) "The β to α phase transition of tantalum coatings deposited by modulated pulsed power magnetron sputtering" Surface and Coatings Technology **214**: 38-45
- Namba Y. (1970) "Resistivity and temperature coefficient of thin metal films with rough surface" Japanese Journal of Applied Physics **9**: 1326-1330
- Navid A.A. et Hodge A.M. (2011) "Alpha and beta tantalum phase formation - relationship between plasma parameters and microstructure" Thin Solid Films
- Navid A.A. et Hodge A.M. (2012) "Nanostructured alpha and beta tantalum formation—Relationship between plasma parameters and microstructure" Materials Science and Engineering: A **536**: 49-56
- Nemanich R.J., Carlisle J.A., Hirata A. et Haenen K. (2014) "CVD diamond—Research, applications, and challenges" MRS Bulletin **39**(06): 490-494
- Nevot L., Pardo B. et Corno J. (1988) "Characterization of X-UV multilayers by grazing incidence X-ray reflectometry" revue de Physique Appliquée **23**(10): 1675-1686
- Nix W.D. (1989) "Mechanical properties of thin films" Metallurgical transactions **20A**: 2217-2245
- Nix W.D. et Clemens B.M. (1999) "Crystallite coalescence: a mechanism for intrinsic tensile stresses in thin films" Journal of Materials Research **14**: 3467-3473
- Nix W.D. (2014) Metallic thin films: stresses and mechanical properties Metallic Films for Electronic Optical and Magnetic Applications: Structure, processing and properties Barnak K. and Coffey K., Woodhead Publishing: 351-419
- Njolim N.O., Tyson T.A. et Axe L. (2003) "Theory of the structural phases of group 5B–6B metals and their transport properties" Journal of Applied Physics **93**(8): 4543
- Noyan I.C. et Cohen J.B. (1987) Residual stress, Springer-Verlag
- Nylund A. (1966) "Some notes on the Palladium-Silicon system" Acta Chemica Scandinavica **20**: 2381-2386
- Oates T.W.H., McKenzie D.R. et Bilek M.M.M. (2004) "Percolation threshold in ultrathin titanium films determined by in situ spectroscopic ellipsometry" Physical Review B **70**(19)

- Ohring M. (1992) The materials science of thin films New York, Academic
- Ohring M. (2002) Materials science of thin films: deposition and structure San Diego CA, Academic Press
- Oikawa H. (1978) "*Electrical resistivity of vacuum-deposited molybdenum films*" Journal of Vacuum Science and Technology **15**(3): 1117
- Okada S., Oura K., Hanawa T. et Satoh K. (1980) "*A LEED-AES study of thin Pd films on Si(111) and (100) substrates*" Surface Science **97**: 88-100
- Okamoto H. (2007) "*Pd-Si (palladium-silicon)*" Journal of Phase Equilibria and diffusion **28**(2): 231-232
- Okino H., Matsuda I., Hobara R., Hosomura Y., Hasegawa S. et Bennett P.A. (2005) "*In situ resistance measurements of epitaxial cobalt silicide nanowires on Si(110)*" Applied Physics Letters **86**(23): 233108
- Orr B.G., Snyder C.W. et Johnson M. (1991) "*A combined molecular-beam epitaxy and scanning tunneling microscopy system*" Review of Scientific Instruments **62**(6): 1400
- Ozoliņš V., Asta M. et Hoyt J.J. (2002) "*Elastic relaxations in ultrathin epitaxial alloy films*" Physical Review Letters **88**(9)
- Palik E.D. (1985) Handbook of optical constants of solids Orlando, Academic **II**: 313-323
- Pao C.-W. et Srolovitz D.J. (2006) "*Atomistic simulation of stress evolution during island growth*" Journal of the Mechanics and Physics of Solids **54**(12): 2527-2543
- Pao C.-W., Foiles S., Webb E., Srolovitz D. et Floro J. (2007) "*Thin film compressive stresses due to adatom insertion into grain boundaries*" Physical Review Letters **99**(3)
- Pao C.-W., Foiles S., Webb E., Srolovitz D. et Floro J. (2009) "*Atomistic simulations of stress and microstructure evolution during polycrystalline Ni film growth*" Physical Review B **79**(22)
- Parratt L.G. (1954) "*Surface studies of solids by total reflection of X-rays*" Physical Review **95**(2): 359
- Parrott J.E. (1965) "*A new theory of the size effect in electrical conduction*" Proceedings of the Physical society **85**: 1143-1155
- Pashley D.W., Stowell M.J., Jacobs M.H. et Law J.T. (1964) "*The growth and structure of gold and silver deposits formed by evaporation inside an electron microscope*" Philosophical Magazine **10**: 127
- Pasianot R.C., Monti A.M., Simonelli G. et Savino E.J. (2000) "*Computer simulation of SIA migration in bcc and hcp metals*" Journal of Nuclear Materials **276**: 230-234
- Patsalas P. et Logothetidis S. (2003) "*Interface properties and structural evolution of TiN/Si and TiN/GaN heterostructures*" Journal of Applied Physics **93**(2): 989
- Patsalas P. (2004) "*In situ monitoring of the electronic properties and growth evolution of TiN films*" Surface and Coatings Technology **180-181**: 421-424
- Petroff P. (1973) "*Microstructure, growth, resistivity, and stresses in thin tungsten films deposited by rf sputtering*" Journal of Applied Physics **44**(6): 2545
- Petrov I., Barna P.B., Hultman L. et Greene J.E. (2003) "*Microstructural evolution during film growth*" Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **21**(5): S117
- Pichard C.R., Tellier C.R. et Tosser A.J. (1979) "*A three dimensional model for grain boundary resistivity in metal films*" Thin Solid Films **62**: 189-194
- Pichard C.R., Tellier C.R. et Tosser A.J. (1980) "*Linear variations in conductivity with thickness of thin polycrystalline films*" Journal of Materials Science **15**: 2236-2240
- Pichard C.R., Vatamanyuk V.I., Khalid-naciri A., Tellier C.R. et Tosser A.J. (1984) "*The theoretical values for the resistivity, the tcr and the Hall coefficient of thin columnar and polycrystalline films*" Journal Of Materials Science Letters **3**: 447-450
- Piecuch M. et Nevot L. (1990) "*X-Ray and Neutron Characterization of Multilayer Systems*" Materials Science Forum **59-60**: 93-140
- Pletea M., Brückner W., Wendrock H. et Kaltofen R. (2005) "*Stress evolution during and after sputter deposition of Cu thin films onto Si(100) substrates under various sputtering pressures*" Journal of Applied Physics **97**(5): 054908
- Pletea M., Brückner W., Wendrock H., Kaltofen R. et Koch R. (2006) "*In situ stress evolution of Co films sputtered onto oxidized Si(100) substrates*" Journal of Applied Physics **99**(3): 033509
- Pletea M., Koch R., Wendrock H., Kaltofen R. et Schmidt O.G. (2009) "*In situ stress evolution during and after sputter deposition of Al thin films*" Journal of Physics: Condensed Matter **21**(22): 225008
- Qi Y., Sheldon B.W., Guo H., Xiao X. et Kothari A.K. (2009) "*Impact of surface chemistry on grain boundary induced intrinsic stress evolution during polycrystalline thin film growth*" Physical Review Letters **102**(5): 056101
- Radisic A., Ross F.M. et Searson P.C. (2006) "*In situ study of the growth kinetics of individual island electrodeposition of Copper*" Journal of Physics Chemistry B **110**: 7862-7868

- Rajamani A., Sheldon B.W., Chason E. et Bower A.F. (2002) "*Intrinsic tensile stress and grain boundary formation during Volmer–Weber film growth*" Applied Physics Letters **81**(7): 1204
- Rakić A.D., Djurišić A.B., Elazar J.M. et Majewski M.L. (1998) "*Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices*" Applied optics **37**(22): 5271-5283
- Rane G.K., Menzel S., Gemming T. et Eckert J. (2014) "*Microstructure, electrical resistivity and stresses in sputter deposited W and Mo films and the influence of the interface on bilayer properties*" Thin Solid Films **571**: 1-8
- Read M.H. et Altman C. (1965) "*A new structure in tantalum thin films*" Applied Physics Letters **7**(3): 51
- Ren H. et Sosnowski M. (2008) "*Tantalum thin films deposited by ion assisted magnetron sputtering*" Thin Solid Films **516**(8): 1898-1905
- Renaud G. (1998) "*Oxide surfaces and metal/oxide interfaces studied by grazing incidence X-ray scattering*" Surface Science Reports **32**: 1-90
- Renaud G., Lazzari R., Revenant C., Barbier A., Noblet M., Ulrich O., Leroy F., Jupille J., Borensztein Y., Henry C.R., Deville J.P., Scheurer F., Mane-Mane J. et Fruchart O. (2003) "*Real time monitoring of growing nanoparticles*" Science **300**(5624): 1416-1419
- Renaud G., Ducruet M., Ulrich O. et Lazzari R. (2004) "*Apparatus for real time in situ quantitative studies of growing nanoparticles by grazing incidence small angle X-ray scattering and surface differential reflectance spectroscopy*" Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **222**(3-4): 667-680
- Renaud G., Lazzari R. et Leroy F. (2009) "*Probing surface and interface morphology with Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering*" Surface Science Reports **64**(8): 255-380
- Richard M.I., Fouet J., Guichet C., Mocuta C. et Thomas O. (2013) "*Exploring Pd–Si(001) and Pd–Si(111) thin-film reactions by simultaneous synchrotron X-ray diffraction and substrate curvature measurements*" Thin Solid Films **530**: 100-104
- Roberts S. et Dobson P.J. (1986) "*The microstructure of Aluminium thin films on amorphous SiO₂*" Thin Solid Films **135**: 137-148
- Rosnagel S.M., Vossen J.L. et W. K. (1991) Thin film process San Diego CA, Academic Press, inc.
- Rost M.J., Quist D.A. et Frenken J.W.M. (2003) "*Grains, growth, and grooving*" Physical Review Letters **91**(2)
- Rost M.J., Crama L., Schakel P., van Tol E., van Velzen-Williams G.B.E.M., Overgaw C.F., ter Horst H., Dekker H., Okhuijsen B., Seynen M., Vijftigschild A., Han P., Katan A.J., Schoots K., Schumm R., van Loo W., Oosterkamp T.H. et Frenken J.W.M. (2005) "*Scanning probe microscopes go video rate and beyond*" Review of Scientific Instruments **76**(5): 053710
- Rost M.J. (2007) "*In situ real time observation of thin film deposition: roughening, zeno effect, grain boundary crossing barrier, and steering*" Physical Review Letters **99**(26)
- Rost M.J., van Baarle G.J.C., Katan A.J., van Spengen W.M., Schakel P., van Loo W.A., Oosterkamp T.H. et Frenken J.W.M. (2009) "*Video-rate scanning probe control challenges: setting the stage for a microscopy revolution*" Asian Journal of Control **11**(2): 110-129
- Rost M.J. (2013) "*Comment on "Kinetics of voiding and agglomeration of copper nanolayers on silica"*" Physical Review B **87**(3)
- Rubloff G., Ho P., Freeouf J. et Lewis J. (1981) "*Chemical bonding and reactions at the Pd/Si interface*" Physical Review B **23**(8): 4183-4196
- Rycroft I.M. et Evans B.L. (1996) "*The in situ characterization of metal film resistance during deposition*" Thin Solid Films **290-291**: 283-288
- Sajovec F., Meuffels P.M. et Schober T. (1992) "*Structural and electrical properties of ion beam sputter deposited tantalum films*" Thin Solid Films **219**: 206-209
- Sambles J.R. (1983) "*The resistivity of thin metal films - Some critical remarks*" Thin Solid Films **106**: 321-331
- Sander D., Linke U. et Ibach H. (1992) "*Adsorbate-induced surface stress: sulfur, oxygen and carbon on Ni(100)*" Surface Science **272**: 318-325
- Sander D., Skomski R., Schmidhals C., Enders A. et Kirschner J. (1996) "*Film stress and domain wall pinning in sesquilayer iron films on W(110)*" Physical Review Letters **77**: 2566-2570
- Sander D., Schmidhals C., Enders A. et Kirschner J. (1998) "*Stress and structure of Ni monolayers on W(110) : The importance of lattice mismatch*" Physical Review B **57**: 1406-1409
- Sander D. (1999) "*The correlation between mechanical stress and magnetic anisotropy in ultrathin films*" Reports on Progress in Physics **62**: 809-858
- Sander D. (2003) "*Surface stress: implications and measurements*" Current Opinion in Solid State and Materials Science **7**(1): 51-57
- Sander D. (2004a) "*The magnetic anisotropy and spin reorientation of nanostructures and nanoscale films*" Journal of Physics: Condensed Matter **16**(20): R603-R636
- Sander D., Pan W., Ouazi S., Kirschner J., Meyer W., Krause M., Muller S., Hammer L. et Heinz K. (2004b) "*Reversible H-induced switching of the magnetic easy axis in Ni/Cu(001) thin films*" Physical Review Letters **93**(24): 247203

- Sander D., Tian Z. et Kirschner J. (2009) "The role of surface stress in structural transitions, epitaxial growth and magnetism on the nanoscale" Journal of Physics : Condensed matter **21**(13): 134015
- Sarakinos K., Magnfält D., Elofsson V. et Lü B. (2014) "Atomistic view on thin film nucleation and growth by using highly ionized and pulsed vapour fluxes" Surface and Coatings Technology **257**: 326-332
- Sato S. (1982) "Nucleation properties of magnetron-sputtered tantalum" Thin Solid Films **94**: 321-329
- Schitter G. et Rost M.J. (2008) "Scanning probe microscopy at video-rate" Materials Today Microscopy Special Issue: 40-48
- Schreck M., Hörmann F., Roll H., Lindner J.K.N. et Stritzker B. (2001) "Diamond nucleation on iridium buffer layers and subsequent textured growth: A route for the realization of single-crystal diamond films" Applied Physics Letters **78**(2): 192
- Schuisky M., Elam J.W. et George S.M. (2002) "In situ resistivity measurements during the atomic layer deposition of ZnO and W thin films" Applied Physics Letters **81**(1): 180
- Schull A.L. et Spaepen F. (1996) "Measurements of stress during vapor deposition of copper and silver thin films and multilayers" Journal of Applied Physics **80**: 6243-6256
- Schwoebel R.L. et Shipsey E.J. (1966) "Step motion on crystal surfaces" Journal of Applied Physics **37**(10): 3682-3686
- Seel S.C., Thompson C.V., Hearne S.J. et Floro J.A. (2000) "Tensile stress evolution during deposition of Volmer–Weber thin films" Journal of Applied Physics **88**: 7079-7088
- Seel S.C. et Thompson C.V. (2003) "Tensile stress generation during island coalescence for variable island-substrate contact angle" Journal of Applied Physics **93**(11): 9038
- Sheldon B., Bhandari A., Bower A., Raghavan S., Weng X. et Redwing J. (2007) "Steady-state tensile stresses during the growth of polycrystalline films" Acta Materialia **55**(15): 4973-4982
- Sheldon B.W., Ditkowski A., Beresford R., Chason E. et Rankin J. (2003) "Intrinsic compressive stress in polycrystalline films with negligible grain boundary diffusion" Journal of Applied Physics **94**(2): 948
- Sheldon B.W., Rajamani A., Bhandari A., Chason E., Hong S. et Beresford R. (2005) "Competition between tensile and compressive stress mechanisms during Volmer-Weber growth of aluminum nitride films" Journal of Applied Physics **98**(4): 043509
- Shen Y.G., Mai Y.W., Zhang Q.C., McKenzie D.R., McFall W.D. et McBride W.E. (2000) "Residual stress, microstructure, and structure of tungsten thin films deposited by magnetron sputtering" Journal of Applied Physics **87**(1): 177
- Shin J.W. et Chason E. (2009) "Compressive stress generation in Sn thin films and the role of grain boundary diffusion" Physical Review Letters **103**(5)
- Shiraki I., Nagao T. et Hasegawa S. (2000) "Micro four-point probes in a UHV scanning electron microscope for in situ surface-conductivity measurements" Surface Review and Letters **7**: 533-537
- Sigmund P. (1969) "Theory of sputtering I: sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets" Physical Review **184**(2): 383-416
- Simmons G.G. et Wang H. (1970) Single crystal elastic constants and calculated aggregate properties: A handbook Cambridge, MIT Press
- Simonot L., Babonneau D., Camelio S., Lantiat D., Guérin P., Lamongie B. et Antad V. (2010) "In situ optical spectroscopy during deposition of Ag/Si₃N₄ nanocomposite films by magnetron sputtering" Thin Solid Films **518**(10): 2637-2643
- Singh J.P., Karabacak T., Lu T.M. et Wang G.C. (2003) "Nanoridge domains in α -phase W films" Surface Science **538**(3): L483-L487
- Soffer S.B. (1967) "Statistical model for the size effect in electrical conduction" Journal of Applied Physics **38**(4): 1710
- Sondheimer E.H. (1952) "The mean free path of electrons in metals" Advances in Physics **1**(1): 1-42
- Spaepen F. (1996) "Substrate curvature resulting from the capillary forces of a liquid drop" Journal of the Mechanics and Physics of Solids **44**(5): 675-681
- Spaepen F. (2000) "Interfaces and stresses in thin films" Acta Materialia **48**(31-42)
- Spencer M.J., Hung A., Snook I.K. et Yarovsky I. (2002) "Density functional theory study of the relaxation and energy of iron surfaces" Surface Science **513**(2): 389-398
- Starikov S.V., Insepov Z., Rest J., Kuksin A.Y., Norman G.E., Stegailov V.V. et Yanilkin A.V. (2011) "Radiation-induced damage and evolution of defects in Mo" Physical Review B **84**(10): 104109
- Stavrev M., Fischer D., Praessler F., C. W. et K. D. (1999) "Behavior of thin Ta-based films in the Cu/barrier/Si system" Journal of Vacuum Science & Technology A **17**: 993-1001
- Steiner R., Boyen H.G., Krieger M., Plettl A., Widmayer P., Ziemann P., Banhart F., Kilper R. et Oelhafen P. (2003) "Interface reactions in [Fe/B]_n multilayers: a way to tune from crystalline/amorphous layer sequences to homogeneous amorphous Fe_xB_{100-x} films" Applied Physics A: Materials Science & Processing **76**(1): 5-13
- Stepanyuk V.S., Bazhanov D.I. et W. H. (2000) "Effect of impurities on surface stress on an atomic scale" Physical Review B **62**: 4257-4260

- Stoney G.G. (1909) "*The tension of metallic films deposited by electrolysis*" Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical **82**(553): 172-175
- Stranak V., Drache S., Cada M., Hubicka Z., Tichy M. et Hippler R. (2011) "*Time-resolved diagnostics of dual high power impulse magnetron sputtering with pulse delays of 15 μ s and 500 μ s*" Contributions to Plasma Physics **51**(2-3): 237-245
- Tanikawa T., Matsuda I., Kanagawa T. et Hasegawa S. (2004) "*Surface-state electrical conductivity at a metal-insulator transition on silicon*" Physical Review Letters **93**(1)
- Tans S.J., Verschueren A.R.M. et Dekker C. (1998) "*Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube*" Nature **393**: 49
- Tellier C.R. (1978) "*A theoretical description of grain boundary electron scattering by an effective mean free path*" Thin Solid Films **51**: 311-317
- Tellier C.R., Pichard C.R. et Tosser A.J. (1979) "*Statistical model of electrical conduction in polycrystalline metals*" Thin Solid Films **61**: 349-354
- Tellier C.R. (1985) "*Review: effect of defect structure on the electrical conduction mechanism in metallic thin films*" Journal of Materials Science **20**: 1901-1919
- Tello J.S., Bower A.F., Chason E. et Sheldon B.W. (2007) "*Kinetic model of stress evolution during coalescence and growth of polycrystalline thin films*" Physical Review Letters **98**(21): 216104
- Thayer G., Bartelt N., Ozolins V., Schmid A., Chiang S. et Hwang R. (2002) "*Linking surface stress to surface structure: measurement of atomic strain in a surface alloy using scanning tunneling microscopy*" Physical Review Letters **89**(3)
- Thayer G.E., Ozolins V., Schmid A.K., Bartelt N.C., Asta M., Hoyt J.J., Chiang S. et Hwang R.Q. (2001) "*Role of stress in thin film alloy thermodynamics: competition between alloying and dislocation formation*" Physical Review Letters **86**(4): 660-663
- Thomas O., Müller P., Gergaud P. et Labat S. (2002) "*Influence of segregation on the measurement of stress in thin films*" Journal of Applied Physics **91**(5): 2951
- Thomas O. (2009) "*Les siliciures de métaux de transition en microélectronique : propriétés mécaniques et contraintes induites au cours de la formation en phase solide*" Plastox **2007**: 277-286
- Thompson C.V. (1988) "*Coarsening of particles on a planar substrate: interface energy anisotropy and application to grain growth in thin films*" Acta Metallurgica **36**: 2929
- Thompson C.V. (1990) "*Grain growth in thin films*" Annual Review of Materials Science **20**: 245-268
- Thompson C.V. (2000) "*Structure evolution during processing of polycrystalline films*" Annual Review of Materials Science **30**: 159-190
- Thompson M.W. (2002) "*Atomic collision cascades in solids*" Vacuum **66**: 99-114
- Thomson J.J. (1901) Proceeding of the Cambridge Philosophical Society **11**(120)
- Thornton J.A. (1977) "*High rate thin film growth*" Annual Review of Materials Science **7**: 239-260
- Thornton J.A. (1986) "*The microstructure of sputter-deposited coatings*" Journal of Vacuum Science & Technology A **4**(6): 3059-3065
- Thornton J.A. (1989) "*Stress-related effects in thin films*" Thin Solid Films **171**: 5-31
- Thron A.M., Pennycook T.J., Chan J., Luo W., Jain A., Riley D., Blatchford J., Shaw J., Vogel E.M., Hinkle C.L. et van Benthem K. (2013) "*Formation of pre-silicide layers below Ni_{1-x}Pt_xSi/Si interfaces*" Acta Materialia **61**(7): 2481-2488
- Tosser A.J., Tellier C.R. et Pichard C.R. (1981) "*Thin polycrystalline metallic film conductivity under the assumption of isotropic grain boundary scattering*" Journal of Materials Science **16**: 944-948
- Trimble T.M. et Cammarata R.C. (2008) "*Many-body effects on surface stress, surface energy and surface relaxation of fcc metals*" Surface Science **602**(14): 2339-2347
- Trindade I.G., Fermento R., Leitao D. et Sousa J.B. (2009) "*A method to investigate the electron scattering characteristics of ultrathin metallic films by in situ electrical resistance measurements*" Review of Scientific Instruments **80**(7): 073909
- Tyson W.R. et Miller W.A. (1977) "*Surface free energies of solid metals: estimation from liquid surface tension measurements*" Surface Science **62**: 267-276
- Underwood J. et Barbee T. (1981) "*Layered synthetic microstructures as Bragg diffractors for X-rays and extreme ultraviolet: theory and predicted performance*" Applied optics **20**(17): 3027-3034
- Uosaki K. et Kita H. (1989) "*In situ, real time monitoring of electrode surfaces by scanning tunneling microscopy*" Journal of Electroanalytical Chemistry **259**: 301-308
- Van Aeken K., Mahieu S. et Depla D. (2008) "*The metal flux from a rotating cylindrical magnetron: a Monte Carlo simulation*" Journal of Physics D: Applied Physics **41**(20): 205307
- Van Der Merwe J.H. (1963) "*Crystal interfaces Part II: finite overgrowths*" Journal of Applied Physics **34**(1): 123
- Van der Pauw L.J. (1958a) "*A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape*" Philips Technical Review **20**: 220-224

- Van der Pauw L.J. (1958b) "A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape" Philips Research Reports **13**: 1-9
- Vancea J., Hoffmann H. et Kastner K. (1984) "Mean free path and effective density of conduction electrons in polycrystalline metal films" Thin Solid Films **121**: 201-216
- Verbiest G.J., Oosterkamp T.H. et Rost M.J. (2013) "Cantilever dynamics in Heterodyne Force Microscopy" Ultramicroscopy **135**: 113-120
- Verheijen M.A., Donkers J.J.T.M., Thomassen J.F.P., van den Broek J.J., van der Rijt R.A.F., Dona M.J.J. et Smit C.M. (2004) "Transmission electron microscopy specimen holder for simultaneous in situ heating and electrical resistance measurements" Review of Scientific Instruments **75**(2): 426
- Verstraete M.J. et Charlier J.-C. (2005) "Why is iridium the best substrate for single crystal diamond growth?" Applied Physics Letters **86**(19): 191917
- Vitos L., Ruban A.V., Skriver H.L. et Kolla J. (1998) "The surface energy of metals" Surface Science **411**: 186-202
- Voigtländer B. et Zinner A. (1993) "Simultaneous molecular beam epitaxy growth and scanning tunneling microscopy imaging during Ge/Si epitaxy" Applied Physics Letters **63**(22): 3055
- Warren B.E. (1959) "Powder pattern diffuse intensities from multiple scattering" Journal of Applied Physics **30**(7): 1111-1112
- Warrender J.M. et Aziz M.J. (2007) "Kinetic energy effects on morphology evolution during pulsed laser deposition of metal-on-insulator films" Physical Review B **75**(8)
- Wasserman H. et Vermaak J. (1970) "On the determination of a lattice contraction in very small silver particles" Surface Science **22**(1): 164-172
- Weerasekera I.A., Shah S.I., Baxter D.V. et Unruh K.M. (1994) "Structure and stability of sputter deposited beta-tungsten thin films" Applied Physics Letters **64**(24): 3231
- Westwood W.D., Boynton R.J. et Wilcox P.S. (1973) "The effects of argon pressure on the properties of sputtered tantalum films" Thin Solid Films **16**: 1-25
- White G.E. et Chen H. (1990a) "An in situ observation of the growth kinetics and stress relaxation Pd₂Si thin films on Si(111)" Journal of Applied Physics **67**(8): 3689
- White G.E. et Chen H. (1990b) "In situ study of film stresses in metal silicides using absorption-edge-contour mapping" Journal of Applied Physics **68**(7): 3317
- Wiegenstein C.G. et Schulz K.H. (1997) "A four-point surface conductivity probe suitable for in situ ultrahigh vacuum conductivity measurements" Review of Scientific Instruments **68**(4): 1812
- Williamson G. et Hall W. (1953) "X-ray line broadening from fided aluminium and wolfram" Acta Metallurgica **1**(1): 22-31
- Winau D., Koch R., Führmann A. et Rieder K. (1991) "Film growth studies with intrinsic stress measurement: polycrystalline and epitaxial Ag, Cu, and Au films on mica (001)" Journal of Applied Physics **70**(6): 3081-3087
- Windischmann H. (1987) "An intrinsic stress scaling law for polycrystalline thin films prepared by ion beam sputtering" Journal of Applied Physics **62**(5): 1800-1807
- Windischmann H. (1992) "Intrinsic stress in sputter deposited thin films" Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences **17**(6): 547-596
- Window B. (1986a) "Unbalanced dc magnetrons as sources of high ion fluxes" Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **4**(3): 453
- Window B. (1986b) "Charged particle fluxes from planar magnetron sputtering sources" Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **4**(2): 196
- Wittmer M., Smith D.L., Lew P.W. et Nicolet M.A. (1978) "Electrical characteristics of palladium silicide" Solid State Electronics **21**: 573-580
- Wittmer M. et Tu K. (1983) "Growth kinetics and diffusion mechanism in Pd₂Si" Physical Review B **27**(2): 1173-1179
- Wong C.C., Smith H.I. et Thompson C.V. (1986) "Surface-energy-driven secondary grain growth in thin Au films" Applied Physics Letters **48**(5): 335
- Wu C.H. (1996) "The chemical potential for stress driven surface diffusion" Journal of the Mechanics and Physics of Solids **44**(12): 2059-2077
- Wulff G. (1901) "Zur frage der geschwindigkeit des wachstums und der auflösung der krystallflächen." Z. Kristallography **34**: 446
- Yamaguchi T., Yoshida S. et Kinbara A. (1974) "Effect of retarded dipole-dipole interactions between island particles on the optical plasma-resonance absorption of a silver-island film" Thin Solid Films **21**: 173-187
- Yang Y., Huang H., Xiang S.K. et Chason E. (2010) "Stress control in polycrystalline thin films—reduction in adatoms diffusion into grain boundaries via surfactants" Applied Physics Letters **96**(21): 211903

- Yoshimoto S., Murata Y., Kubo K., Tomita K., Motoyoshi K., Kimura T., Okino H., Hobara R., Matsuda I., Honda S.-i., Katayama M. et Hasegawa S. (2007) "Four-point probe resistance measurements using PtIr-coated carbon nanotube tips" NanoLetters **7**(4): 956-959
- Young D.A. (1991) Phase diagrams of the elements, Univ of California Press
- Yu H.Z. et Thompson C.V. (2014a) "Effects of oblique-angle deposition on intrinsic stress evolution during polycrystalline film growth" Acta Materialia **77**: 284-293
- Yu H.Z. et Thompson C.V. (2014b) "Grain growth and complex stress evolution during Volmer–Weber growth of polycrystalline thin films" Acta Materialia **67**: 189-198
- Yu H.Z. et Thompson C.V. (2014c) "Correlation of shape changes of grain surfaces and reversible stress evolution during interruptions of polycrystalline film growth" Applied Physics Letters **104**(14): 141913
- Yu H.Z., Thompson C.V., Leib J.S. et Boles S.T. (2014d) "Fast and slow stress evolution mechanisms during interruptions of Volmer-Weber growth" Journal of Applied Physics **115**(4): 043521
- Yuan B., Tao Q., Zhao X., Cao K., Cui T., Wang X. et Zhu P. (2014) "In situ measurement of electrical resistivity and Seebeck coefficient simultaneously at high temperature and high pressure" Review of Scientific Instruments **85**(1): 013904
- Zhang S.-L. et Östling M. (2003) "Metal silicides in CMOS technology: Past, present, and future trends" Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences **28**(1): 1-129
- Zhang S.L. et D'Heurle F.M. (1992) "Stresses from solid state reactions: a simple model, silicides" Thin Solid Films **213**: 34-39
- Zhang S.L. et Zhang Z. (2014) Optical and magnetic applications: Structure, processing and properties Metallic films for electronic optical and magnetic applications Barmak K. and Coffey K.R.: 244-301
- Zhang Z. et Lagally M.G. (1997) "Atomistic processes in the early stages of thin film growth" Science **276**: 377-383
- Zhong Z., Wang D., Cui Y., Bockrath M.W. et Lieber C.M. (2003) "Nanowire crossbar arrays as address decoders for integrated nanosystems" Science **302**(5649): 1377-1379
- Zhou X.W. et Wadley H.N.G. (1999) "Hyperthermal vapor deposition of copper: athermal and biased diffusion effects" Surface Science **431**(1): 42-57
- Ziegler J.F. et Biersack J.P. (1985) The stopping and range of ions in matter NY, Pergamon
- Ziman J.M. (1960) Electrons and Phonons London, Oxford University Press
- Zinke-Allmang M. (1999) "Phase separation on solid surfaces: nucleation, coarsening and coalescence kinetics" Thin Solid Films **346**: 1

Potentialités des techniques de caractérisation *in-situ* et en temps réel pour sonder, comprendre et contrôler les processus de nucléation-croissance durant le dépôt de films minces métalliques

Ce travail porte sur la compréhension des mécanismes de nucléation-croissance et le développement de contraintes associées lors du dépôt par pulvérisation de films minces métalliques. Le développement d'un dispositif de mesure *in-situ* en cours de croissance de la résistivité électrique est présenté et les potentialités offertes par son couplage avec deux autres diagnostics *in-situ* : la mesure de courbure du substrat et la spectroscopie différentielle de surface, ainsi qu'avec des caractérisations structurales, morphologiques et chimiques *ex-situ* (DRX, XRR, METHR, EELS, AFM) ont permis de mettre en évidence : le rôle clé joué par la température homologue et la structure d'équilibre du matériau déposé pour guider le mode de croissance 2D ou 3D et les contraintes associées. Pour les métaux à croissance 3D étudiés (Ag, Au, Pd et Ir) tous de structure CFC, nous avons montré que l'amplitude du pic de tension associée au stade de coalescence était liée à la mobilité atomique des adatoms ; son maximum correspondant à la continuité du film. Nous avons montré que l'épaisseur de coalescence et donc la microstructure et la contrainte des éléments de forte mobilité pouvaient être contrôlées par la présence d'un surfactant en cours de croissance. Il est exposé que pour les métaux de faible mobilité atomique (Mo, W, Ta, Fe) et/ou de structure CC, la croissance débute par la stabilisation d'une couche amorphe suivie par la cristallisation vers la phase d'équilibre CC (Mo, Fe) ou la structure quadratique dans le cas du Ta, induite par la minimisation des énergies de surface/interface. Les premiers stades de croissance complexes du système Pd/Si liés à une forte réactivité d'interface ont été expliqués par la formation d'un siliciure d'interface tout d'abord amorphe qui cristallise, lorsque l'épaisseur de Pd déposée devient suffisante, par ségrégation dynamique du Si dans le métal. La très forte dissymétrie des interfaces Pd/Si et Si/Pd ainsi que le rôle de la température et du réservoir de Si sur la formation du siliciure ont été étudiés. Les interdépendances entre contrainte de croissance en régime stationnaire, microstructure, énergie déposée et cinétique de croissance dans le cas de métaux de faible mobilité ont été élucidées et le rôle majeur des joints de grains et des puits de surface sur la relaxation des défauts de types interstitiels en excès induits lors de dépôts énergétiques démontré. Une extension aux dépôts énergétiques du modèle cinétique de Chason de développement des contraintes est proposée.

Mots clés : croissance, films minces, nanostructures, pulvérisation magnétron, caractérisation in-situ en temps réel, transitions de phase, contraintes intrinsèques, défauts, résistivité électrique, interfaces, siliciures, multicouches, propriétés mécaniques, diffraction des rayons X

Potentialities of *in situ* and real-time characterization techniques to probe, understand and control nucleation and growth processes during thin metal films growth

Size reduction for the race towards nanoscale devices impacts physical properties of materials due to morphology, microstructure, defects and presence of surfaces and interfaces, but also makes challenging their structural characterizations. Moreover, thin film growth by physical vapor deposition is a non-equilibrium process involving dynamics effects, which inherently affects nanostructure formation. Thanks to the development and use of *in situ* and real-time diagnostics, easily implementable in a vacuum chamber, as those based on the wafer curvature measurement, electrical resistivity or also the surface reflectance spectroscopy, described in this work, we are able to address these issues. An original 4 points probe resistivity setup, *in situ* and real-time, in a magnetron chamber, has been developed for this study, allowing samples introduction by a load-lock system and the growth of homogeneous, dense metallic films. Potentialities of these techniques are highlighted by studying magnetron sputtered metallic systems with various atomic mobility and interfacial reactivity. The sensibility of these techniques, at the sub monolayer scale, allows a better understanding of the firsts growth stages, nucleation processes, phase transformations and defects incorporation. Influence of microstructure (grain size), kinetics (growth rate) and deposited energy has been systematically studied. The main results obtained revealed: a correlation between the magnitude of tensile stress associated with the coalescence stage and the atomic mobility of adatoms during Volmer-Weber growth of Ag, Au, Pd and Ir thin films on *a*-SiO_x; a two dimensional growth mode for films of lower mobility (Fe, Mo, Ta) on *a*-Si, with the stabilization of an amorphous layer before the crystallization of the equilibrium bcc structure (Fe and Mo) or the metastable tetragonal structure in the case of Ta, driven by the minimization of surface/interface energies; the strong reactivity of Pd films sputtered on Si or Ge (amorphous or crystalline) substrates, leading to the room-temperature formation of a crystalline silicide (germanide) Pd₂Si (or Pd₂Ge) phase whose crystallographic orientation depends on the nature of the sublayer and where the silicon is the fast diffuser; the complementary roles of surface and grain boundaries on the steady-state compressive stress regime observed under energetic conditions of growth (10-100eV). To account for these observations, an extension of Chason's theoretical model is presented.

Keywords: growth, thin films, nanostructures, magnetron sputtering, in situ and real-time characterization, phase transitions, intrinsic stress, defects, electrical resistivity, interfaces, silicides, multilayers, mechanical properties, X-ray diffraction