



**HAL**  
open science

## Etude numérique et expérimentale de la croissance de couches minces déposées par pulvérisation réactive.

Ahcene Siad

► **To cite this version:**

Ahcene Siad. Etude numérique et expérimentale de la croissance de couches minces déposées par pulvérisation réactive.. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2016. Français. NNT : 2016ENAM0024 . tel-01418118

**HAL Id: tel-01418118**

**<https://pastel.hal.science/tel-01418118>**

Submitted on 16 Dec 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

École doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'ingénieur

## Doctorat ParisTech

# THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

**l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers**

**Spécialité " Mécanique et Matériaux "**

*Présenté et soutenu publiquement par*

**Ahcene SIAD**

Le 25 novembre 2016

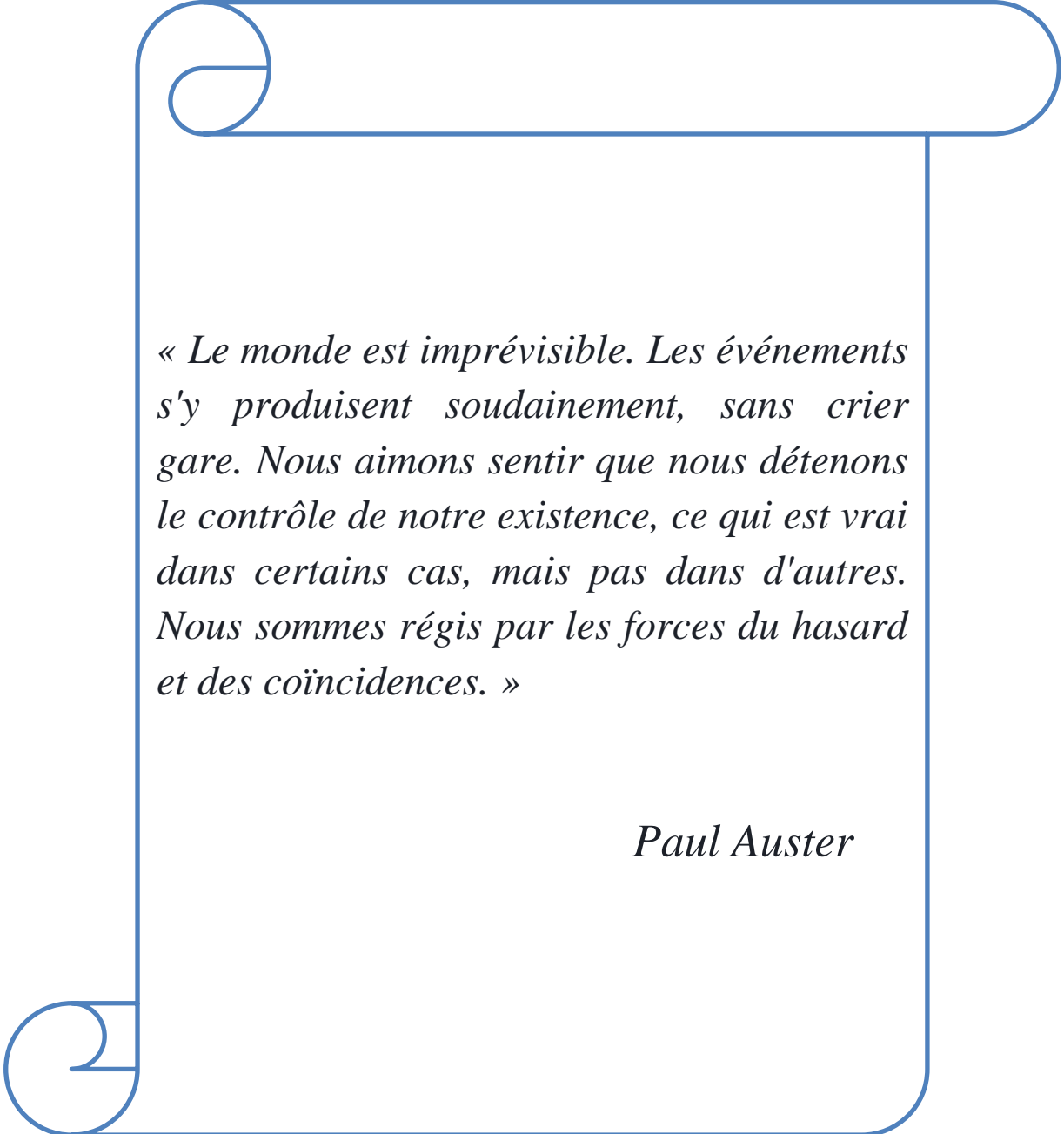
## **Etude numérique et expérimentale de la croissance de couches minces déposées par pulvérisation réactive**

Directeur de thèse : **Corinne NOUVEAU**  
Co-encadrement de la thèse : **Aurélien BESNARD**

### **Jury**

<b>M. Stéphane LUCAS</b> , Professeur des universités, Université de Namur, Belgique	Président
<b>M. Nicolas MARTIN</b> , Professeur des Universités, Université de Bourgogne Franche-Comté, France	Rapporteur
<b>M. Gregory ABADIAS</b> , Professeur des Universités, Université de Poitiers, France	Rapporteur
<b>M. Bruno DOMENICHINI</b> , Professeur des Universités, Université de Bourgogne Franche-Comté, France	Examinateur
<b>M. Jean-François PIERSON</b> , Professeur des universités, Université de Lorraine	Examinateur
<b>Mme Corinne NOUVEAU</b> , Maître de Conférences HDR, Arts et Métiers ParisTech Cluny, France	Examinateur
<b>M. Aurélien BESNARD</b> , Maître de Conférences, Arts et Métiers ParisTech Cluny, France	Examinateur





*« Le monde est imprévisible. Les événements s'y produisent soudainement, sans crier gare. Nous aimons sentir que nous détenons le contrôle de notre existence, ce qui est vrai dans certains cas, mais pas dans d'autres. Nous sommes régis par les forces du hasard et des coïncidences. »*

*Paul Auster*



## *Remerciements*

Je tiens à exprimer toute ma gratitude aux membres du jury, les professeurs Gregory ABADIAS, Bruno DOMENICHINI, Stéphane LUCAS, Nicolas MARTIN et Jean-François PIERSON, d'avoir accepté d'examiner, juger ce travail et d'honorer, par leur présence, la soutenance de cette thèse.

Ce travail a été effectué au Laboratoire Bourguignon des Matériaux et Procédés (LaBoMaP, EA 3633) du campus d'Arts & Métiers ParisTech de Cluny, dirigé par Gérard POULACHON. Je tiens à le remercier de m'avoir accueilli dans les meilleures conditions.

J'exprime ma plus grande reconnaissance à mon directeur de thèse, Madame Corinne NOUVEAU, maître de conférences-HDR et responsable de l'équipe IMS du LaBoMaP, de m'avoir accueilli au sein de cette équipe Matériaux, pour la confiance qu'elle m'a témoignée au cours de ces trois années, ainsi que pour son efficacité et sa disponibilité dans les moments les plus critiques. Je lui exprime ma vive et respectueuse gratitude.

Je voudrais remercier chaleureusement mon co-directeur de thèse, Monsieur Aurélien BESNARD, Maître de Conférences au campus Arts et Métiers ParisTech Cluny qui m'a dirigé, suivi et encadré avec intérêt, disponibilité et compétence tout au long de ces trois années de thèse. Merci pour votre encadrement, votre soutien, et votre amitié. La grande patience, les encouragements et l'amabilité dont il a fait preuve ont contribué à la finalisation de ce manuscrit.

Je tiens à remercier Mr. Philippe JACQUET, enseignant-chercheur HDR à l'ECAM de Lyon et membre du LaBoMaP, pour toutes les analyses de diffraction des rayons X effectuées mais aussi pour sa disponibilité malgré ses nombreuses occupations.

Je tiens également à remercier Mr. Stéphane LUCAS, professeur des universités et directeur de l'unité LARN du PMR (Physique de la Matière et du Rayonnement) en Belgique, pour toutes les analyses de spectroscopie de photoélectrons X (XPS) effectuées mais aussi pour ses conseils précieux. Je tiens à lui exprimer ma sincère reconnaissance.

Je remercie également Mr. Luc IMHOFF, professeur des universités de l'ICB (Dijon), pour toute l'aide et pour sa disponibilité malgré ses nombreuses occupations. Merci aussi à son collègue, Frédéric HERBST qui nous a beaucoup aidés à réaliser des observations par MEB-FEG.

Je remercie mes collègues du LaBoMaP, Maria-Rosa ARDIGO-BESNARD, Khalil AOUADI, Mohammed YOUSFI, Dominique COTTON, Denis LAGADRILLERE, Romaric MASSET, Lucas PUTIGNY, Pierre-Michel BARBIER, Hamid AKNOUCHE, Hamza JABIR, pour ces nombreuses années de travail partagées au sein de l'équipe IMS du LaBoMaP. J'exprime mes sincères et profondes gratitude à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ce travail.



## Sommaire

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>I. Simulation de la procédure d'élaboration du dépôt physique en phase vapeur .....</b>	<b>3</b>
<b>I.1. Introduction.....</b>	<b>3</b>
<b>I.2. Les dépôts physiques en phase vapeur « pulvérisation cathodique ».....</b>	<b>3</b>
I.2.1. Ejection de matière de la cible sous bombardement ionique .....	6
I.2.2. Transport des atomes pulvérisés de la cible jusqu'au substrat.....	13
I.2.3. Croissance du dépôt sur le substrat .....	16
<b>I.3. Modélisation et simulation de système de pulvérisation cathodique ....</b>	<b>24</b>
I.3.1. Méthodes Monte Carlo.....	24
I.3.2. Logiciels de simulation de la pulvérisation cathodique .....	26
<b>I.4. Technique Glancing Angle Deposition (GLAD) .....</b>	<b>33</b>
<b>I.5. Conclusion .....</b>	<b>35</b>
<b>II. Techniques expérimentales .....</b>	<b>36</b>
<b>II.1. Introduction .....</b>	<b>36</b>
<b>II.2. Procédés d'élaboration des couches minces .....</b>	<b>36</b>
II.2.1. Système de pulvérisation magnétron .....	36
II.2.2. Porte-substrats.....	38
II.2.3. Substrats.....	41
II.2.4. Cible de Pulvérisation .....	42
<b>II.3. Techniques de caractérisation.....</b>	<b>43</b>
II.3.1. Machine à mesurer tridimensionnelle (MMTs) .....	43
II.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	44
II.3.3. Microanalyse X.....	45
II.3.4. Spectrométrie de photoélectrons X (XPS).....	45
II.3.5. Diffraction des rayons X (DRX).....	46
II.3.6. Profilométrie optique .....	47
II.3.7. Détermination des contraintes résiduelles dans les couches minces .....	47
<b>II.4. Synthèse.....</b>	<b>50</b>
<b>III. Logiciels de simulation SRIM, SIMTRA et Simul3D .....</b>	<b>51</b>
<b>III.1. Introduction.....</b>	<b>51</b>



<b>III.2. Méthodologie numérique .....</b>	<b>51</b>
<b>III.3. SRIM.....</b>	<b>52</b>
III.3.1. Introduction .....	52
III.3.2. Principe de fonctionnement .....	53
III.3.3. Entrées et sorties de SRIM .....	54
III.3.4. Distributions en énergie des atomes pulvérisés .....	57
III.3.5. Distributions angulaires des atomes pulvérisés .....	58
<b>III.4. SIMTRA .....</b>	<b>60</b>
III.4.1. Introduction .....	60
III.4.2. Principe de fonctionnement .....	60
III.4.3. Entrées et sorties de SIMTRA .....	62
III.4.4. Contrôle du flux de particules incidentes .....	69
III.4.5. Problématique de la captation de particules par une surface dans SIMTRA .....	70
III.4.6. Comparaison des différentes configurations de l'enceinte.....	71
<b>III.5. Simul3D .....</b>	<b>73</b>
III.5.1. Introduction .....	73
III.5.2. Principe de fonctionnement .....	73
III.5.3. Entrées et sorties de Simul3D.....	73
<b>III.6. Conclusion .....</b>	<b>77</b>
<b>IV. Etude de l'influence de la position et de l'orientation du substrat par rapport à la cible rectangulaire.....</b>	<b>78</b>
<b>IV.1. Introduction.....</b>	<b>78</b>
<b>IV.2. Elaboration des couches d'Al, de Cr et de Ti par pulvérisation cathodique DC .....</b>	<b>78</b>
IV.2.1. Pression de travail .....	79
IV.2.2. Tension .....	80
IV.2.3. Evolution de la température du substrat .....	81
<b>IV.3. Bilan énergétique des atomes d'aluminium, de chrome et de titane ..</b>	<b>85</b>
<b>IV.4. Source d'atomes pulvérisés .....</b>	<b>89</b>
IV.4.1. Configuration cible-substrats .....	89
IV.4.2. Fréquence d'émission des atomes pulvérisés .....	90
IV.4.3. Barycentre de la source des atomes pulvérisés/angle d'incidence ( $\theta_{\text{barycentre}}$ ) .....	95
IV.4.4. Barycentre de la source des atomes pulvérisés/angle azimuthal ( $\phi_{\text{barycentre}}$ ) .....	98
<b>IV.5. Caractérisation du flux d'incidence .....</b>	<b>100</b>
<b>IV.6. Microstructure finale simulée des couches métalliques .....</b>	<b>102</b>

IV.6.1. Microstructure finale simulée de la couche d'aluminium .....	103
IV.6.2. Microstructure finale simulée de la couche de chrome .....	105
IV.6.3. Microstructure finale simulée de la couche de titane .....	107
<b>IV.7. Epaisseur et nombre de particules .....</b>	<b>109</b>
IV.7.1. Epaisseur normalisée du dépôt d'Al / nombre d'atomes normalisés .....	110
IV.7.2. Epaisseur normalisée du dépôt de Cr / nombre d'atomes normalisés .....	112
IV.7.3. Epaisseur normalisée du dépôt de Ti / nombre d'atomes normalisés .....	113
<b>IV.8. Analyse de la surface des dépôts métalliques .....</b>	<b>114</b>
IV.8.1. Analyse de la surface des dépôts métalliques expérimentaux (Al, Cr et Ti).....	114
IV.8.2. Rugosité de la surface des dépôts métalliques simulés (Al, Cr et Ti) .....	116
IV.8.3. Densité des dépôts métalliques simulés (Al, Cr et Ti) .....	117
<b>IV.9. Analyse chimique .....</b>	<b>118</b>
IV.9.1. Analyse chimique par EDS-WDS .....	118
IV.9.2. Analyse élémentaire par XPS .....	119
<b>IV.10. Conclusion .....</b>	<b>125</b>
<b>V. Influence du transport des atomes sur la croissance de la couche métallique .....</b>	<b>127</b>
<b>V.1. Introduction .....</b>	<b>127</b>
<b>V.2. Elaboration des couches d'Al, de Cr et de Ti par pulvérisation cathodique DC .....</b>	<b>127</b>
<b>V.3. Bilan énergétique des atomes d'aluminium, de chrome et de titane..</b>	<b>129</b>
<b>V.4. Source d'atomes pulvérisés.....</b>	<b>133</b>
V.4.1. Fréquence d'émission des atomes pulvérisés .....	133
V.4.2. Barycentre de la source des atomes pulvérisés/angle d'incidence ( $\theta_{\text{barycentre}}$ ) .....	135
V.4.3. Barycentre de la source des atomes pulvérisés .....	138
<b>V.5. Caractérisation du flux d'incidence.....</b>	<b>140</b>
<b>V.6. Microstructure finale simulée des couches métalliques.....</b>	<b>143</b>
V.6.1. Morphologie des couches métalliques .....	144
V.6.2. Angle d'inclinaison des colonnes .....	146
V.6.3. Densité des dépôts métalliques simulés.....	149
V.6.4. Rugosité de la surface des dépôts métalliques simulés .....	150
<b>V.7. Epaisseur de la couche métallique et nombre de particules.....</b>	<b>151</b>
<b>V.8. Contraintes résiduelles.....</b>	<b>155</b>
<b>V.9. Conclusion.....</b>	<b>158</b>

<b>VI. Les couches d'oxydes .....</b>	<b>160</b>
<b>VI.1. Introduction.....</b>	<b>160</b>
<b>VI.2. Elaboration des oxydes d'Al, de Cr et de Ti par pulvérisation cathodique DC .....</b>	<b>160</b>
<b>VI.3. Bilan énergétique des atomes.....</b>	<b>161</b>
<b>VI.4. Angle d'incidence résultant.....</b>	<b>164</b>
<b>VI.5. Analyse chimique par EDS/WDS .....</b>	<b>165</b>
<b>VI.6. Analyse cristallographique des oxydes .....</b>	<b>166</b>
<b>VI.7. Morphologie des oxydes d'aluminium, de chrome et de titane .....</b>	<b>168</b>
<b>VI.8. Angle d'inclinaison des colonnes .....</b>	<b>171</b>
<b>VI.9. Epaisseur normalisée des couches d'oxydes.....</b>	<b>172</b>
<b>VI.10. Contraintes résiduelles .....</b>	<b>174</b>
<b>VI.11. Conclusion .....</b>	<b>175</b>
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>177</b>
<b><i>Références bibliographiques</i> .....</b>	<b>180</b>
<b>Annexe 1. ....</b>	<b>195</b>
<b>Annexe 2. ....</b>	<b>196</b>
<b>Annexe 3. ....</b>	<b>197</b>
<b>Annexe 4 .....</b>	<b>198</b>
<b>Annexe 5. ....</b>	<b>199</b>
<b>Annexe 6 .....</b>	<b>200</b>
<b>Annexe 7 .....</b>	<b>201</b>
<b>Annexe 8. ....</b>	<b>203</b>

## *Glossaire*

AFM	Microscope à Force Atomique (Atomic Force Microscope)
ALD	Atomic Layer Deposition
BCA	Approximation des Collisions Binaires (ACB, Binary Collision Approximation)
CVD	Dépôt Chimique en phase Vapeur (Chemical Vapor Deposition)
D.C.	Courant Continu (Direct Current)
DMC	Diffusion Métropolis Cinétique
DMS	Diffusion Métropolis Simple
DRX	Diffraction des Rayons X
DSMC	Simulation Directe Monte Carlo (Direct Simulation Monte Carlo)
EDS	Spectroscopie à dispersion d'énergie (Energy Dispersive Spectroscopy)
GLAD	Glancing Angle Deposition
ICDD – PDF	International Center of Diffraction Data - Powder Diffraction File
LPCVD	Dépôt Chimique en phase Vapeur à basse pression (Low-Pressure Chemical Vapor Deposition)
MBE	Épitaxie par jets moléculaires (Molecular Beam Epitaxy)
MC	Monte Carlo
MCC	Monte Carlo Cinétique
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MEB-FEG :	Microscope électronique à Balayage à émission de champ (Field Emission Gun)
MMT	Machine à Mesurer Tridimensionnelle
NASCAM	Logiciel de simulation (NANoSCALE Modeling)
PVD	Dépôt Physique en phase Vapeur (Physical Vapor Deposition)
SIMBAD	Logiciel de simulation (SIMulation by BALListic Deposition)
SIMSPUD	Logiciel de simulation (SIMulation of SPUtter Distributions)
SIMTRA	Simulation of Metal TRANsport
SOS	Modèle Solide-On-Solide
SPEEDIE	Logiciel de simulation (Stanford Profile Emulator for Etching and Deposition in IC Engineering).
SRIM	Stopping and Range of Ions in Matter
SZM	Structure Zone Model
TRIM	TRANsport of Ions In Matter
WDS	Spectroscopie à dispersion de longueur d'onde (Wavelength Dispersive Spectroscopy)
XPS	Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (X-Ray Photoelectron Spectrometry)
ZBL	Potentiel Ziegler-Biersack-Littmark



# **Introduction générale**



## **Introduction générale**

Dans de nombreuses applications industrielles, il est nécessaire de réaliser des couches minces de qualité sur des substrats de forme ou de caractéristiques différentes. Il existe plusieurs procédés de dépôt de couches minces, parmi lesquels la pulvérisation cathodique magnétron qui occupe une place importante. Le développement en laboratoire d'un revêtement fonctionnel avec des propriétés données représente un travail scientifique long et dur, reconnu par plusieurs publications et communications. Ils ont permis de pousser très loin la compréhension de la physique de base du processus. La majorité de ces recherches procède d'une méthodologie descendante qui permet d'avoir un réservoir important d'informations indépendantes.

Le transfert de la technologie à l'échelle de laboratoire à l'échelle industrielle reste un handicap. Le volume de la chambre, la taille et la géométrie de la cible, la position et l'orientation du substrat par rapport à la source sont quelques exemples de changements majeurs dans le processus de dépôt entre les laboratoires et l'équipement industriel.

Cependant, avec le développement des outils informatiques, il devient possible d'entamer une méthodologie ascendante qui part des propriétés voulues pour aboutir aux conditions de travail. Pour maîtriser le lien entre procédés de traitement et propriétés de la couche mince, la combinaison entre la simulation et l'expérimentation est nécessaire. La simulation du procédé de dépôt complet permettrait de faire le lien entre les conditions opératoires et les propriétés du dépôt. Elle permet d'examiner et de répondre au problème dans le temps et avec une précision raisonnable.

Des logiciels ont été développés pour simuler le procédé de dépôt complet (éjection de matière de la cible, transport jusqu'au substrat et croissance des couches minces). SRIM est un logiciel simulant l'éjection de matière de la cible suite à l'impact avec un ion, SIMTRA le transport des atomes de la cible jusqu'au substrat. Pour la croissance, du fait du grand nombre de paramètres à prendre en compte, les logiciels comme Simul3D se sont concentrés sur les dépôts à microstructure colonnaire orientée (de type « GLAD » : GLancing Angle Deposition) d'un composé unique (métal ou oxyde), dont la microstructure particulière pouvait facilement être comparée par les images obtenues par la caractérisation et la simulation.

Le travail avec les trois logiciels de la simulation en cascade permet de prendre en compte le maximum de paramètres du système de pulvérisation cathodique. Telle est donc la motivation de cette étude : étudier l'influence de certains paramètres géométriques du système sur l'évolution des propriétés de la couche finale. Les propriétés étudiées ici sont les propriétés de microstructure et non d'usage. Entre simuler la croissance d'une couche et en déduire des propriétés fonctionnelles (dureté, coefficient de frottement, usure, etc.), un gap est encore ouvert.

Le premier chapitre de ce mémoire s'articule autour de trois points : une présentation générale du système de pulvérisation cathodique, puis un deuxième point est consacré aux techniques de modélisation du système d'élaboration des dépôts en phase vapeur. Ensuite, le troisième



point présente une description de la technique GLAD. Enfin, le chapitre se termine par une conclusion qui résume les outils de simulation numérique pour simuler le procédé d'élaboration des dépôts ainsi que les dépôts à réaliser dans cette étude.

Le second chapitre se subdivise en deux parties. La première est consacrée à décrire les dispositifs expérimentaux d'élaboration des couches minces réalisées lors de cette étude. La seconde partie concerne les moyens et les techniques de caractérisation des dépôts.

Le troisième chapitre présente une description détaillée de la méthodologie numérique que l'on a appliquée lors de cette étude. Trois logiciels ont été utilisés pour simuler les trois étapes du procédé de pulvérisation. Les paramètres d'entrée de chaque logiciel ont été identifiés. Ensuite, nous présentons une étude sur l'érosion de la cible rectangulaire et sur la problématique de captation des atomes.

L'étude de l'influence de la position, de l'orientation et de l'inclinaison des substrats par rapport à la cible rectangulaire fait l'objet du quatrième chapitre. Dans un premier temps, une attention très particulière est portée sur la description géométrique du système de pulvérisation (position des substrats, source d'émission, angle barycentre, etc.). Ce chapitre présente également une comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus avec la simulation.

L'avant-dernier chapitre de ce manuscrit présente une étude globale du système d'élaboration des couches minces métalliques inclinées obtenues par pulvérisation cathodique DC. Il définit la relation entre l'aspect macroscopique du système d'élaboration et certaines caractéristiques des dépôts. Il expose également une comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats obtenus par la simulation.

Dans le but d'élargir l'étude précédente sur les couches métalliques inclinées, le dernier chapitre est consacré à l'étude des oxydes de ces mêmes métaux. Les différents résultats de simulation (bilan énergétique des atomes et angles d'incidence du flux) obtenus par SRIM, SIMTRA et Simul3D sont présentés avec les paramètres adaptés, puis est étudiée l'évolution de certaines propriétés des couches d'oxydes en fonction de la position et de l'angle d'inclinaison des substrats.

Ce manuscrit de thèse se termine par une conclusion générale dressant un bilan global des résultats obtenus ainsi que des perspectives pour poursuivre ce travail.

# **I. Simulation de la procédure d'élaboration du dépôt physique en phase vapeur**



## I. Simulation de la procédure d'élaboration du dépôt physique en phase vapeur

### I.1. Introduction

Ce chapitre est subdivisé en trois parties. La pulvérisation cathodique avec sa décomposition en trois grandes étapes sont présentées dans la première partie. Puis, les techniques de modélisation et de la simulation de chaque étape sont exposées. En particulier, les logiciels SRIM, SIMTRA et Simul3D seront présentés, en tant qu'outils pour la simulation en cascade du procédé de pulvérisation cathodique utilisé dans cette étude. Enfin, la technique GLAD (GLancing Angle Deposition) permettant d'élaborer des dépôts architecturés sera détaillée. En effet dans le but de faciliter la comparaison entre les résultats expérimentaux et numériques, la variation de l'architecture des films sera le support principal de ce travail. Dans la conclusion, les différents paramètres physiques de chaque étape de pulvérisation cathodique seront déterminés afin de faciliter l'entrée de données des logiciels de simulation.

### I.2. Les dépôts physiques en phase vapeur « pulvérisation cathodique »

Le dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapor Deposition : PVD) regroupe un ensemble de méthodes de dépôt sous vide de films minces. A titre d'exemple, nous pouvons citer : l'évaporation sous vide, la pulvérisation cathodique, l'ablation laser pulsé, ou le dépôt par arc-électrique. Dans ce travail, le dépôt par pulvérisation cathodique, qui reste l'un des procédés PVD largement utilisé pour élaborer des revêtements minces, est utilisé. Par définition, la pulvérisation cathodique consiste à bombarder une surface solide par des particules énergétiques, en général des ions argon (figure I-1) pour générer mécaniquement la vapeur.

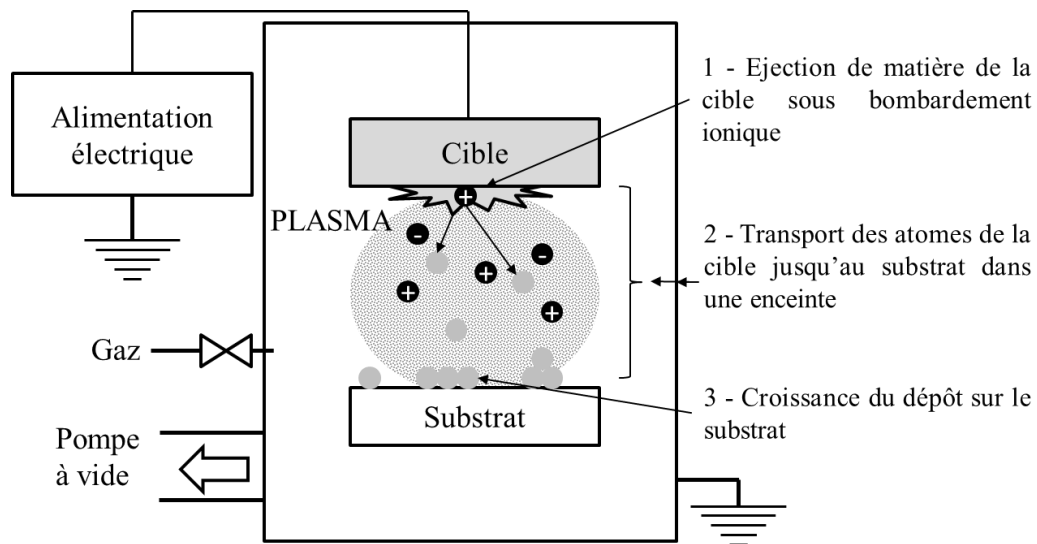


Figure I-1 : Principe de la pulvérisation.

Une différence de potentiel est appliquée entre la cible (cathode) et le substrat (anode) dans une chambre (enceinte sous vide) contenant un gaz plasmagène. Cette différence de potentiel

initie un plasma entre la cathode et l'anode qui sera ensuite auto-entretenu. Sous l'effet du champ électrique, les ions positifs créés sont accélérés et attirés par la cathode (cible), polarisée négativement, et entrent en collision avec cette dernière. La matière pulvérisée (sous forme atomique) est transportée en phase gazeuse et vient se condenser sur le substrat (notamment) placé en vis-à-vis.

Afin d'augmenter la vitesse de pulvérisation, le plasma est confiné aux abords de la cible grâce au procédé Magnétron. En plaçant en face arrière de la cible des aimants permanents, on obtient en face avant une zone où le champ magnétique est pratiquement parallèle à la cible, c'est-à-dire perpendiculaire au champ électrique. Les électrons sont alors soumis à la force de Lorentz :

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

où 'e' et 'm' sont la charge et la masse de l'électron et 'v' leur vitesse. Notons bien que si  $\vec{E}$  et  $\vec{B}$  sont parallèles, le second terme s'annule. Si  $\vec{E}$  et  $\vec{B}$  sont perpendiculaires, la trajectoire est circulaire. Si  $\vec{E}$  et  $\vec{B}$  ne sont pas strictement perpendiculaires, la trajectoire est hélicoïdale, s'enroulant autour de la direction des lignes du champ magnétique  $\vec{B}$  (figure I-2). De façon générale, les électrons s'enroulent autour des lignes du champ magnétique, augmentant considérablement les probabilités d'ioniser une molécule de gaz ce qui permet d'accroître le taux d'ionisation du gaz. Il permet également de provoquer l'ionisation du gaz à une pression plus basse ce qui améliore la pureté des revêtements.

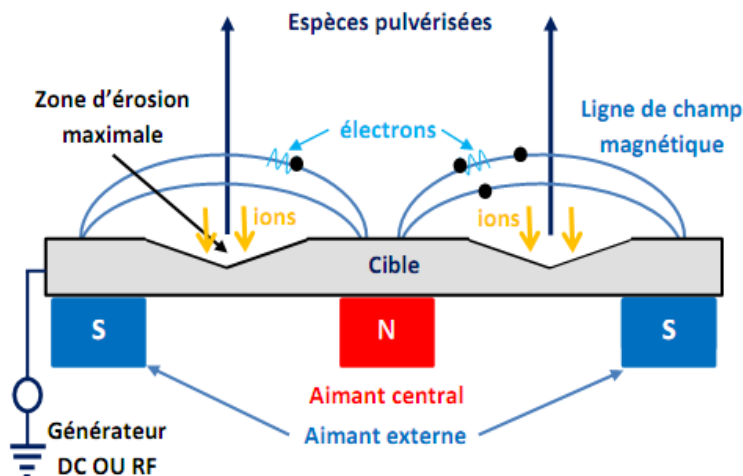
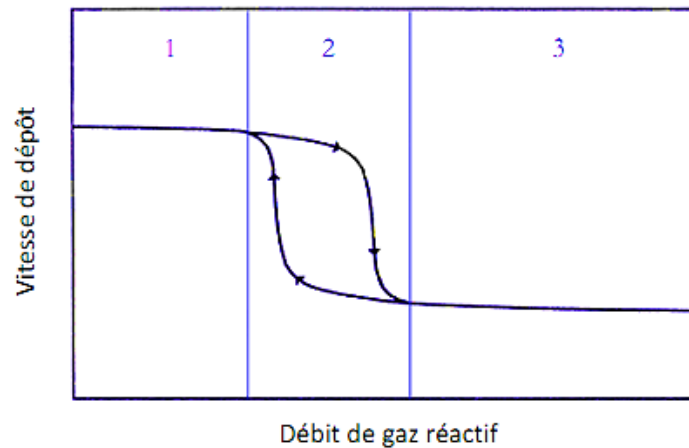


Figure I-2 : Configuration de la cathode magnétron

On voit sur la figure I-2, une région nommée zone d'érosion où les lignes du champ  $\vec{B}$  sont strictement parallèles à la surface. Les électrons se déplacent alors à haute vitesse, et ionisent efficacement le gaz. En conséquence, la pulvérisation sera plus intense dans cette région, ce qui entraîne un profil d'érosion de la cible localisé et caractéristique.

En introduisant durant la pulvérisation un gaz réactif, des composés  $M_xR_y$  ( $M = \text{métal}$ ,  $R = \text{gaz réactif}$ ) [1] [2] dérivés des métaux purs peuvent être élaborés : on utilise par exemple de l'oxygène ( $O_2$ ) pour déposer des oxydes, de l'azote ( $N_2$ ), de l'ammoniac ( $NH_3$ ) pour déposer des nitrures, de l'hydrogène ( $H_2$ ) pour déposer des hydrures, de l'hydrogène sulfuré ( $H_2S$ ) pour déposer des sulfures, etc. La formation d'un film composé se produit à la surface du substrat et non pas en phase gazeuse ou vapeur. Cependant, la maîtrise de la pulvérisation réactive se révèle ardue car il s'agit d'un procédé non linéaire par rapport à l'introduction ou la diminution de la quantité de gaz réactif. En conséquence la vitesse de dépôt et la stœchiométrie des films présentent, elles aussi, des caractéristiques non linéaires. Supposons qu'à partir d'une cible métallique, le dépôt soit réalisé grâce à un mélange argon - oxygène, et que la stœchiométrie du composé désiré soit  $MO$ . La **figure I-3** illustre la variation de la vitesse de dépôt en fonction du débit de gaz réactif. Dans cet exemple les autres paramètres de dépôt sont fixes. La courbe se décompose en trois zones distinctes et présente un cycle d'hystérésis.



**Figure I-3.** Profil caractéristique de la variation de la vitesse de dépôt dans le cas de la pulvérisation réactive [3].

Lorsque le débit d'oxygène est faible (zone n°1), la majeure partie de celui-ci est d'abord adsorbée par les parois et la surface de la cible sans qu'elle ne soit saturée. Chaque atome d'oxygène à la surface de la cible est pulvérisé tandis que celle-ci reste principalement métallique. Le film obtenu est essentiellement métallique ( $MO_x$  avec  $x \ll 1$ ).

A partir d'un certain débit d'oxygène (zone n°2), les parois de l'enceinte deviennent complètement saturées tandis que la cible ne l'est que partiellement, et de l'oxygène excédentaire apparaît au sein du plasma, suffisamment pour oxyder le film en croissance. Il n'est ni métallique ni stœchiométrique ( $MO_x$  avec  $0 < x < 1$ ). Dans cette zone, nous soulignons la présence d'un cycle d'hystérésis. Il s'explique par le fait qu'une cible déjà oxydée soit plus résistante à la « remétallisation », d'où en quelque sorte une rémanence de l'état d'oxydation de la surface de la cible ainsi que des parois de l'enceinte.

Au-delà d'un certain débit d'oxygène (zone n°3), au niveau de la cible, dès qu'un atome d'oxygène est pulvérisé, un autre le remplace immédiatement et vient « écartier » les atomes

du métal, avec pour effet une vitesse de dépôt minimale. La quantité d'oxygène dans le plasma est alors suffisante pour que le film soit stœchiométrique (MO).

Ces différents phénomènes sont dus à une compétition entre la pulvérisation de la cible et l'adsorption du gaz réactif à sa surface [3].

Indépendamment des configurations magnétron ou réactive, la synthèse d'un revêtement par pulvérisation cathodique se déroule donc en trois grandes étapes [4] :

- la création d'une vapeur métallique à partir d'une source solide,
- le transfert de la vapeur vers le substrat au sein de l'atmosphère raréfiée,
- la condensation au niveau du substrat, conduisant à la formation d'un film par germination et croissance.

La qualité des films obtenus est influencée par plusieurs paramètres, notamment le vide limite de l'enceinte, l'énergie des espèces présentes dans le plasma (ions, électrons, atomes, etc.), l'angle d'incidence des particules de bombardement, la composition chimique des gaz employés, la densité de courant, la géométrie de l'ensemble du système de dépôt et la présence ou non de champs magnétiques. Une meilleure compréhension et le contrôle des procédés de dépôt sont obligatoires du point de vue de la science fondamentale et également pour les applications futures [5]. Une attention a été accordée au processus de pulvérisation comme outil pour déposer des films minces et à l'étude de l'interaction entre les propriétés des films et les paramètres de dépôt [6]. Dans ce qui suit, nous décrivons en détails les phénomènes et paramètres physiques qui interviennent dans chacune des trois étapes de pulvérisation cathodique.

### **I.2.1. Ejection de matière de la cible sous bombardement ionique**

Dans ce paragraphe, nous allons nous concentrer plus particulièrement sur les points suivants : les phénomènes d'interaction ion-matière, le mécanisme physique de la pulvérisation cathodique, le rendement de pulvérisation, l'énergie et les distributions angulaires des particules pulvérisées.

#### **I.2.1.1. Les phénomènes d'interaction ion-matière**

Les interactions entre un ion et le solide bombardé puis entre les atomes au sein du solide se composent de mécanismes relativement simples. Néanmoins, leurs additions et le plus souvent un grand nombre d'événements successifs forment un système complexe [7]. Généralement, on distingue quatre phénomènes concernant les modifications de solides bombardés (figure I-4) :

1. La pulvérisation de particules de la surface (atomes, ions, etc.),
2. L'implantation d'ions primaires,
3. Des modifications dans la structure de la matière,
4. Des effets chimiques tels que la rupture et la création de défauts (lacunes, interstitiels) [8].

La probabilité d'apparition de chacun de ces phénomènes dépend essentiellement des caractéristiques des deux partenaires concernés (ion, solide), notamment la masse ( $M_1$ ), la charge ( $Z_1$ ), l'énergie ( $E_1$ ) et l'angle d'incidence ( $\theta_i$ ) de l'ion projectile, mais aussi la masse atomique ( $M_2$ ), ainsi que la charge ( $Z_2$ ) de la cible. En pulvérisation cathodique, on tiendra compte surtout parmi les produits de réaction de **l'émission d'électrons secondaires**, nécessaire à l'entretien de la décharge, et des **atomes éjectés (pulvérisés)**, dont une partie en se condensant sur le substrat, constituera le film mince [3].

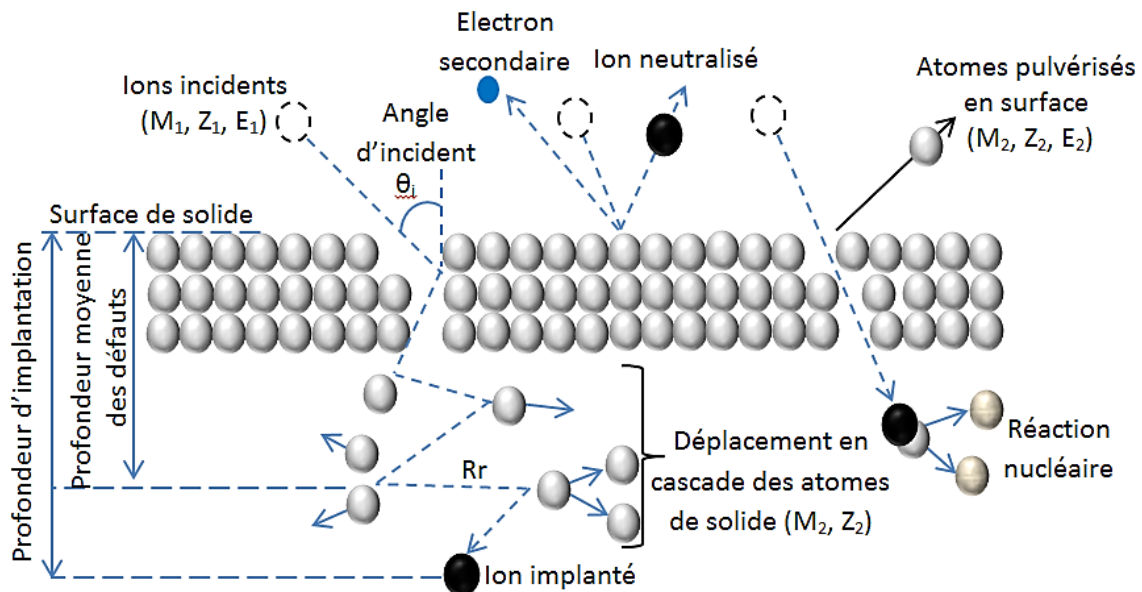


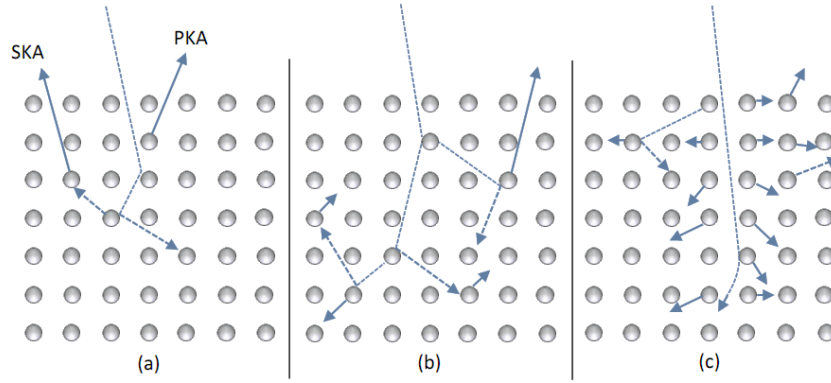
Figure I-4. Différentes interactions ion-solide [9].

Lorsqu'un ion incident pénètre dans la matière, il subit de nombreuses interactions avec les atomes de la cible, et perd ainsi graduellement son énergie dans la matière jusqu'à son arrêt à une certaine profondeur.

### I.2.1.2. Mécanisme physique de la pulvérisation cathodique

La pulvérisation est la conséquence de l'interaction entre des particules et une surface. Elle désigne l'ensemble des phénomènes par lesquels des atomes quittent la surface d'un solide, suite au bombardement par un faisceau de particules énergétiques [10]. Un transfert d'une partie de l'énergie entre la particule et l'atome de cible lors de la première collision (primary knock on atom, PKA) a lieu. En conséquence, cet atome issu de la première collision peut lui aussi entrer en collision avec d'autres atomes de la cible (second knock on atom, SKA). Trois régimes de collisions schématisés sur la figure I-5 peuvent être distingués [11].





**Figure I-5** : (a) Régime de collisions simples, (b) régime de cascade linéaire, (c) régime de cascade non-linéaire [11].

Dans le cas de régime de collisions simples, l'énergie des projectiles est de quelques centaines d'électron-volt. L'énergie transférée au PKA et SKA est faible et elle ne permet pas de mettre les atomes en mouvement. Ce régime de pulvérisation est appelé régime de collisions simples.

Dans le cas où l'énergie transférée lors des premières collisions est élevée, les atomes cibles ont acquis suffisamment d'énergie pour engendrer des sous-cascades avec les autres atomes du matériau, on dit que la cascade est linéaire.

Les collisions non-linéaires ou de pointes thermiques sont telles qu'elles mettent en mouvement une densité importante de particules à l'intérieur d'un certain volume de la cible (appelé le « spike » volume).

Pour caractériser le ralentissement total d'un ion, la notion de pouvoir d'arrêt est introduite. Elle est définie comme étant la perte d'énergie par unité de longueur [12] [13]. Le pouvoir d'arrêt total  $S(E)$  est donné par l'équation (I-2) :

$$S(E) = - \frac{dE}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta E}{\Delta x} \right) \quad (I-2)$$

où  $\Delta E$  est la perte d'énergie moyenne du projectile traversant une tranche de matériau d'épaisseur  $\Delta x$ . Le pouvoir d'arrêt s'exprime souvent en  $\text{MeV}/\mu\text{m}$ .

La perte totale de l'énergie dans le solide est la somme des contributions nucléaire  $S_n(E)$  et électronique  $S_e(E)$  [14] [15] [16]. Le pouvoir d'arrêt nucléaire, met en jeu une collision directe entre les ions et les noyaux atomiques de la cible pulvérisée. Le pouvoir d'arrêt électronique est dû à un couplage entre les ions et le cortège électronique des atomes de la cible [3] [17]. Les deux composants de pouvoir de freinage sont fonction de l'énergie du projectile ( $E$ ).

$$S(E) = S_e(E) + S_n(E) \quad (I-3)$$

A titre d'exemple, la **figure I-6** présente les valeurs du pouvoir d'arrêt en fonction de l'énergie cinétique des ions d'argon ( $\text{Ar}^+$ ) pour une cible de chrome.

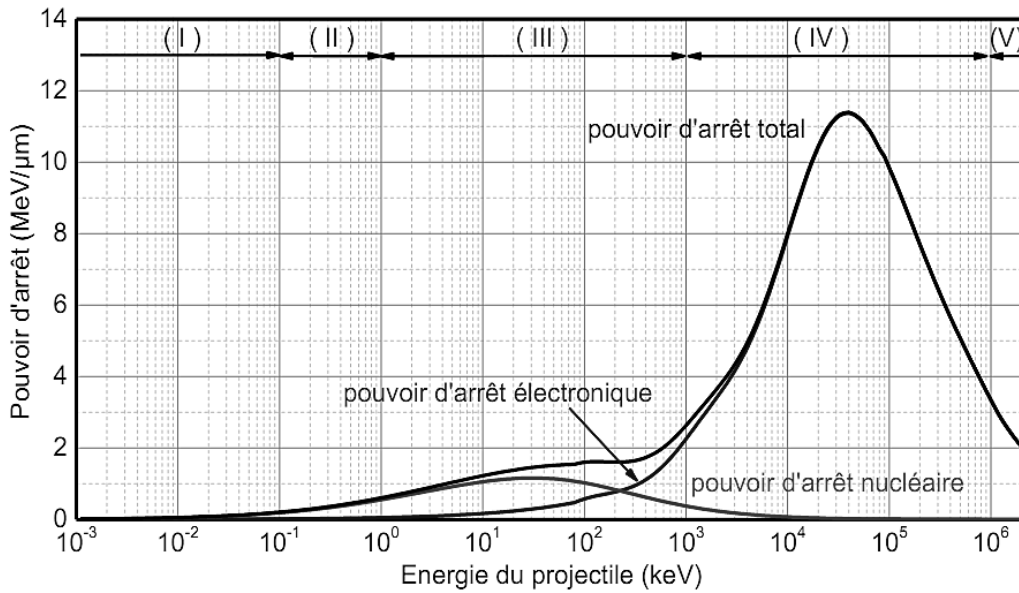


Figure I-6. Le pouvoir d'arrêt en fonction de l'énergie des ions Ar<sup>+</sup> pour une cible de chrome.

Ces courbes ont été calculées par le logiciel « The Stopping and Range of Ions in Matter » (SRIM) [18]. D'après la figure I-6, on constate plusieurs zones distinctes :

- Zone I ( $E < 10^{-1}$  keV) : l'énergie est suffisante pour éjecter des atomes, mais reste trop faible cependant pour provoquer des collisions en cascade ;
- Zone II ( $10^{-1} < E < 1$  keV) : des collisions multiples sont possibles. C'est le régime principal de la **pulvérisation cathodique**, dit régime de cascade linéaire [3] ;
- Zone III ( $1 \text{ keV} < E < 10^{+3}$  keV) : la perte d'énergie est majoritairement due aux collisions nucléaires. Les collisions seront donc quasi-élastiques ;
- Zone IV ( $10^{+3} \text{ keV} < E < 10^{+6}$  keV) : le ralentissement de l'ion est principalement dû à l'interaction avec les électrons de la cible. L'interaction nucléaire avec les atomes de la cible devient faible ce qui réduit le nombre de particules mises en mouvement initialement par le projectile. A l'inverse, la probabilité d'ioniser les atomes de la cible augmente ;
- Zone V ( $E > 10^{+6}$  keV) : il n'y a plus d'interaction avec les atomes de la cible et le pouvoir d'arrêt électronique diminue lorsque l'énergie augmente [7].

Cette étude de l'énergie des ions permet de définir la plage d'énergie à fournir aux ions pour produire les phénomènes de pulvérisation cathodique ainsi que pour alimenter les données d'entrée de la simulation en termes d'énergie.

### I.2.1.3. Le rendement de pulvérisation

La pulvérisation d'un matériau est principalement caractérisée par le rendement de pulvérisation  $S_p$ . Il correspond au rapport entre le nombre de particules émises ( $N_e$ ) et le nombre de projectiles ( $N_i$ ) [19] [20] [21] :

$$S_p = \frac{\text{nombre d'atomes éjectés } (N_e)}{\text{nombre de particules incidentes } (N_i)} \text{ (atome/ion)} \quad (\text{I-4})$$

Dans le cas du régime de cascade linéaire, dans l'hypothèse d'une cible amorphe et de collisions élastiques, la formulation de Sigmund [22] permet d'exprimer le rendement de pulvérisation par la relation (I-5) :

$$S(E) = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)} \frac{3\alpha E}{4\pi^2 U_0} \quad (\text{I-5})$$

avec :

- $\alpha$  : grandeur sans dimension, dépendant du rapport des masses  $M_1/M_2$ ,
- $M_1$  : masse de l'ion incident (g),
- $M_2$  : masse de l'atome pulvérisé (g),
- $E$  : énergie de l'ion incident (eV),
- $U_0$  : énergie de liaison des atomes à la surface du solide (eV).

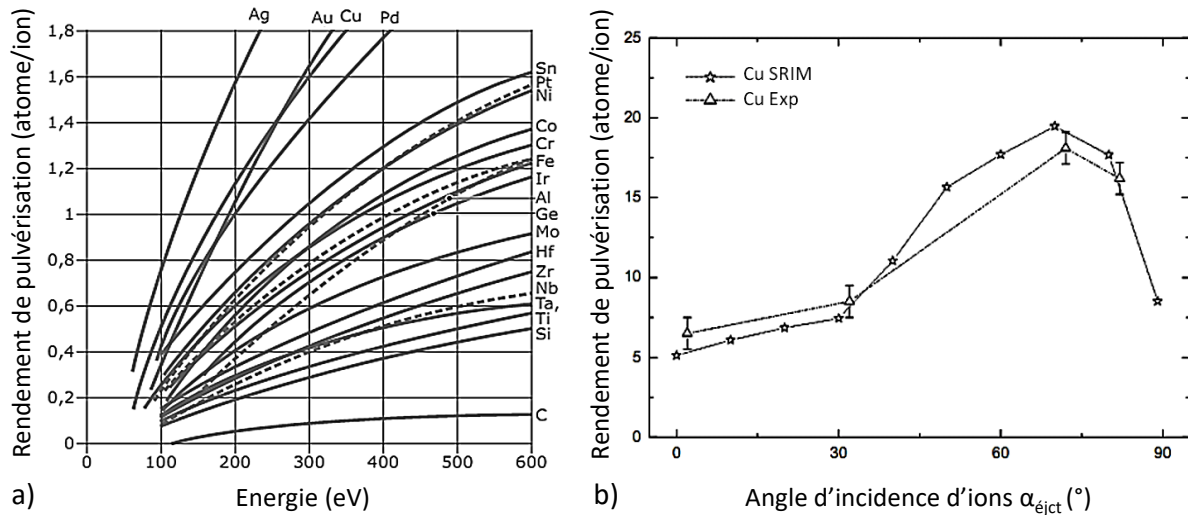
Il est à noter que les valeurs de rendement obtenues par pulvérisation cathodique par différentes méthodes dépendent fortement du modèle utilisé. Par conséquent, il est souvent souhaitable de vérifier expérimentalement le rendement de pulvérisation cathodique qui dépend de nombreux paramètres. Cela se fait par pulvérisation d'une cible pendant une certaine durée à une tension de décharge constante. D'après Czekaj *et al.* [23], le taux de pulvérisation expérimental peut être donné par la relation (I-6) :

$$S_p(E) = \frac{\Delta m N_A}{M} \left( \frac{\sum_{i=0}^N I_d(t_i) \Delta t}{e(1 + \gamma_e)} \right)^{-1} \quad (\text{I-6})$$

avec :

- $E$  : énergie des ions incidents (eV) ;
- $\Delta m = m(t_0) - m(t_N)$  : masse de la cible avant et après pulvérisation (g) ;
- $N_A = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  : nombre d'Avogadro ;
- $M$  : masse molaire du matériau de la cible ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ;
- $I_d = I_{\text{ion}} + I_{e^-}$  : le courant de décharge ( $\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ ) ;
- $e^- = 1,602 \times 10^{-19}$  : la charge d'un électron (C) ;
- $\gamma_e = \frac{I_{e^-}}{I_{\text{ion}}}$  : coefficient d'émission d'électrons secondaires ;
- $\Delta t = t_0 - t_N$  : temps de pulvérisation cathodique (s) ;
- $t_i$  : temps de mesure (s).

Ce rendement  $S_p$  va dépendre de nombreux paramètres comme la nature de la cible (matériau, état de surface) (figure I-7-a), du type et de l'énergie des ions incidents, ainsi que de l'angle d'incidence (figure I-7-b). Sous incidence oblique, la pulvérisation ionique est favorisée par le fait qu'une composante de la quantité de mouvement de l'ion incident est parallèle à la surface et donc qu'une part plus importante de son énergie peut être transférée aux atomes de la surface. Le rendement croît donc avec l'angle d'incidence des ions de la surface [22]. En effet, l'augmentation du taux de pulvérisation entraîne une grande vitesse de dépôt et l'amélioration de l'adhérence et de la densité des couches déposées.



**Figure I-7** : a) Rendement de pulvérisation suivant la nature de la cible (pour des ions  $\text{Ar}^+$  d'énergie comprise entre 0 et 600 eV) [24], b) Rendement de pulvérisation du cuivre bombardé avec des ions  $\text{K}^+$ , 5 keV [25].

#### I.2.1.4. Energie et distribution angulaire des atomes pulvérisés

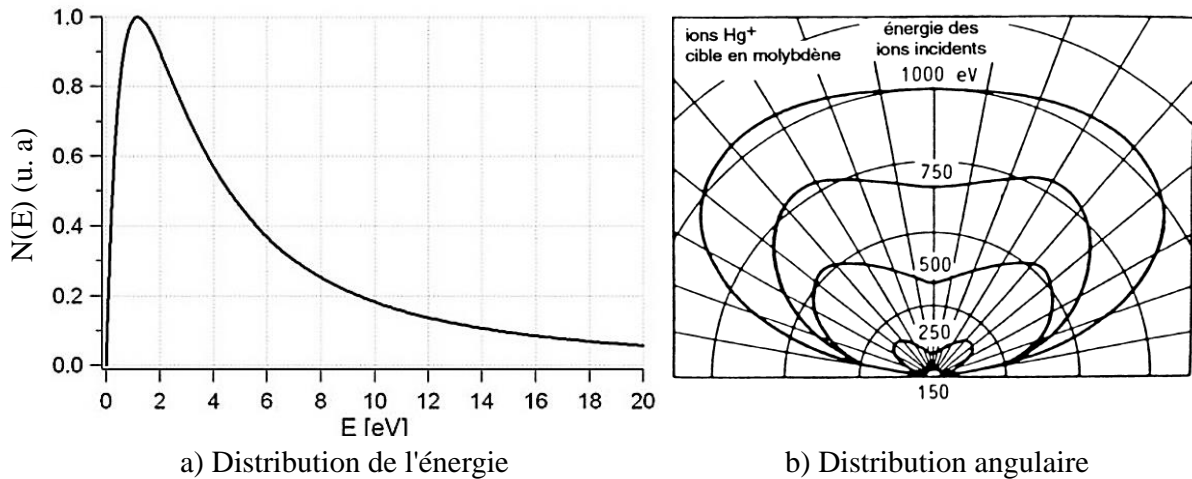
L'énergie émergente et les angles d'éjection des atomes pulvérisés régissent le processus de collision avec les atomes d'argon en se déplaçant dans la chambre à vide. Par conséquent, elles influent sur la vitesse de dépôt, l'énergie des particules qui arrivent et jouent un rôle clé dans la microstructure et les propriétés du film déposé [26]. Dans la cascade de collisions, les ions entrant dissipent la plupart de leur énergie dans la cible, ce qui provoque son échauffement. Seule une petite fraction de l'énergie initiale des ions est transmise à l'énergie cinétique des particules pulvérisées. La distribution en énergie des atomes pulvérisés varie de quelques eV à quelques dizaines d'eV. D'après le modèle développé par Thompson [27], la distribution d'énergie des atomes pulvérisés,  $N(E)$ , peut être présentée par la formule simplifiée :

$$N(E) \sim \frac{E}{(E + U_0)^3} \quad (\text{I-7})$$

où :

- $E$  : énergie d'une particule pulvérisée ;
- $U_0$  : énergie de liaison en surface des atomes de la cible.

La **figure I-8-a** présente la distribution d'énergie des atomes d'indium pulvérisés par un bombardement ionique (avec des ions d' $\text{Ar}^+$ ) avec une énergie de 400 eV. Les particules sont pulvérisées dans une large gamme d'énergies de l'ordre de quelques eV. La fonction a un maximum pour  $E = U_0 / 2$  et a une grande queue à des énergies plus élevées.



**Figure I-8** : a) Distribution de l'énergie de pulvérisation cathodique de l'Indium par des ions  $\text{Ar}^+$  bombardant avec une énergie incidente de 400 eV, avec  $U_0 \approx \Delta H = 2.49$  eV [28], b) distribution angulaire d'atomes pulvérisés à partir d'une cible polycristalline [29].

La distribution angulaire des atomes pulvérisés joue un rôle important pour définir une direction préférentielle d'éjection [30] [31]. Il est difficile de dissocier la distribution angulaire de la structure cristalline et de l'incidence des ions; ce sont des paramètres liés. La distribution angulaire des atomes pulvérisés suit une loi de type cosinus du premier ordre dans la majorité des cas ( $\frac{d\Phi}{d\Omega} \propto \cos^n\theta$ ), où  $n$  dépend de l'énergie des ions incidents, des masses des ions et des atomes de la cible. Le contrôle de l'énergie des espèces est donc un des points importants pour maîtriser la distribution angulaire du flux de matière éjectée [4].

Wehner *et al.* [29] sont parmi les précurseurs qui ont défini la distribution angulaire des atomes pulvérisés. Ils ont étudié la distribution angulaire des atomes de cibles de nickel et de molybdène bombardées par des ions  $\text{Hg}^+$ . La **figure I-8-b** représente les résultats obtenus sur une cible de molybdène polycristallin bombardée par des ions  $\text{Hg}^+$ . On voit que la distribution est sous-cosinusoidale; les atomes sont préférentiellement pulvérisés sur les côtés. Plus l'énergie augmente, plus cette distribution se rapproche d'une distribution cosinusoidale.

Le premier intérêt de la mesure des distributions angulaires est de donner la **direction préférentielle d'éjection des particules pulvérisées**, qui est une des données prédites par les différents modèles théoriques. Cependant, cette direction préférentielle d'éjection des particules pulvérisées sera fortement modifiée par la dispersion due aux chocs subis par les atomes lors de leur transport.

## I.2.2. Transport des atomes pulvérisés de la cible jusqu'au substrat

Dans ce paragraphe, nous allons aborder les généralités sur les plasmas. Ensuite, nous nous focaliserons sur les différents régimes de transport des particules pulvérisées.

### I.2.2.1. Généralités sur les plasmas

Un plasma est un gaz ionisé contenant des électrons, des ions, des particules neutres (à l'état fondamental ou excité) et des photons. Il est électriquement neutre mais néanmoins conducteur grâce aux porteurs de charges qui s'y trouvent. Il est considéré comme étant le quatrième état de la matière (en plus des états solide, liquide et vapeur) et constitue plus de 99 % de l'univers [32]. Le plasma est caractérisé par son degré d'ionisation et la température de ses espèces [33]. En particulier, on distingue les plasmas à l'équilibre thermodynamique (ou thermique) local appelés plasmas chauds et ceux hors d'équilibre ou encore plasmas froids (Tableau I-1) [34].

Plasmas chauds	Plasmas froids
$T_e = T_h$	$T_e \gg T_h$
Densité électronique = $10^{21}$ - $10^{26}$ m <sup>-3</sup>	Densité électronique < $10^{19}$ m <sup>-3</sup>
$T_e = T_h \approx 10\ 000$ K	$T_e \approx 10\ 000$ à $100\ 000$ K, $T_h \approx 300$ à $1000$ K

**Tableau I-1** : Caractéristiques principales des plasmas chauds et froids [34].

Dans les plasmas froids, le gaz est faiblement ionisé. La densité d'électrons est donc faible (inférieure à  $10^{19}$ .m<sup>-3</sup>). Les collisions entre les électrons et les autres particules sont trop rares pour permettre un équilibre thermique. La température des particules lourdes  $T_h$  est dès lors très inférieure (entre 300 et 1000 K) à celle des électrons  $T_e$  (entre  $10^{+4}$  et  $10^{+5}$  K). Pour les plasmas chauds, la densité électronique est plus élevée. Les transferts d'énergie entre les électrons et les autres particules sont donc meilleurs. La température des particules lourdes est proche de celle des électrons (environ 10 000 K). Cependant, étant donné la grande différence de masse entre les électrons et les autres particules (les électrons sont environ 2000 fois plus légers que les neutrons et les protons), la température macroscopique du plasma  $T_g$  est très proche de celle des particules lourdes.

### I.2.2.2. Les régimes de dépôt balistique et thermalisé au sein du plasma

Les particules pulvérisées traversent un plasma composé essentiellement d'atomes d'argon neutre, avant d'atteindre le substrat. En fonction de la distance parcourue et de la pression du gaz, un certain nombre de collisions va modifier leur énergie cinétique et leur direction. Il en résulte généralement une thermalisation des atomes pulvérisés en même temps qu'une augmentation de la température moyenne du gaz. La probabilité de collision est souvent exprimée en fonction du libre parcours moyen ( $\lambda_{\text{moy}}$ ). Pour les molécules d'un gaz de diamètre

« d » à pression « P » et à température « T », le libre parcours moyen est donné par la relation (I-8) :

$$\lambda_{\text{moy}} = \frac{k_B T}{\pi \sqrt{2} d^2 P} = 2,331 \cdot 10^{-20} \frac{T}{d^2 P} \text{ (en cm)} \quad (\text{I-8})$$

où :

- $k_B$  est la constante de Boltzman  $1,38 \cdot 10^{-38} \text{ J.K}^{-1}$ ,
- T est la température absolue (K),
- P est la pression (Torr),
- d est le diamètre des molécules (cm).

Pour l'air à 300 K, le libre parcours moyen est donné par l'équation (I-9) :

$$\lambda_{\text{moy}}(\text{mm}) = \frac{6,7 \cdot 10^{-2}}{P(\text{mbar})} = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{P(\text{torr})} \quad (\text{I-9})$$

Deux régimes de dépôt peuvent être définis [3] :

Lorsque  $\lambda_{\text{moy}}$  est supérieur à  $d_{s-c}$  (distance substrat/cible) (figure I-9-a), les particules ne subissent en moyenne aucune collision et parviennent jusqu'au substrat avec une énergie de quelques eV. C'est le mode de dépôt le plus directif, il est appelé régime balistique. Ce régime est associé à un faible produit  $P \times d_{s-c}$ , typiquement inférieur à 5 Pa.cm.

Lorsque  $\lambda_{\text{moy}}$  est inférieur à  $d_{s-c}$  (figure I-9-b), les particules éjectées subissent un grand nombre de collisions, leur énergie devient comparable à celle des neutres (quelques centièmes d'eV), et leur direction initiale est perdue. C'est un mode de dépôt diffusif, appelé régime thermalisé. Ce régime est associé à un fort produit  $P \times d_{s-c}$ , typiquement supérieur à 35 Pa.cm.

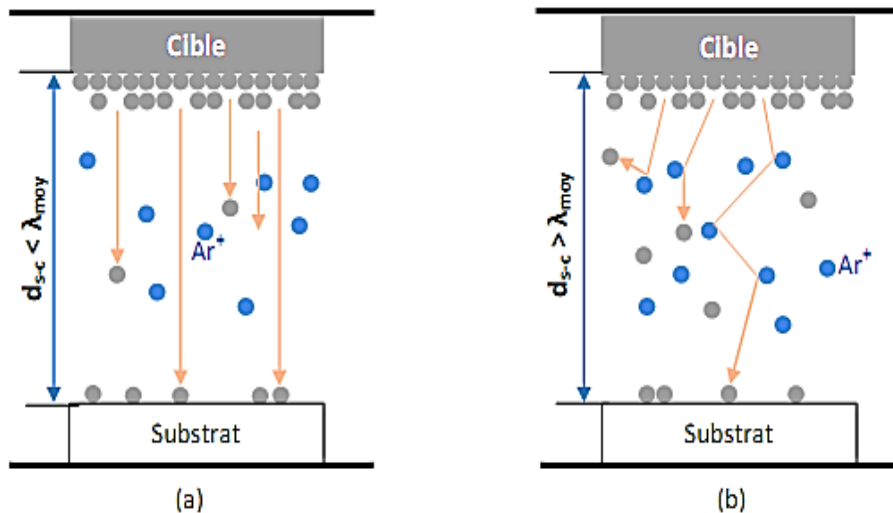


Figure I-9 : Illustration des régimes de dépôt a) balistique, et b) thermalisé.

Le libre parcours moyen  $\lambda_{\text{moy}}$  décrit le transport des atomes dans les conditions de pression de l'enceinte, sans tenir compte des éléments cible et substrat. Cependant, il faut utiliser un

critère représentatif des conditions de pression et de la géométrie caractéristique de l'enceinte. Ce critère est le nombre moyen de chocs subis par un atome lors de son trajet cible-substrat. Cette valeur «  $n_c$  », sans dimension, est calculée comme étant la partie entière du rapport de la distance cible-substrat et du libre parcours moyen. Il dépend donc bien des paramètres géométriques relatifs à chaque système et des paramètres de dépôt [4].

$$n_c = \frac{d_{s-c}}{\lambda_{moy}} \quad (I-10)$$

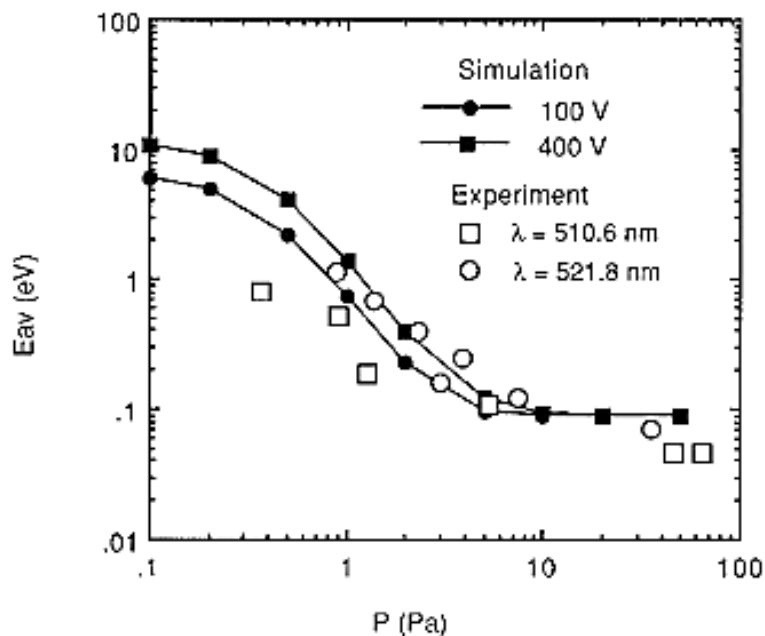
avec :

- $d_{s-c}$  : distance cible substrat (cm),
- $\lambda_{moy}$  : libre parcours moyen (cm).

Ces deux paramètres (libre parcours moyen et nombre moyen de chocs) permettent de mieux appréhender la direction préférentielle des particules arrivant sur le substrat qui va avoir une grande importance sur la croissance et la microstructure de la couche.

### I.2.2.3. Energie et distribution angulaire des atomes arrivant sur le substrat

La pression minimale de travail nécessaire pour la formation d'un plasma est entre  $10^{-1}$  et  $10^2$  Pa [34], et par conséquent la probabilité que les espèces entrent en collision avec les atomes du gaz ne peut être négligée. Ce processus de diffusion conduit à une modification des distributions en énergie et en angle du flux des espèces arrivant sur le substrat [35]. A titre d'exemple, la **figure I-10** présente la variation de l'énergie moyenne des atomes de cuivre pulvérisés en fonction de la pression du gaz d'argon. Ces résultats sont obtenus par spectroscopie optique et à 2.5 cm de la cible.



**Figure I-10.** Énergie moyenne des atomes de cuivre pulvérisés dans un plasma d'argon en fonction de la pression du gaz d'argon [36].



D'après la [figure I-10](#), l'énergie moyenne des atomes de cuivre passe de 10 eV à 0.1 Pa à 0.1 eV à 100 Pa. Avec l'augmentation de la pression, les atomes de cuivre ont tendance à entrer en collision avec les espèces du plasma. Les résultats expérimentaux sont en bon accord avec les prédictions des simulations Monte Carlo. Le changement dans la dynamique de transport des espèces pulvérisées risque d'influencer fortement les différentes étapes de la croissance d'une couche mince déposée par pulvérisation notamment la diffusion des atomes en surface, la nucléation et coalescence.

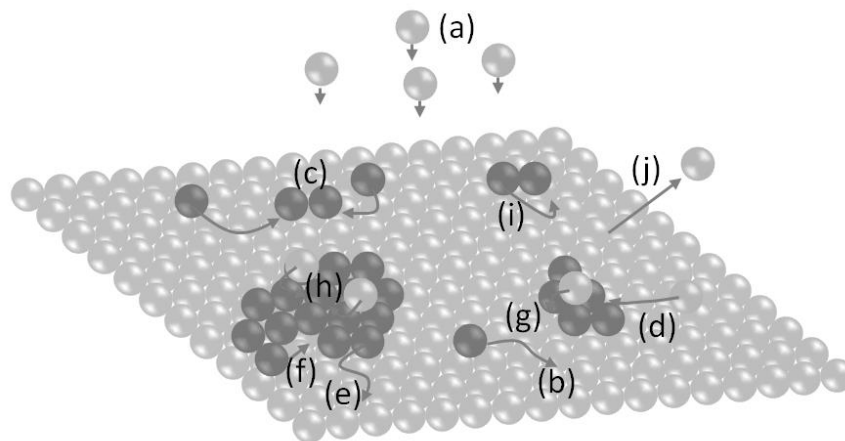
### I.2.3. Croissance du dépôt sur le substrat

Dans ce paragraphe, seront présentés les paramètres physiques influençant la morphologie des dépôts. Ensuite, les étapes de formation d'une couche mince seront étudiées. Puis, trois modèles de microstructure d'une couche mince en particulier seront détaillés.

#### I.2.3.1. Processus atomistiques de croissance des films et paramètres de dépôt

La croissance d'une surface se fait rarement sous des conditions d'équilibre thermodynamique. De façon générale, la croissance est un phénomène dynamique dans lequel de nouveaux atomes sont ajoutés à la surface avant que les précédents aient atteint leur position d'équilibre. Par conséquent, le principe thermodynamique selon lequel tout système (fermé avec une entropie fixe) tend à minimiser son énergie [37] ne s'applique pas, du moins, pas à court terme [38].

Quelle que soit la technique d'élaboration de couches minces en phase vapeur, on peut considérer la croissance comme l'ensemble des processus élémentaires thermiquement activés atomiques qui se produisent sur la surface [39]. Les processus élémentaires typiques intervenant pendant la croissance sont présentés schématiquement sur la [figure I-11](#).



**Figure I-11.** Processus élémentaires typiques intervenant lors de la croissance : (a) déposition, (b) diffusion, (c) nucléation, (d) attachement, (e) détachement, (f) diffusion aux sites adjacents, (g) diffusion par étape, (h) nucléation au-dessus des îlots, (i) formation d'un dimère et (j) atome évaporé [40] [41].

Les atomes sont déposés sur un substrat avec un flux d'atomes (a). Puis, après l'adsorption, ils diffusent sur la surface (b) jusqu'à ce qu'ils rencontrent d'autres adatoms (c) pour former, en fonction de leur densité et des énergies de liaison, des agrégats 2D ou 3D (d). Lors de leur diffusion, ces adatoms peuvent également s'incorporer dans les marches atomiques et défauts de surface (dislocations, impuretés) [42]. Inversement, le détachement d'atomes (e) peut se produire mais la désorption d'atomes est généralement négligeable pour les métaux. Une inter-diffusion de surface peut également avoir lieu. Enfin, les adatoms peuvent diffuser le long d'îlots (f), par-dessus des îlots existants (g) et nucléer dessus. De même, les îlots formés par agrégation de l'entité déposée peuvent eux aussi diffuser [43] [44] [45]. La croissance d'une couche mince est caractérisée par l'ensemble de phénomènes qui se déroule au niveau de la surface du substrat. Elle dépend de différents paramètres, tels que la température du substrat, le flux et l'énergie des atomes incidents, l'énergie d'activation, etc. Ces paramètres influencent, entre autres, la mobilité des atomes adsorbés (adatoms) à la surface de condensation, mobilité qui joue un rôle essentiel dans pratiquement toutes les étapes de croissance.

Le **tableau I-2** regroupe les paramètres physiques influençant la morphologie des dépôts polycristallins.

Facteurs influençant la morphologie du dépôt		Conséquences sur le dépôt
Facteurs cinétiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Diffusivité de la surface du substrat</li> <li>– Diffusivité des atomes sur le substrat</li> <li>– Taux de désorption des îlots</li> <li>– Diffusivité aux joints de grains</li> <li>– Mobilité des joints de grains</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Taille et cinétique de déformation des nucléons</li> <li>– Vitesse de croissance des nucléons</li> <li>– Vitesse de coalescence des nucléons et des grains</li> <li>– Vitesse de croissance des grains</li> </ul>
Paramètres du dépôt	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Vitesse de dépôt</li> <li>– Température du substrat</li> <li>– Pression de la chambre</li> <li>– Polarisation du substrat</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Diffusion des atomes sur le substrat avant nucléation</li> <li>– Pureté du film</li> <li>– Distribution angulaire de la surface des grains, bombardement ionique</li> </ul>
Facteurs extrinsèques au procédé de dépôt	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Type de matériau déposé</li> <li>– Présence d'impuretés</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Diffusivité des espèces atomiques déposées, températures de fusion</li> <li>– Type de dépôt et cinétique de croissance des grains</li> <li>– Energie cinétique des atomes déposés</li> </ul>

**Tableau I-2.** Paramètres physiques influençant la morphologie des dépôts polycristallins [46].

### I.2.3.2. Thermodynamique et cinétique du dépôt par voie physique

La croissance d'un film métallique est composée de trois grandes étapes thermodynamiques : diffusion, nucléation et coalescence [47]. Ces trois étapes peuvent éventuellement se dérouler en parallèle ou en série (dans un ordre éventuellement différent) suivant leurs paramètres physiques et influencer directement sur la microstructure du dépôt.

#### I.2.3.2.1. Adatomes et diffusion sur la surface

Sur un réseau à deux dimensions, les adatomes se déplacent vers les sites adjacents (les plus proches voisins) par des processus de saut. La fréquence de saut est caractérisée par une fréquence d'essai et un facteur thermodynamique, lequel détermine la probabilité qu'un essai se concrétise en processus de saut. La fréquence de saut ( $\Gamma$ ) est donnée par l'équation (I-11) [47] [48].

$$\Gamma = \nu \cdot \exp\left(\frac{-E_d}{k_B T}\right) \quad (\text{I-11})$$

où :

- $\nu$  : fréquence d'essai (Hz) ;
- $T$  : température du substrat (K) ;
- $E_d$  : barrière de diffusion (eV) ;
- $k_B$  : constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ).

Lors d'un processus de diffusion, l'atome n'a pas mémoire de son passage d'un site vers un autre, mais procède selon une marche aléatoire. La relation d'Einstein  $\langle \Delta x^2 \rangle = 2Dt$  s'adapte bien au mouvement d'un atome diffusant librement (aléatoirement) sur une surface cristalline [49] [50] [51]. Elle permet de relier la distance quadratique moyenne  $\langle \Delta x^2 \rangle$  parcourue par le monomère à son coefficient de diffusion  $D$ . Selon Mahieu *et al.* [52], ce dernier est lié au flux d'énergie décrit dans l'équation (I-12), étant donné que l'énergie des atomes adsorbés est liée au flux d'énergie par particule métallique entrant.

$$D \approx \exp\left(\frac{-E_b}{k_B T}\right) \approx \exp\left(\frac{-1}{E_{\text{tot}}}\right) \quad (\text{I-12})$$

La longueur de diffusion  $L$  est donnée par l'équation (I-13) :

$$L = \sqrt{D * t} \approx \sqrt{\frac{D}{\Theta_M}} \approx \sqrt{\frac{\exp\left(\frac{-1}{E_{\text{tot}}}\right)}{\Theta_M}} \quad (\text{I-13})$$

où  $t$  représente le temps pour qu'une particule diffuse. Ce temps de diffusion est inversement proportionnel au flux métallique  $\Theta_M$ .

#### I.2.3.2.2. Nucléation et coalescence

La nucléation a lieu par l'intermédiaire de la formation de petits embryons de la nouvelle phase à l'intérieur du volume de l'ancienne phase. Une caractéristique importante de la

nucléation est la métastabilité thermodynamique, c'est-à-dire, la transformation que nécessite le passage de l'atome sur une barrière d'énergie libre [53]. Thölen [54] a réalisé des recherches approfondies sur l'étude de la nucléation et coalescence des clusters. La formation de particules produisant directement de la vapeur est toutefois supposée avoir lieu par nucléation homogène. Elle se produit en l'absence de toute particule étrangère lorsque les molécules de vapeur se condensent pour former des gouttelettes. L'énergie libre pour la nucléation est la somme de l'énergie libre de surface et de la différence d'énergie libre en volume entre la vapeur sursaturée et le solide. La thermodynamique de nucléation est souvent modélisée avec la variation d'énergie libre du système [55] :

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V \quad (\text{I-14})$$

où  $\Delta G$  est l'énergie libre de Gibbs du système,  $\Delta G_V$  est la variation d'énergie libre par unité de volume en passant de la phase vapeur à la phase solide, et  $\sigma$  est l'énergie libre de surface d'un noyau par unité de surface. L'énergie de surface est positive et augmente en fonction de la taille du germe, alors que l'énergie de volume est négative et diminue avec la taille du germe. La dérivation de l'équation (I-14), nous permet de déduire le rayon critique ( $r^*$ ) du germe ainsi que l'énergie d'activation  $\Delta G^*(r^*)$ .

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_V} \quad \rightarrow \quad \Delta G^*(r^*) = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_V^2} \quad (\text{I-15})$$

Pour cette valeur critique qui représente un maximum à franchir, le germe est en équilibre instable car le système va toujours chercher à minimiser son énergie à l'équilibre. Si le germe perd une molécule ou si sa taille est inférieure à la taille critique ( $r < r^*$ ), il se dissout. Si on lui ajoute une molécule ( $r > r^*$ ) il croît. Dans les deux cas le processus se fait avec gain d'énergie, il est donc spontané. L'application numérique de ce raisonnement thermodynamique montre que la taille critique du germe est typiquement composée plus que un à deux atomes [56]. Ce qui implique nécessairement germination permanente dans le cas des dépôts. On passe à l'étape de croissance où les adatoms libres s'agrègent aux germes fixes créés. Ainsi, les germes grossissent irréversiblement et la proportion de la phase condensée s'accroît.

Suivant le processus élémentaire et le mécanisme de la création des adatoms, l'interaction de ces atomes avec le substrat, la thermodynamique et cinétique du dépôt par voie physique, le mode de croissance et le modèle final de structure de la couche mince peuvent être classés en deux catégories présentées ci-dessous : « microscopique » et « macroscopique ». Les modèles de microstructure permettent d'avoir une vision globale de la microstructure finale que peut avoir la couche mince afin de la comparer avec la simulation dans notre travail de thèse.

### I.2.3.3. Mécanisme de croissance de couches minces

#### I.2.3.3.1. Mécanismes à l'échelle microscopique : modes de croissance

Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat, les modes de nucléation et de croissance d'îlots peuvent être décrits selon le mode d'assemblage de volumes élémentaires [57] [58] [59] [60] [61], comme étant :

⇒ **De type îles (appelé Volmer-Weber)** : pendant la croissance tridimensionnelle (3D), ou croissance Volmer-Weber, des îlots se forment et c'est leur coalescence qui va former un film. Ce mode de croissance est habituellement favorisé lorsque les atomes formant la couche déposée sont plus fortement liés entre eux qu'avec le substrat.

⇒ **De type couche (appelé Frank-van der Merwe)** : la croissance bidimensionnelle (2D), ou croissance Frank-van der Merwe, est favorisée lorsque l'énergie de liaison entre les atomes déposés est inférieure ou égale à celle entre la couche mince et le substrat. Ainsi, les films se forment couche atomique par couche atomique.

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

En fait, dans la quasi-totalité des cas pratiques, la croissance de la couche se fait selon le type Volmer-Weber par formation d'îlots, puis d'îles, puis d'une surface continue.

#### I.2.3.3.2. Mécanismes à l'échelle macroscopique : morphologie des couches minces

Pour les dépôts par PVD, la mobilité des adatoms peut être contrôlée par le biais de la température du substrat (T) et de la pression du gaz (P), sachant que la pression peut conduire à la diminution de l'énergie cinétique des atomes incidents par le biais des collisions entre la cible et le substrat. Plusieurs travaux ont permis d'établir une relation entre la microstructure d'une couche mince et les paramètres de dépôt, représentée sous forme d'un diagramme des zones de microstructure (SZM – Structure Zone Model) en fonction de la température T du substrat par rapport à la température de fusion  $T_m$  du matériau déposé ( $T/T_m$ ). À titre d'exemple, on peut citer les diagrammes de Movchan *et al.* [62], de Thornton [63] [64], de Messier *et al.* [65], de Mahieu *et al.* [52] et d'Anders [66]. Le plus connu de ces SZM dans le domaine des couches minces obtenues par pulvérisation est celui établi par Thornton (figure I-12).

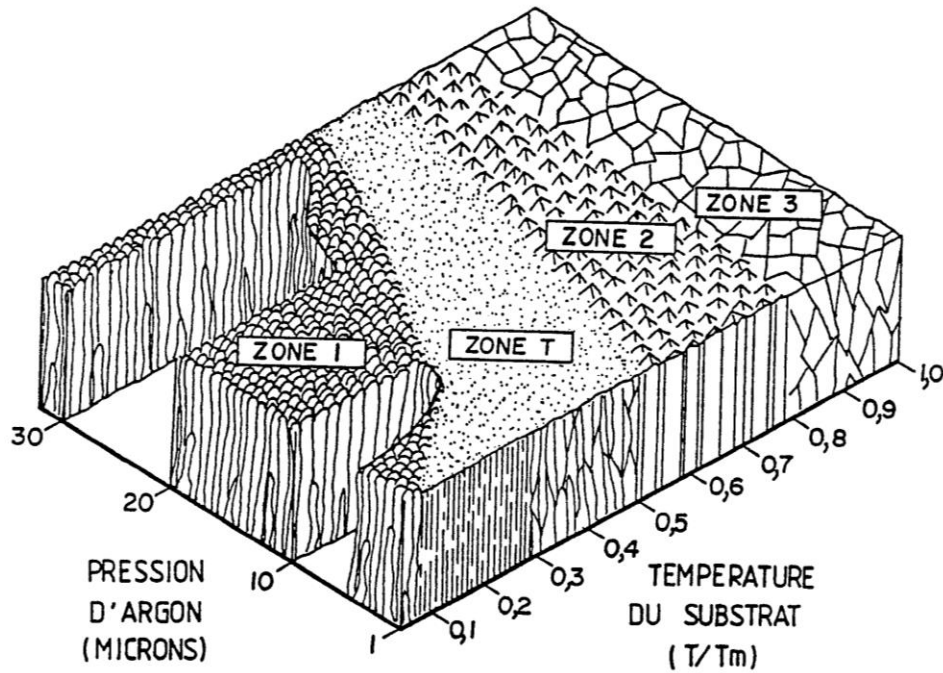


Figure I-12. Diagramme de Thornton des zones de microstructure en fonction des paramètres de dépôt [63].

Thornton [63] a classé la microstructure du film en différentes zones de microstructure comme suit :

1. **Zone I** : la microstructure de la zone I est obtenue pour un faible ratio  $T/T_m$ . Elle est constituée de colonnes s'amincissant vers le haut avec des sommets en forme de dômes.
2. **Zone II** : la microstructure de la zone II est formée de colonnes avec des sommets peu arrondis et séparés par des joints inter cristallins denses.
3. **Zone III** : la microstructure de la zone III présente des cristallites équiaxiaux de forme polyédrique.
4. **Zone T**, cette zone est spécifique au procédé par pulvérisation. Elle est constituée de grains fibreux denses avec une rugosité de surface très faible (quelques nanomètres).

Récemment, Anders [66] a modifié le diagramme de Thornton en remplaçant le rapport  $T/T_m$  par la température  $T^*$  généralisée, et la pression par l'énergie  $E^*$  (figure I-13).

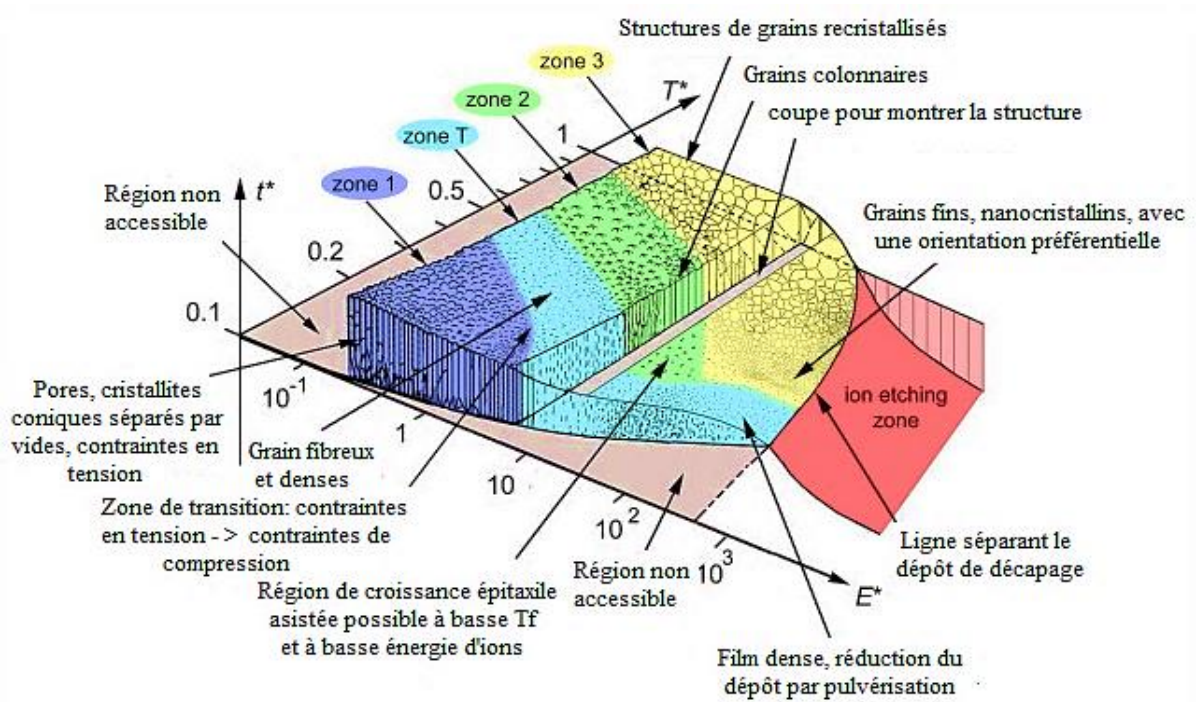
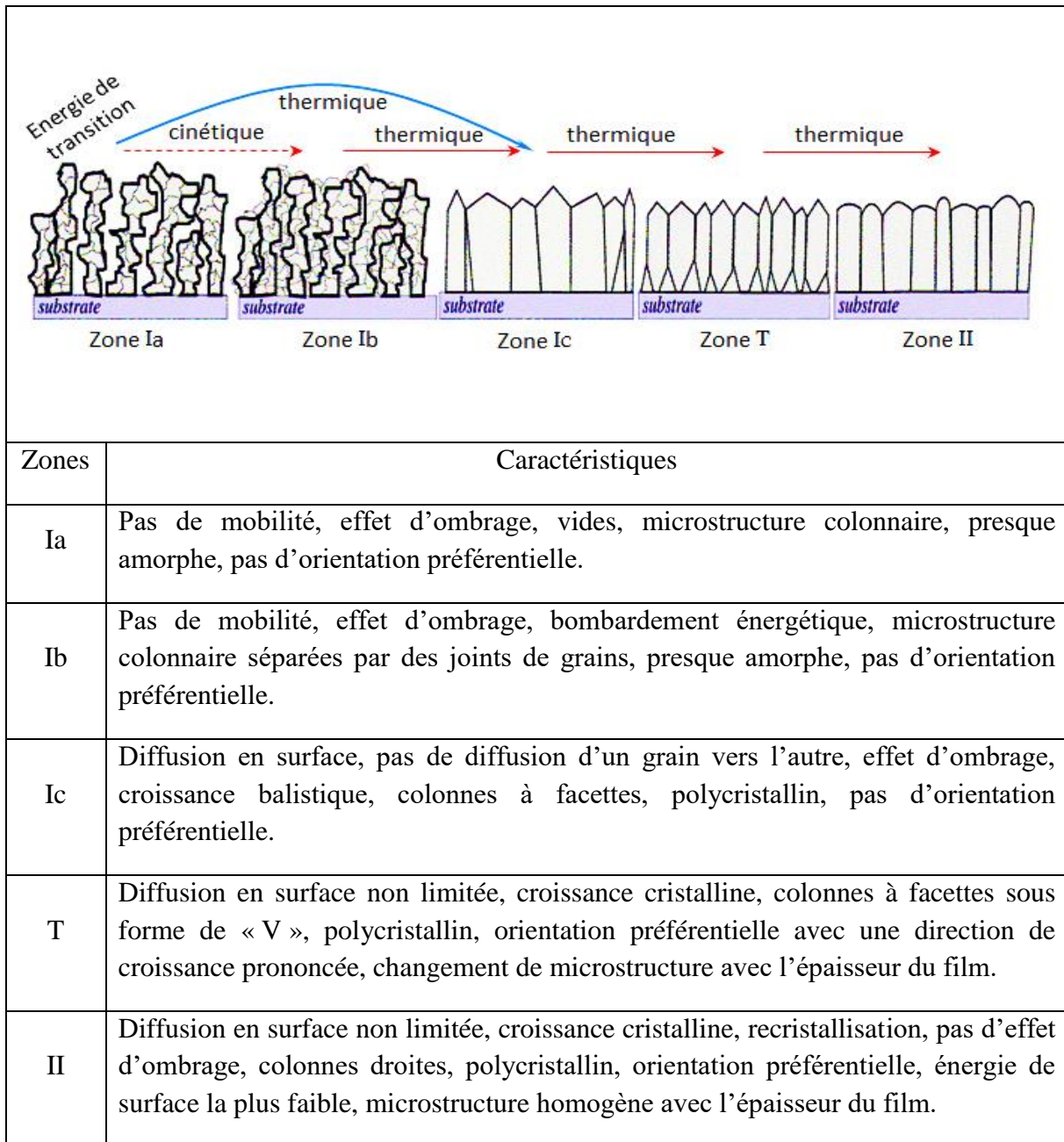


Figure I-13. Modèle de zone de microstructure selon Anders [66] en fonction de l'énergie cinétique du flux des particules arrivant sur le substrat, de la température du plasma, et de l'épaisseur totale du film.

$T^*$  prend en compte le rapport  $(T/T_m)$  et la variation de température due à l'énergie potentielle des atomes arrivant sur la surface.  $E^*$  est une énergie normalisée décrivant les mouvements des atomes et le chauffage, due à l'énergie cinétique du flux. Enfin, il a remplacé l'axe  $z$  par l'épaisseur nette du film  $t^*$  qui peut être négative en cas de décapage ionique. L'énergie des atomes est donc un paramètre primordial pour la structure de la couche.

Ces deux modèles prédisent la structure finale mais non les mécanismes. Néanmoins, celui d'Anders complète celui de Thornton en montrant davantage l'influence importante des paramètres de dépôt sur les propriétés structurales du revêtement.

Le modèle de Mahieu *et al.* [52] est encore plus précis. Il a subdivisé la zone I en trois zones Ia, Ib et Ic selon la densité et la présence de pores dans la microstructure du film (tableau I-3). Une couche présentant une zone de microstructure Ia (zone I selon Thornton) est quasi-amorphe, ne montrant aucune orientation préférentielle. Une couche appartenant à une zone Ib (zone T selon Thornton) est constituée de colonnes séparées par des joints de grains. La microstructure est plus dense grâce à l'énergie importante des atomes arrivant sur le substrat. Une nouvelle zone Ic a été introduite dans ce modèle. Un film de zone Ic est caractérisé par des colonnes à facettes généralement polycristallines ne présentant aucune orientation préférentielle. La zone T selon Mahieu (zone II selon Thornton) est dense grâce à la grande mobilité des adatoms, polycristalline, et caractérisée par des colonnes à facettes en forme de « V » présentant une orientation préférentielle. La croissance des colonnes s'est déroulée selon une direction bien prononcée. La microstructure de la zone II est plus dense, plus cristallisée, plus homogène que la zone T dont les colonnes sont bien droites.



**Tableau I-3.** Modèle de microstructure de zones selon Mahieu et al. [52].

Le modèle de Mahieu montre l'impact de l'énergie des particules incidentes sur la morphologie des couches minces produites. Plus l'énergie est grande, plus la probabilité d'avoir une couche très dense est importante. Ce modèle développé en combinant de la simulation à des mesures expérimentales, est une bonne illustration de la microstructure des couches et des mécanismes y conduisant.

Il est à noter que tous ces modèles sont applicables dans le cas d'un dépôt avec le substrat parallèle à la cible, ce qui ne sera pas nécessairement le cas de la configuration GLAD présentée en fin de chapitre.

Nous présentons dans la suite les algorithmes ainsi que les logiciels les plus utilisés pour simuler les trois étapes de pulvérisation citées précédemment.



### I.3. Modélisation et simulation de système de pulvérisation cathodique

Certains processus d'évolution de la microstructure peuvent être directement étudiés expérimentalement, tandis que d'autres restent inaccessibles par les techniques disponibles. Les simulations informatiques peuvent souvent compléter les informations obtenues à partir d'expériences [67]. Les phénomènes induits par pulvérisation cathodique sont provoqués par un grand nombre de particules et sont donc difficiles à déduire par un simple calcul. De ce fait les simulations sont particulièrement bien adaptées pour les étudier. Avec le développement des outils informatiques, il devient possible de simuler le procédé de dépôt complet (éjection de matière de la cible, transport jusqu'au substrat et croissance des couches minces). Ces trois étapes de la pulvérisation, qui ont été définies précédemment, peuvent être simulées avec différents logiciels. En général, les simulations de type Monte-Carlo sont très rapides et rendent ainsi possible une analyse statistique sur un grand nombre d'événements. Dans ce qui suit, nous étudions cette méthode. Puis, nous présenterons tous les logiciels développés selon les trois étapes de la pulvérisation et nous introduirons plus particulièrement les logiciels qui ont été choisis pour ce travail de thèse.

#### I.3.1. Méthodes Monte Carlo

La méthode Monte Carlo est une méthode numérique qui utilise des tirages aléatoires (techniques probabilistes) pour réaliser le calcul d'une quantité déterministe [5]. Le nom Monte Carlo a été mis en exergue durant le projet Manhattan lors de la seconde guerre mondiale à cause des similitudes entre les simulations statistiques mises au point à cette occasion et les jeux de hasard dont la ville de Monte Carlo était la capitale à cette époque [68]. La problématique de base du Monte Carlo est d'explorer parmi un très grand nombre de configurations celles qui sont physiquement importantes. Le tri entre telle ou telle configuration est effectué à partir de l'énergie  $E_c$  selon une répartition de Boltzmann :

$$p = k \cdot \exp\left(\frac{-E_c}{k_B T}\right) \quad (\text{I-16})$$

$k$  est un paramètre constant. Plus  $p$  est grand, plus la configuration correspondante a de chance d'apparaître durant une simulation Monte Carlo. Il est important de noter que dans une simulation Monte Carlo la température intervient dans le calcul de la loi de répartition [69]. Il existe plusieurs variantes des méthodes de Monte Carlo, selon le domaine d'application. On peut citer parmi les techniques les plus utilisées dans le domaine de la simulation de la croissance de couches minces : Monte Carlo Métropolis et Monte Carlo Cinétique.

##### I.3.1.1. Algorithme de Monte Carlo Métropolis

La méthode de Monte Carlo (MC) Métropolis a été introduite en physique de la matière condensée par Métropolis en 1953 [70]. Le pas élémentaire dans une simulation de Monte Carlo classique consiste à passer d'une configuration à une autre avec un critère sur la variation d'énergie, comme expliqué sur la [figure I-14](#).

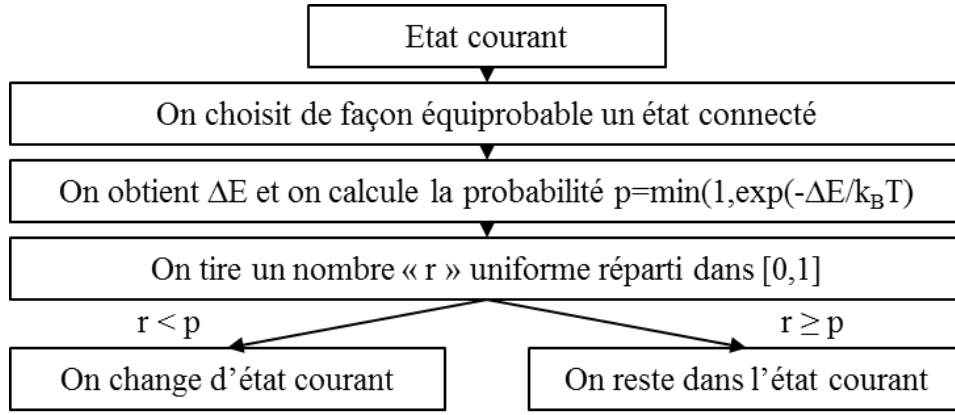


Figure I-14 : Représentation schématique de l'algorithme d'un pas de Métropolis [69].

La forme de la probabilité  $p$  ( $p = \min(1, \exp(\frac{-\Delta E}{k_B T}))$ ) signifie qu'un échange qui abaisse l'énergie est toujours accepté, alors qu'un échange qui augmente l'énergie pourra être rejeté. Le rejet sera d'autant plus important que la variation  $\Delta E$  est grande devant l'énergie thermique  $k_B T$  [69].

### I.3.1.1. Méthode de Monte Carlo Cinétique

La méthode de Monte Carlo Cinétique (MCC ou KMC) est une méthode de Monte Carlo permettant de simuler l'évolution d'un système qui est le siège de processus se produisant à des vitesses connues [71]. Elle permet de gérer un temps MCC qui peut être relié au temps expérimental, permettant ainsi une comparaison avec les cinétiques expérimentales. Contrairement à la méthode de Métropolis dans laquelle les évolutions sont liées à des variations aléatoires des positions qui n'ont pas nécessairement de sens physique précis, la KMC est basée sur le recensement des processus physiques élémentaires pouvant se produire dans le système. Chacun de ces processus  $i$  est associé à une énergie d'activation  $E_i$  et une vitesse  $v_i$  donnée par la relation :

$$v_i = v_0 \exp\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right) \quad (I-17)$$

Tout comme dans l'algorithme de Métropolis, nous avons une équation maitresse :

$$\frac{d\rho(C, t)}{dt} = \sum_{C'} [\rho(C', t)W_{C' \rightarrow C} - \rho(C, t)W_{C \rightarrow C'}] \quad (I-18)$$

où  $\rho(C, t)$  est défini comme la probabilité d'observer le système dans la configuration  $C$  à l'instant  $t$  connaissant la distribution des probabilités à l'instant initial et comme la probabilité de passer de la configuration  $C$  à  $C'$  par unité de temps [5] [72] [73]. La probabilité d'une transition est obtenue par le rapport entre la vitesse du processus associé à cette transition et la somme des vitesses des processus de toutes les transitions possibles de la configuration :

$$P_i = \frac{v_i \exp\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right)}{\sum_{j=1}^n v_j \exp\left(\frac{-E_j}{k_B T}\right)} = \frac{v_i}{\sum_{j=1}^N v_j} \quad (\text{I-19})$$

En général, les processus élémentaires et les probabilités associées sont recensés dans un catalogue. Ce dernier est traité par un algorithme qui déterminera la transition à réaliser.

### I.3.2. Logiciels de simulation de la pulvérisation cathodique

#### I.3.2.1. Logiciels de simulation de l'éjection de matière de la cible

Un grand nombre de particules est éjecté par le bombardement de la cible de pulvérisation par des ions énergétiques (paragraphe 1.2.1). Par conséquent, il est difficile de déduire les grandeurs physiques par un simple calcul. De ce fait les simulations sont particulièrement bien adaptées pour étudier ce genre de problème. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés uniquement à des logiciels basés sur l'algorithme de Monte-Carlo (MC), réalisés dans l'approximation des collisions binaires (ACB), puisque cette méthode convient pour étudier les phénomènes physiques de la pulvérisation. Parmi les logiciels de calcul développés, citons-les plus connus (Tableau I-4) :

Programme	Matériau de la cible	Gamme d'énergie	Grandeurs calculées	Références
SRIM (TRIM)	Amorphe	10 eV-2 GeV	Pulvérisation, profondeur de pénétration moyenne, déplacements	[74] [75]
TRIDYN	Amorphe	0.1 keV-1 MeV	Pulvérisation, changement de composition	[76]
MARLOWE	Amorphe, cristallin	> 1 keV	Pulvérisation, diffusion ionique	[77]

Tableau I-4. Logiciels de simulation de l'éjection de matière de la cible.

Dans ce travail, nous utiliserons le logiciel SRIM, qui utilise la méthode de cascades de collisions pour déterminer la distribution angulaire et en énergie des particules éjectées. Puis, les fichiers enregistrés seront utilisés pour alimenter le logiciel de la simulation de transport des atomes jusqu'au substrat. Le fonctionnement et les paramètres d'entrée de SRIM seront exposés dans le chapitre III.

### I.3.2.2. Logiciels de simulation du transport des atomes jusqu'au substrat

La simulation de transport des particules pulvérisées a été abordée avec les travaux de Somekh [78] dans les années 1980. En utilisant la méthode de Monte Carlo, Somekh prenait en compte une distribution des libres parcours moyens, un paramètre d'impact variable et introduisait enfin la dépendance avec l'énergie de la section efficace. Ce qui permet d'estimer les énergies moyennes des atomes pulvérisés après le transport. Puis Motohiro [79] a développé un modèle de simulation de processus de pulvérisation basé sur la méthode Monte Carlo. En utilisant ce modèle, Hoshi *et al.* [80] ont simulé un dépôt de fer. D'autres simulations ont été basées sur la méthode dite Simulation Directe Monte Carlo (Direct Simulation Monte Carlo) [81] pour simuler le transport des espèces neutres. En 2008, Van Aeken *et al.* [82] ont développé un code nommé SIMTRA permettant de calculer toutes les caractéristiques du flux arrivant sur le substrat. Le code est basé sur l'utilisation de la méthode de Monte Carlo des collisions atomiques. Ce code prend en compte la géométrie de l'enceinte de dépôt. Il permet de fournir les caractéristiques physiques de chaque particule arrivant sur le substrat notamment son énergie, sa direction, le nombre de chocs, sa position initiale et finale, etc. Les distributions angulaires et en énergie du flux naissant sont définies par l'utilisateur (SRIM ou une fonction de répartition).

Dans notre travail de thèse, le code SIMTRA sera utilisé pour simuler le transport des atomes de la cible jusqu'au substrat. Les paramètres et le fonctionnement de ce code seront abordés dans le troisième chapitre.

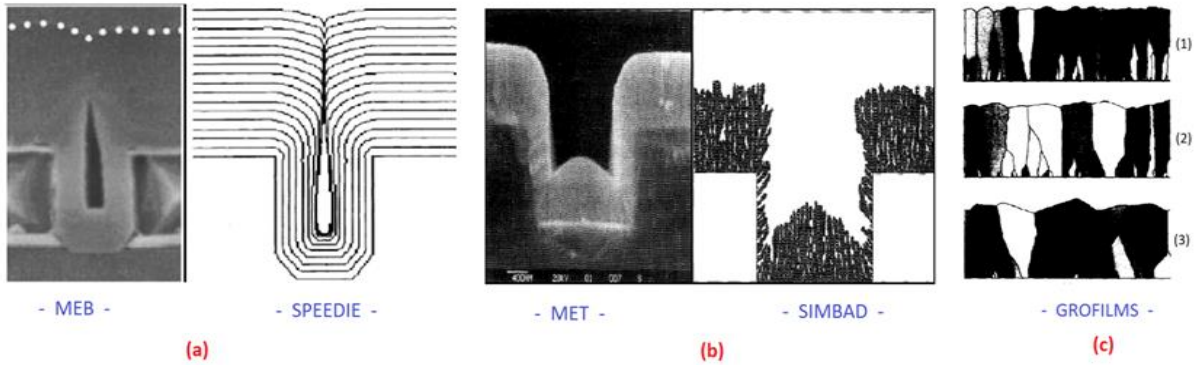
### I.3.2.3. Logiciels de simulation de la croissance des couches minces (État de l'art)

Plusieurs articles ont été publiés sur la simulation de la croissance des couches minces déposées par différentes techniques (PVD, CVD, ALD, épitaxie par jets moléculaires (MBE), etc.). L'un des premiers articles concerne le travail de Young *et al.* [83] qui ont simulé l'adsorption des multicouches (sans désorption ni migration) de tungstène sur un substrat de tungstène. Deux ans après, une application de la méthode de Monte Carlo a été réalisée par Chernov *et al.* [84] sur la migration d'un grain pendant le dépôt d'un alliage binaire. Bortz *et al.* [71] ont décrit un premier algorithme de simulation basé sur la méthode MC de modèle de spin d'Ising [85]. Parmi les modèles les plus utilisables à l'époque, on trouve les modèles Solide-On-Solide (SOS) qui ont été largement étudiés en tant que modèles simples des propriétés de surface d'équilibre, en particulier pour analyser la rugosité de l'interface entre le solide et la vapeur sur une couche mince à trois dimensions dans des conditions de quasi-équilibre [86] [87]. Le modèle SOS représente la couche mince par des colonnes d'atomes, repérées par les coordonnées  $(x, y)$ , de hauteur  $h$  sous la forme d'un tableau  $h(x, y)$  [88]. Dans ce modèle, les colonnes sont pleines, les lacunes n'existent pas. Ce modèle permet de décrire la couche mince à trois dimensions à l'aide d'une matrice à deux dimensions qui donne la hauteur des colonnes. Parmi les travaux menés dans cet axe, on peut citer ceux de Malarz *et al.* [90] sur l'influence de la force des interactions atomiques, sur la rugosité atomique qui permet de limiter la mobilité des atomes en surface du film et les passerelles possibles entre les couches dans un système sandwich à trois couches. L'approche statistique la plus répandue est la simulation par la méthode de Monte Carlo (MC) [90] [91].

Historiquement, les premiers modèles ont été créés pour simuler la croissance de couches métalliques dans des systèmes de pulvérisation cathodique. Au début, des modèles 2D ont été

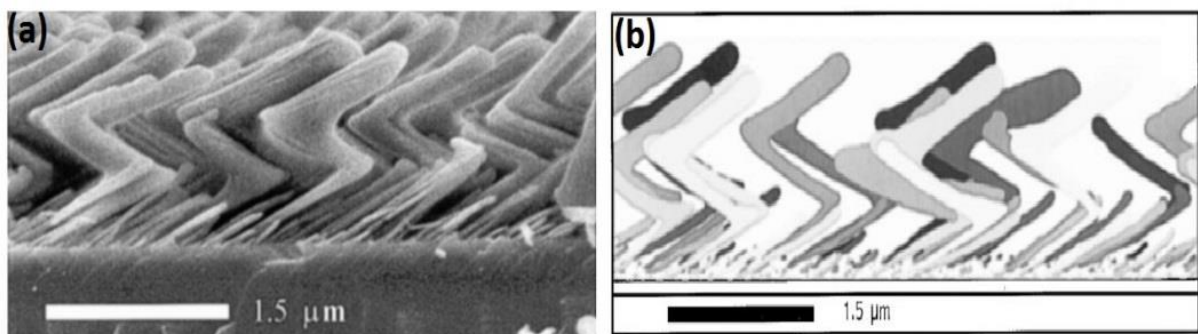
créés comme le logiciel SPEEDIE (Stanford Profile Emulator for Etching and Deposition in IC Engineering). Ce logiciel a été développé par Rey *et al.* [92] à l'Université de Californie, Berkeley pour prédire l'évolution de la surface pendant le dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD) de SiO<sub>2</sub>. SPEEDIE utilise des calculs de l'approche statistique pour déterminer la trajectoire de la particule incidente. Ensuite, les particules peuvent être absorbées ou réémises. Après la simulation de Monte Carlo, le nombre de particules attachées à chaque chaîne de caractères doit être converti à la distribution de particules sur la surface. Dew *et al.* [93] ont développé un autre logiciel nommé SIMBAD (SIMulation by BALListic Deposition). SIMBAD [93] [94] est un programme de simulation utilisant des disques durs bidimensionnels. Il accepte des longueurs de diffusion variables et fournit des informations de densité pour des films déposés au-dessus de la topographie. La simulation commence avec un substrat constitué par des segments de droites. Les disques sont successivement déposés, suivant des trajectoires rectilignes. Les disques déposés ont droit à une gamme de diffusions limitées, et viennent se reposer à un endroit qui minimise l'énergie de surface dans cette région. La simulation du dépôt à température élevée avec SIMBAD est également possible. Dans ce cas, les effets d'ombrage sont en grande partie éliminés par les longueurs de diffusion [95]. En 1995, Friedrich *et al.* [96] ont présenté un nouveau modèle de croissance de film mince nommé GROFILMS. Ce logiciel est capable de simuler un grand nombre de processus fondamentaux impliqués dans la croissance d'une couche mince, comme la nucléation, le mouillage du substrat, les joints de grains, le rainurage et la croissance colonnaire. Il utilise un algorithme de type cordon qui décrit la topographie de la surface interne et de la microstructure d'un film mince. Chaque grain est décrit par une séquence de segments de ligne qui relient les nœuds entre eux. Les nœuds contiennent des informations locales sur la surface, les joints de grains ou l'interface. Le long des joints de grains et des interfaces matérielles, les nœuds sont jumelés et triplés lorsque ces limites se croisent. Cette représentation permet une description détaillée de la microstructure interne du film. Un emplacement permanent pour la particule se trouve sur ce substrat soumis à la contrainte selon laquelle un volume de matériau sera préférentiellement diffusé vers un emplacement qui se traduira par la plus grande minimisation de l'énergie libre locale. Ainsi, à chaque nœud, GROFILMS calcule la variation de l'énergie libre par addition d'une quantité infinitésimale de volumes [96] [97] [98]. SPEEDIE, SIMBAD et GROFILMS sont des logiciels de croissance de couches minces présentés sous forme de modèle 2D.

La **figure I-15** présente quelques illustrations de la croissance de couches minces avec les différents logiciels cités précédemment. Elles correspondent plus ou moins à l'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) ou par microscopie électronique à transmission (MET) de ces couches.



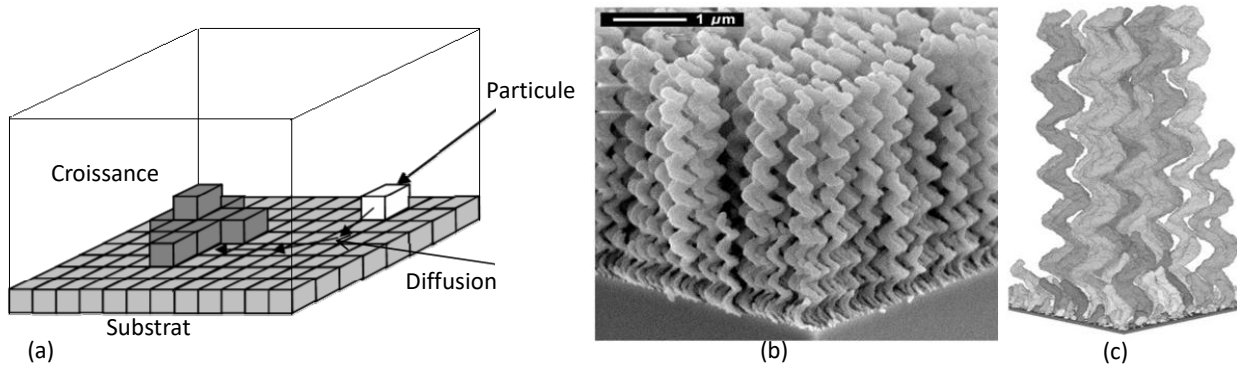
**Figure I-15.** Logiciels de simulation en 2D, a) modèle continu pour la déposition de simulation (SPEEDIE). Gauche : MEB. Droite : simulation [99], b) Gauche : Image MEB d'une couche mince de tungstène. Droite : simulation équivalente par SIMBAD [93], c) simulation de dépôt de cuivre/silicium dépendant de la température avec GROFILMS : un film généré avec une longueur de diffusion de (1) 0,01  $\mu\text{m}$ , (2) 0,05  $\mu\text{m}$  et (3) 0,09  $\mu\text{m}$  [96].

Vick *et al.* [100] ont étudié l'effet de l'ombrage et de la diffusion en surface de films minces déposés par la technique GLAD (Glancing Angle Deposition). Ils ont utilisé les logiciels SIMSPUD [95] et SIMBAD pour vérifier l'importance des effets précédents. SIMSPUD simule le trajet macroscopique des atomes individuels de leur émission à partir de la cible, au cours de leur voyage à travers le gaz de travail jusqu'à leur arrivée finale au niveau du plan du substrat. Le modèle de simulation SIMBAD de couches minces est basé sur l'utilisation de l'équation (I-12). Elle présente les coordonnées des nœuds de connexion. La longueur de diffusion de surface  $L$  est déterminée par l'équation (I-13) et se manifeste par la taille de grains moyenne du film qui augmente avec  $L$ . La valeur de  $L$  dépend d'une manière compliquée de l'énergie de surface du matériau du film, de la température du film, de la vitesse de dépôt et de la concentration de résidu de gaz dans la chambre de dépôt. Une étude du processus de diffusion et de son rôle dans le dépôt oblique a été présentée par Abelmann *et al.* [101]. La figure I-16-a présente une image MEB d'un film de  $\text{MgF}_2$ . Le film a été produit par l'alternance de l'angle de dépôt nominal  $\alpha$  de  $+89^\circ$ ,  $-89^\circ$ ,  $+89^\circ$ . La figure I-16-b présente une simulation avec SIMBAD de la couche précédente avec une longueur de diffusion variant entre 0,01 et 0,05  $\mu\text{m}$  [100].



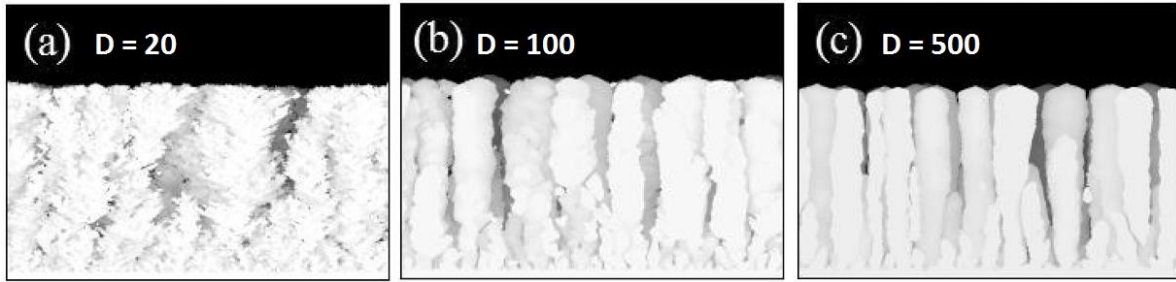
**Figure I-16.** Microstructure zigzag d'un film de  $\text{MgF}_2$  (a) observée par MEB, (b) obtenue par simulation avec SIMBAD [100].

Un autre programme basé sur l'approche balistique est apparu en 2001 nommé 3D-Films [102] [103]. Au lieu d'utiliser des blocs avec la forme d'un disque comme dans SIMBAD, 3D-films utilise des cubes. Ces blocs cubes représentent le comportement statistique moyen d'un grand nombre d'atomes de film. Ils contiennent des informations sur le substrat, l'état de surface, le type de matériau, et peuvent prendre une couleur permettant de distinguer les différentes colonnes. La définition du substrat est simplement une spécification initiale de cubes et peut être réglée lors de l'exécution d'une variété de configurations, y compris un substrat plan, des tranchées ou des trous. Pendant la simulation, les particules sont lancées à partir de balistique légèrement au-dessus du film en croissance et suivent des trajectoires en ligne droite jusqu'à ce qu'elles frappent le substrat ou le film (figure I-17). Les particules sont ensuite incorporées de façon permanente dans le film après avoir recherché à proximité de la surface exposée des positions de potentiel chimique minimal dépendant de la courbure de la surface. Un film de SiO<sub>2</sub> GLAD hélicoïdal typique est représenté sur la figure I-17-b, illustrant la nature complexe de la microstructure en 3D du film GLAD (figure I-17-c).



**Figure I-17** : (a) La géométrie, base de la simulation, montrant un substrat plat simple, trois grains initiaux, un flux de particules incident et la diffusion à travers la surface d'un grain à proximité [102] [103], (b) Image MEB d'un film de SiO<sub>2</sub> GLAD hélicoïdal, (c) simulation 3D-Films [102].

Karabacak *et al.* [104] ont étudié l'influence de la vitesse de diffusion sur la croissance colonnaire de couches minces avec une simulation de Monte Carlo (figure I-18). Ils ont supposé un flux uniforme d'atomes s'approchant de la surface avec un angle de 85°. A chaque étape de simulation, un atome est envoyé vers un point du réseau choisi de façon aléatoire sur une surface de dimension  $L \times L$ . Pour tenir compte de la rotation du substrat, chaque atome est envoyé avec un changement de l'angle azimuthal de  $\phi = 0,036^\circ$  par rapport à la précédente. Après que l'atome incident se soit déposé sur la surface, un atome qui est choisi de manière aléatoire dans une zone autour du point d'impact va diffuser vers l'emplacement voisin le plus proche aléatoire. La diffusion représente le nombre de sauts effectué par la particule. Les simulations ont été réalisées pour différentes valeurs de diffusion ( $D$ ) de 0 à  $4.10^3$  sauts/particule.



**Figure I-18.** Images en coupe transversale de colonnes simulées par un code de Monte Carlo tridimensionnelle présentées pour différentes vitesses de diffusion en surface [104].

Sur la **figure I-18**, on constate que lorsque la vitesse de diffusion se rapproche de zéro, les colonnes sont de type fractal et il est difficile de définir leur frontière. D'autre part, l'augmentation de la vitesse de diffusion permet d'avoir des colonnes avec des frontières lisses. La diffusion permet d'améliorer la microstructure colonnaire en formant des colonnes denses et lisses. Yang *et al.* [105] ont simulé une microstructure zigzag de Nickel avec une vitesse de croissance constante de 50 nm/s et en utilisant un flux unidirectionnel (collimaté), un flux de cosinus et une distribution angulaire sous forme de  $\cos^n \theta$  avec  $n = 3, 10$  et  $20$ . La simulation de Yang permet d'étudier la porosité des couches minces élaborées par PVD. Un autre code en 2D-3D nommé NASCAM (Nanoscale Modeling) basé sur KMC a été développé par Moskovkin *et al.* [106]. Il est souvent utilisé pour simuler l'évolution temporelle des atomes déposés sur un substrat comme les phénomènes de la diffusion, la nucléation et la croissance de films sur une surface. Il suppose que les particules sont jetées au hasard sur le substrat avec des fonctions de distribution de l'énergie et de l'angle incident données. Une fois que les atomes arrivent à la surface du film, les différents mécanismes et les processus de mobilité en surface sont induits en fonction de l'énergie des particules et la structure. Le modèle de la simulation de Moskovkin *et al.* [106] est expliqué en détail dans la référence [107]. NASCAM a été utilisé dans plusieurs travaux, par exemple [107], [108] et [109]. Álvarez *et al.* [110] [111] [112] ont simulé la croissance de couches minces de  $ZrO_2$  [111] et la microstructure amorphe de  $TiO_2$  [111]. Pour chaque particule, la direction de déplacement est définie par l'angle  $\theta$  et  $\varphi$ , où  $\theta \in [0, \pi/2]$  est l'angle polaire d'incidence et  $\varphi \in [0, \pi/2]$  est l'angle azimutal. Les deux angles sont sélectionnés de façon aléatoire conformément à une fonction de distribution donnée  $I(\Omega)$  (**figure I-19**). Dans ce modèle, les dimensions de cube ont été estimées comme une véritable distance entre deux atomes. L'incorporation des particules de dépôt sur le film dépend fortement des caractéristiques particulières du potentiel d'interaction entre la surface et la particule incidente. Álvarez *et al.* [110] [111] [112] ont considéré trois zones d'interaction différentes en fonction de la distance entre le dépôt de particules et la surface du film ( $r$ ) :

- $r \leq \Delta$  : l'interaction est assez forte, la probabilité de collage est égale à 1,
- $\Delta < r \leq 2\Delta$  : l'interaction est faible, la probabilité de collage est égale à  $S_{nn}$ ,
- $r > 2\Delta$  : l'interaction est très faible, la probabilité de collage est égale à 0.

$S_{nn}$  dépend des caractéristiques du potentiel d'interaction entre la surface et la particule incidente, ainsi que de son énergie cinétique et de la température.



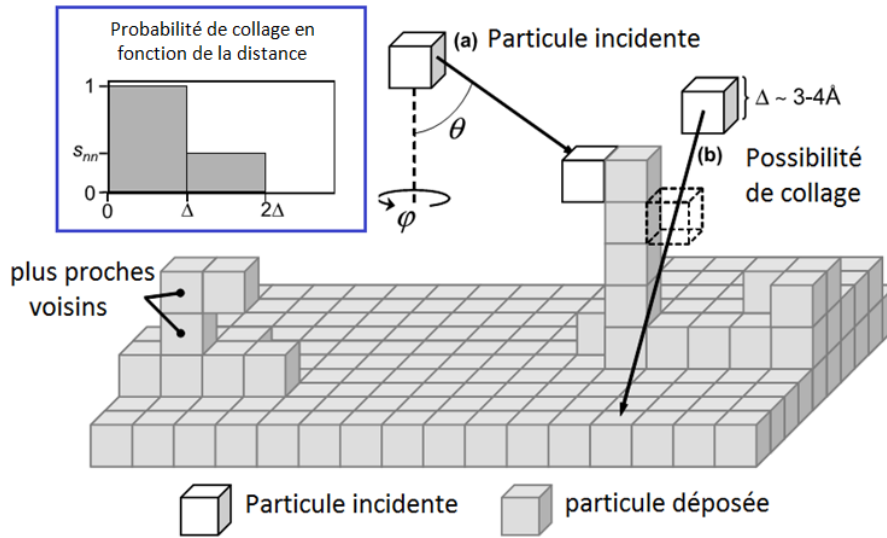


Figure I-19. Représentation graphique des procédés inclus dans le modèle de croissance [111] [112].

Le modèle de Monte Carlo de la croissance du film de Álvarez *et al.* [112] tient compte de l'observation de la surface, de l'interaction entre les espèces de dépôt et la surface du film, ainsi que de l'élargissement angulaire du flux de dépôt en arrivant au niveau du substrat. La bonne concordance entre les simulations et les résultats expérimentaux indique l'importance de ces facteurs dans la croissance et le développement de la microstructure des couches minces déposées à angles obliques.

Le logiciel utilisé pour ce travail de thèse pour simuler la croissance de la couche mince est le logiciel Simul3D. Il a été développé par Besnard *et al.* [113] pour simuler la croissance de couches minces de chrome obtenues par GLAD. Le logiciel est basé sur l'algorithme de Monte Carlo où l'atome est supposé être un cube, et représente l'unité de base dans le simulateur. Le logiciel permet d'utiliser un flux de vapeur d'atomes calculé par le logiciel SIMTRA [82]. Chaque particule présente une direction  $(n_x, n_y, n_z)$ , une énergie cinétique  $E$  et elle suivra des trajectoires droites jusqu'à ce qu'elle tombe sur la surface du substrat ou sur le film en croissance. Si une particule atteint un côté vide, elle poursuit son chemin à partir du côté opposé. Le processus de diffusion dépend de l'énergie de liaison calculée par l'équation suivante :

$$E = n_f E_f + n_e E_e + n_c E_c \quad (I-20)$$

où :

- $E$  : énergie du site (eV),
- $E_f \approx 0.7$  eV : énergie d'une particule au centre d'une face (eV),
- $E_e \approx 0.5$  eV : énergie d'une particule au centre d'une arête (eV),
- $E_c \approx 0.4$  eV : énergie d'une particule dans un coin (eV),
- $n_f$  : nombre de particules au centre d'une face,
- $n_e$  : nombre de particules au centre d'une arête,
- $n_c$  : nombre de particules dans un coin.

Si l'énergie de la particule incidente est supérieure à l'énergie totale des voisins, elle a suffisamment d'énergie pour s'arracher au site. La particule continue donc sa trajectoire. Si elle est plus faible, la particule est stoppée au site considéré. Si le site déterminé par le calcul est déjà occupé, la particule cherche un emplacement immédiatement à côté. Si aucun ne correspond, elle est éliminée. Dans ce logiciel, l'énergie de particule calculée par SIMTRA n'est pas prise en compte dans le processus de diffusion. Dans le cas de la diffusion Métropolis, un calcul de probabilité est effectué et est proportionnel aux énergies initiales ( $E_i$ ) et finales ( $E_f$ ) des sites. La formule de la probabilité est donnée par la relation de Maxwell :

$$P \propto \exp\left(\frac{E_j - E_i}{k_B T}\right) \quad (\text{I-21})$$

avec  $P$  : la probabilité,  $T$  : la température (K) et  $k_B$  la constante de Boltzmann.

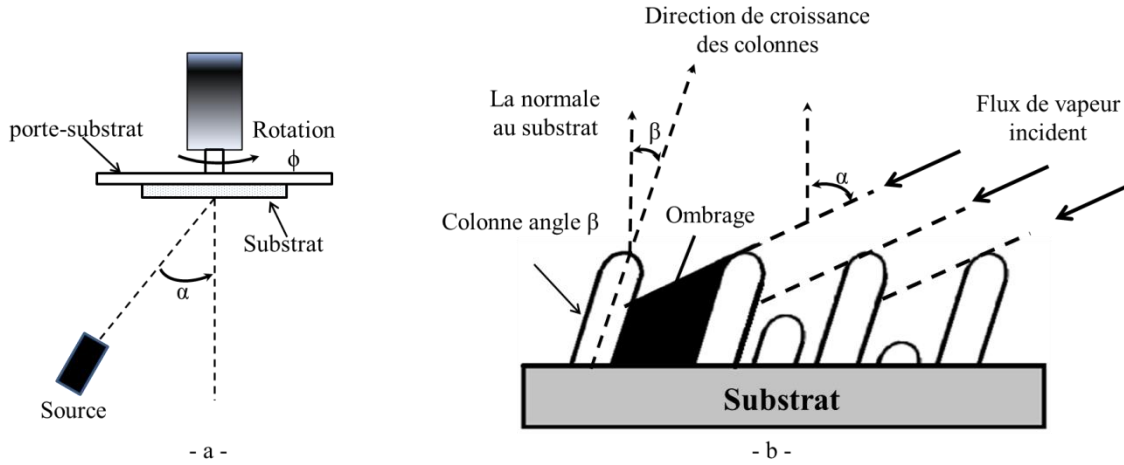
Le fonctionnement du logiciel Simul3D, les paramètres d'entrée et de sortie seront exposés dans le chapitre III.

Les dépôts élaborés dans ce travail ont une microstructure colonnaire orientée (de type « GLAD » : GLancing Angle Deposition) facilitant la comparaison entre les résultats expérimentaux et numériques et ils permettent de garantir la variation de propriétés à composition constante de dépôt. Nous terminerons donc ce chapitre par la définition de cette technique.

#### **I.4. Technique Glancing Angle Deposition (GLAD)**

La technique Glancing Angle Deposition est une méthode originale pour modifier les propriétés physico-chimiques, électriques, optiques et mécaniques des films [114] [115]. Elle est apparue en 1959 [116] [117]. Elle consiste à jouer sur l'inclinaison du substrat par rapport à la cible (figure I-20-a). Le substrat a donc une orientation différente selon une certaine périodicité et peut subir également des mouvements de rotation sur lui-même selon un angle  $\phi$ . Selon la variation de ces paramètres ( $\alpha$ ,  $\phi$ ), le revêtement se développe sous forme de colonnes inclinées [118] [119], de colonnes en zigzag [120] [121], de nano-spirales [122] [123], de nanotubes [124] ou de nano-colonnes ramifiées [125] [126].

Parmi les applications des films architecturés, on peut citer les capteurs optiques [127], nano-mécaniques [128], les capteurs de pression [129], les émetteurs de champ [130] et les cristaux photoniques [132]. La plupart des travaux de recherche sur les couches GLAD a été réalisée sur un seul matériau particulier comme le Si [122], le Cr [132], le Pt [133], le Ta [126] [134], le W [122], le Ti [135] et le Co [122]. D'autres études ont également été faites sur des oxydes comme  $\text{TiO}_2$  [136] [137] [138],  $\text{SiO}_2$  [138] et  $\text{ZnO}_2$  [139] [140].



**Figure I-20.** (a) Schéma de la technique GLAD, (b) Phénomène d'ombrage avec compétition de croissance des colonnes sous un flux de vapeur incident.

L'effet d'ombrage, la diffusion de surface, ainsi que la répartition angulaire des atomes dans le flux conduisent les colonnes à croître selon un angle  $\beta$  par rapport à la normale du substrat différent de l'angle  $\alpha$  d'incidence (figure I-20-b). Nieuwenhuizen et Haanstra [141] établiront une règle empirique reliant ces deux angles, connue sous le nom de « règle des tangentes » :

$$\tan \alpha = 2 \tan \beta \quad (\text{I-22})$$

où les angles  $\alpha$  et  $\beta$  sont définis par rapport à la normale au substrat. Cette relation sert de référence dans la littérature [111] [142] [143]. Cependant, cette formule empirique n'est souvent validée par l'expérience que pour des angles d'incidence  $\alpha$  inférieurs à 50-60° [113]. D'autres théories ont été proposées pour relier les deux angles  $\alpha$  et  $\beta$ , nous pouvons citer la « théorie du cosinus » ou « règle de Tait » [144]. La règle de Tait est basée sur un modèle purement balistique.

$$\beta = \alpha - \arcsin\left(\frac{1 - \cos \alpha}{2}\right) \quad (\text{I-23})$$

La règle des tangentes ne révèle pas le mécanisme physique qui a lieu, en raison de sa base empirique puisque la croissance de colonnes dépend de la température du substrat, de la vitesse de dépôt [145] [146], de la pression de dépôt [132] [148] et du matériau [148]. Dans des conditions GLAD, les films minces se caractérisent par une forte présence de porosités en raison de l'influence majeure de mécanismes d'ombrage [149]. Ainsi les dômes reçoivent plus de matière que les creux de la surface ce qui permet de bloquer leur croissance comme dans le cas d'une microstructure colonnaire (figure I-20-b). La taille et la densité des colonnes changent en fonction de l'angle d'incidence  $\alpha$  [150]. Ces modèles supposent également un flux de particules balistiques avec des particules ayant toutes la même direction.

Les deux modèles (règle des tangentes et règle de Tait) seront utilisés dans ce travail de thèse et comparés aux résultats expérimentaux et aux résultats obtenus par la simulation.

## I.5. Conclusion

Les outils de simulation numérique permettent de couvrir les trois étapes du dépôt par pulvérisation et de prendre en compte les particularités de l'enceinte et des substrats utilisés. Cela permet donc de faire le lien entre les conditions opératoires et les propriétés du dépôt. De plus les mécanismes du processus atomique se produisant au cours du dépôt peuvent être analysés en détail. Le **tableau I-5** résume les paramètres physiques qui influent sur chaque étape de pulvérisation cathodique ainsi que les logiciels de simulation correspondants utilisés.

Phénomènes physiques	Paramètres physiques	Logiciels de simulation
Ejection de matière de la cible sous bombardement ionique	La cible : matériau, masse atomique Le gaz : nature, énergie, angle d'incidence, nombre d'ions et masse atomique.	SRIM
Transport des atomes jusqu'au substrat	La géométrie de la chambre, la pression de travail, la température, la nature du gaz, les distributions angulaire et en énergie, la cible (nature, géométrie, forme d'érosion, position), le nombre de particules, la position, la géométrie et l'angle d'inclinaison du substrat par rapport à la cible.	SIMTRA
Croissance du dépôt sur le substrat	Volume de la couche à simuler, coordonnées des particules, état de la surface du substrat et tests de diffusion	Simul3D

**Tableau I-5.** Logiciels de simulation du procédé de pulvérisation cathodique.

D'après le modèle de microstructure de zones de Mahieu *et al.*, l'énergie et la mobilité des atomes sont des facteurs prédominants sur la morphologie des couches minces produites. Selon le critère de mobilité des atomes [47], les matériaux métalliques peuvent être divisés en deux groupes : la mobilité des atomes en surface est forte comme dans le cas de l'aluminium, du cuivre, de l'argent, etc. ; la mobilité des atomes en surface est faible comme dans le cas du titane, du chrome, du molybdène, du tungstène, etc. Afin d'étudier l'influence de l'enceinte et des matériaux, le dépôt de métaux purs (Al, Ti, Cr) et de leurs composés oxydés durant un unique dépôt (respectivement pour chaque matériau) sur un porte-substrats présentant différentes inclinaisons sera la base de notre travail.



## **II. Techniques expérimentales**



## II. Techniques expérimentales

### II.1. Introduction

Ce chapitre s'attache à décrire les dispositifs expérimentaux d'élaboration et de caractérisation des couches minces réalisées lors de cette étude. Dans un premier temps, les différentes parties du système de pulvérisation magnétron utilisé pour élaborer les dépôts ainsi que la méthodologie qui a été appliquée sont présentés. Ensuite, les techniques d'analyse employées dans ce travail seront abordées : la mesure tridimensionnelle de surface (MMT), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microanalyse X (EDS-WDS), la diffraction des rayons X (DRX), la spectrométrie de photoélectrons X (XPS) et enfin une description de la profilométrie optique par interférométrie ainsi que son utilisation pour déterminer les contraintes résiduelles.

### II.2. Procédés d'élaboration des couches minces

Dans ce travail de thèse, l'étude est portée sur la réalisation de dépôts d'aluminium, de chrome et de titane dans des conditions d'élaboration identiques que ce soit avec les matériaux purs ou leurs oxydes. Le système de pulvérisation cathodique magnétron KENOSISTEC modèle KS40V-113K12 du LaBoMaP a été utilisé.

#### II.2.1. Système de pulvérisation magnétron

Le système de pulvérisation cathodique magnétron est représenté sur la figure II-1. Il a été conçu, réalisé et mis en service dans le but d'effectuer des recherches de dépôt sous vide utilisant la technique de dépôt physique en phase vapeur. Il est composé de deux grandes parties : une partie de commande et d'alimentation et une partie opérative.

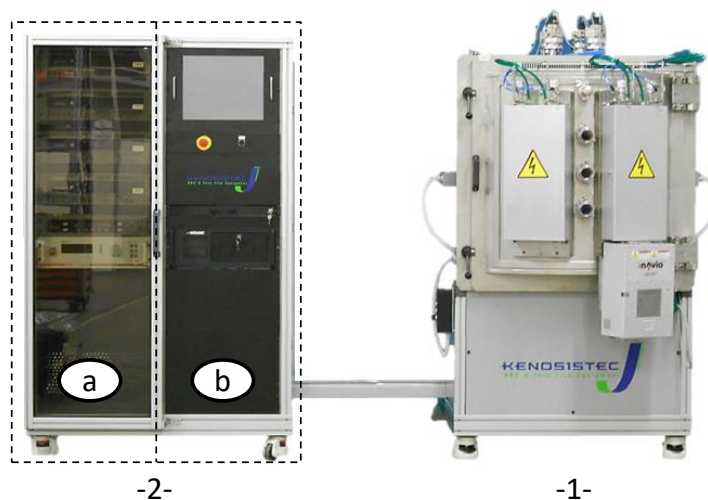


Figure II-1. Système de dépôt KENOSISTEC-KS40V-113K12 du LaBoMaP.

(1) partie opérative, (2-a) alimentation, (2-b) commande.



II.2.1.1. La partie opérative

La partie opérative est constituée d'une enceinte de dépôts et de ses accessoires (pompes, jauges de pression, vannes, lignes de gaz, etc.). Elle est représentée schématiquement par la figure II-2.

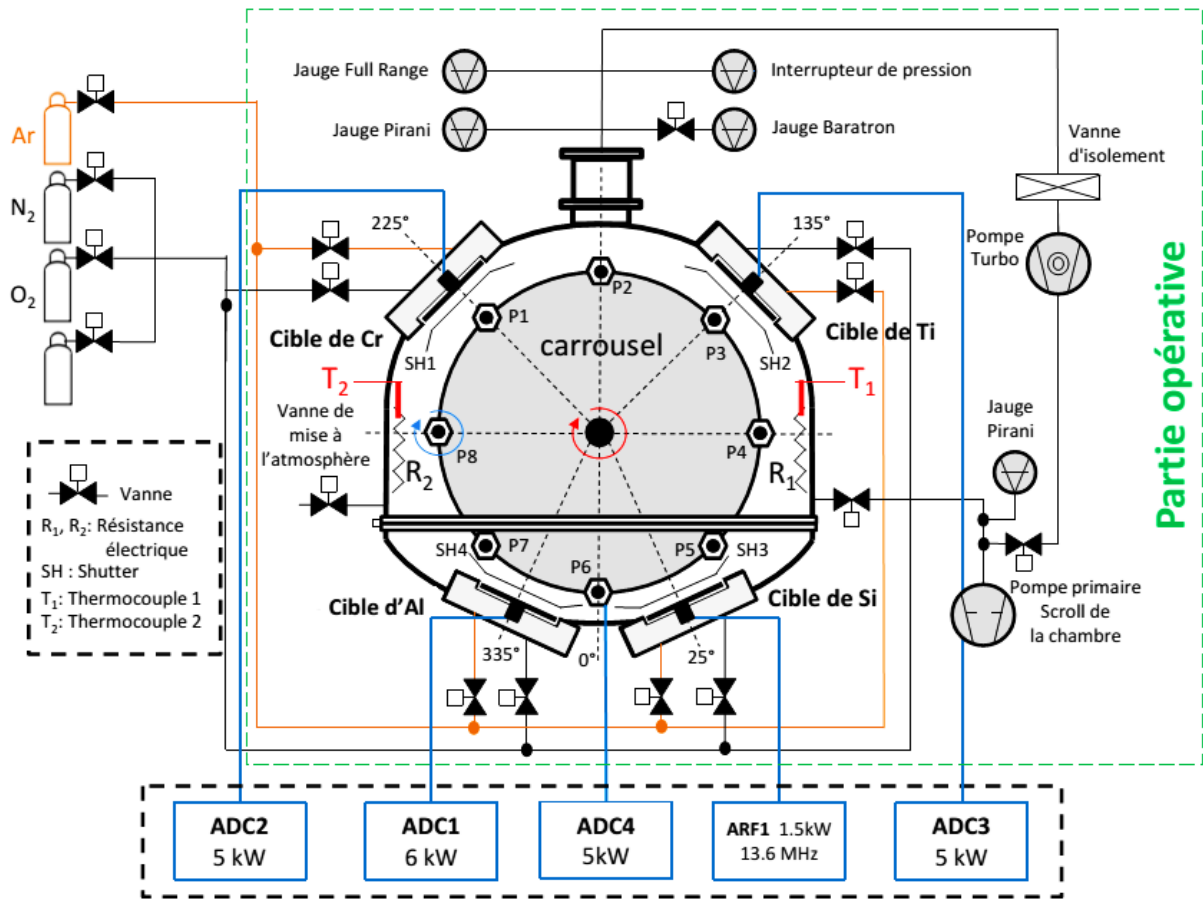


Figure II-2. Schéma du système de fonctionnement de la machine

KENOSISTEC-KS40V-113K12.

L'enceinte de dépôts est semi-cylindrique avec un diamètre d'environ 730 mm et une hauteur de l'ordre de 790 mm pour un volume d'environ 340 litres. Le vide est assuré par un système de pompage connecté à la chambre de dépôt. Il est composé de deux pompes : une pompe primaire mécanique Scroll (SCROLLVAC, Oerlikon Leybold Vacuum-SC60D) et une pompe turbo-moléculaire (TURBUVAC MAG integra). La vitesse de pompage de la pompe primaire est de 20 l/s. La pression est contrôlée par une jauge Pirani. Une fois le vide primaire atteint, la pompe turbo-moléculaire, vitesse de pompage de 1700 l/s, prend le relais pour atteindre le vide souhaité contrôlé par une jauge Pirani et une jauge Full range. Ces deux pompes assurent un vide résiduel qui peut atteindre  $10^{-8}$  mbar. L'ensemble du système est contrôlé par un automate.

La chambre de dépôt est équipée de quatre cathodes magnétron rectangulaires planes, situées aux 4 côtés de l'enceinte à 25°, 135°, 225° et 335°. Elles peuvent être polarisées selon les cas

en RF, DC et/ou DC pulsé. La taille de la cible qui est autorisée dans la configuration standard du système est de 16" x 5", avec une épaisseur allant jusqu'à 7.5 mm. La distance entre la cible et les barres porte-substrats rotatives est de 120 mm.

Le porte-substrat est un carrousel planétaire à double rotation, l'une autour d'un axe vertical central et l'autre autour de l'axe vertical de chaque satellite. Le carrousel est connecté à une alimentation électrique ADC4 afin de permettre un nettoyage par plasma des substrats, et de polariser les substrats pendant le dépôt.

Un système de chauffage des substrats composé de deux résistances électriques ( $R_1$  et  $R_2$ ) contrôlées par des thermocouples ( $T_1$  et  $T_2$ ) placés sur les parois de la chambre permet de réaliser des dépôts jusqu'à 400 °C. Si le chauffage n'a pas été utilisé dans ce travail, les thermocouples ont notamment permis de mesurer l'évolution de la température des parois de l'enceinte et du porte-substrats en cours de dépôt.

### II.2.1.2. La partie de commande et d'alimentation

Le système de commande et d'alimentation est équipé de deux parties :

- 1- Le système d'alimentation est muni d'un générateur ADC1 (DC-6000 W) connecté à la cathode d'Al, de deux générateurs ADC2 et ADC3 (DC-5000 W) connectés aux cathodes de Cr et Ti. Toutes les parties de la machine (alimentation, gaz, eau de refroidissement, shutter, vannes, rotation de carrousel, etc.) sont pilotées par le système de commande.
- 2- Le système de commande est composé d'un logiciel de contrôle piloté par ordinateur. Tous les paramètres du processus (variation de la pression déterminée par chaque jauge de pression (mbar), puissances appliquées (W), tensions appliquées (V), courant électrique (A), temps de processus (s), débit des gaz (scm), températures (°C), vitesse de rotation du carrousel (tour/min), etc.) sont enregistrés automatiquement toutes les 8 secondes.

### II.2.2. Porte-substrats

Afin de comparer une microstructure particulière de couches type GLAD obtenues expérimentalement et numériquement dans des conditions d'élaboration identiques, deux configurations de porte-substrats ont été développées. L'objectif est d'étudier :

- 1- l'influence du positionnement de substrats inclinés par rapport à la cible rectangulaire (Configuration n°1, Ch. 4),
- 2- l'influence de l'angle d'orientation des substrats inclinés avec des angles allant de 0 à 85° (Configuration n°2, Ch.5).

### II.2.2.1. Configuration n°1 (cinq porte-substrats)

La configuration n°1 est représentée sur la figure II-3.

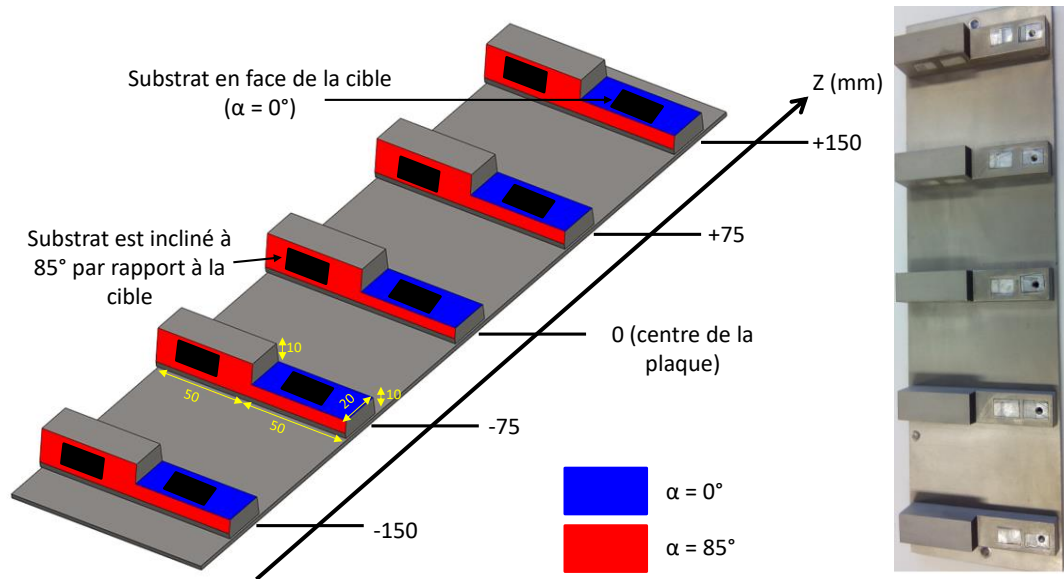


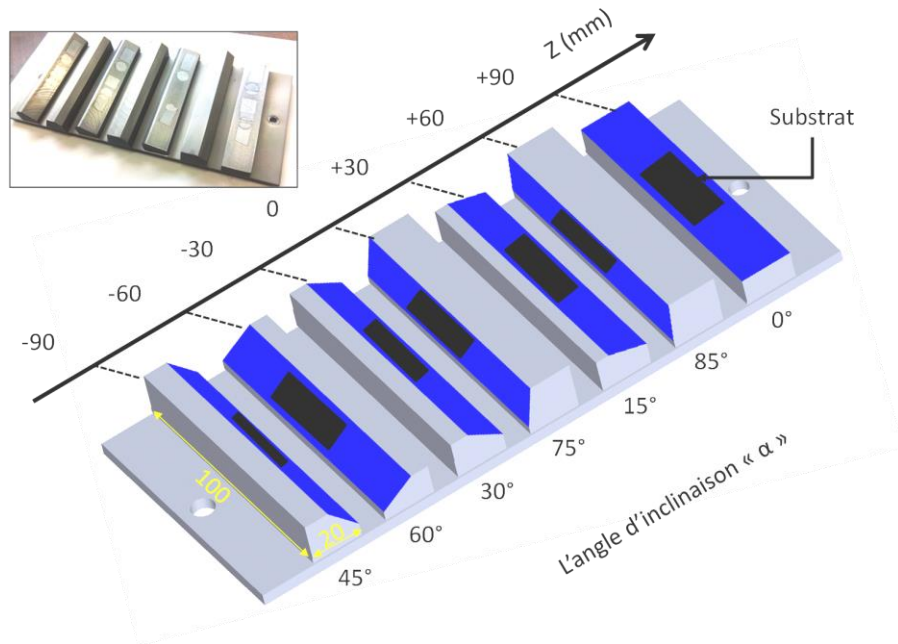
Figure II-3. Dimensions en millimètres et géométrie de la plaque constituée de cinq porte-substrats positionnés à (-150), (-75), 0, (+75) et (+150) mm.

La plaque constituée des 5 porte-substrats est en acier ( $350 \times 100 \times 3 \text{ mm}^3$ ). Chaque porte-substrat possède deux faces : une qui est parallèle à la cible ( $\alpha = 0^\circ$ , représentée en bleu sur la figure II-3) et l'autre inclinée à  $85^\circ$  ( $\alpha = 85^\circ$ ) par rapport à la normale de la cible (en rouge sur la figure II-3). L'incertitude de mesure de  $\alpha$  est estimée à  $\pm 1^\circ$ . La position des cinq porte-substrats par rapport au centre de la plaque est de (-150), (-75), 0, (+75) et (+150) mm. La plaque est positionnée verticalement et en face de la cible rectangulaire plane sur l'une des barres du carrousel.

Cette configuration a été utilisée pour étudier les variations en lien avec la position face à la cible des propriétés physico-chimiques (épaisseur, microstructure, angle des colonnes, etc.) des dépôts de trois matériaux purs (le chrome, le titane et l'aluminium) avec des conditions d'élaboration identiques afin de les comparer aux résultats de la simulation obtenus par SIMTRA et Simul3D (nombre de particules, distribution angulaire et énergétique, etc.).

### II.2.2.2. Configuration n°2 (sept porte-substrats)

La configuration n°2 est illustrée sur la figure II-4.



**Figure II-4.** Dimensions en millimètres et géométrie de la plaque constituée de sept porte-substrats :  $\alpha=0^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 75^\circ$  et  $85^\circ$ .

La configuration n°2 comporte sept porte-substrats installés sur une plaque en acier ( $240 \times 100 \times 3 \text{ mm}^3$ ). La distance entre les centres des porte-substrats est fixée à 30 mm. Chaque porte-substrat se compose d'une surface inclinée par rapport à la cible d'un angle de  $0^\circ, 85^\circ, 15^\circ, 75^\circ, 30^\circ, 60^\circ$  et  $45^\circ$  du haut vers le bas de la plaque respectivement. L'ordre des angles et l'orientation des faces ont été choisis pour limiter l'auto ombrage des différents porte-substrats et pour casser l'éventuel « effet série » qui peut se manifester si l'ordre est croissant. L'erreur de mesure des angles d'inclinaison est estimée à  $\pm 1^\circ$ . Les milieux de chaque face porte-substrats sont à la même distance de la cible. La plaque est installée verticalement et en face de la cible lors des dépôts.

La configuration n°2 a été utilisée pour étudier la variation, fonction de l'angle des substrats, des propriétés physico-chimiques (épaisseur, contraintes résiduelles, microstructure (angle des colonnes) et cristallographie) des dépôts de trois matériaux purs (l'aluminium, le chrome et le titane) et de leurs oxydes ( $\text{Al}+\text{O}_2$ ,  $\text{Cr}+\text{O}_2$  et  $\text{Ti}+\text{O}_2$ ) tous obtenus dans des conditions d'élaboration identiques. La comparaison entre les résultats expérimentaux et la simulation (via SIMTRA et Simul3D) a ensuite été étudiée.

La figure II-5 résume la stratégie expérimentale et numérique suivie dans cette étude en fonction de la configuration du porte-substrats choisie. La partie numérique sera traitée et détaillée dans le chapitre III.

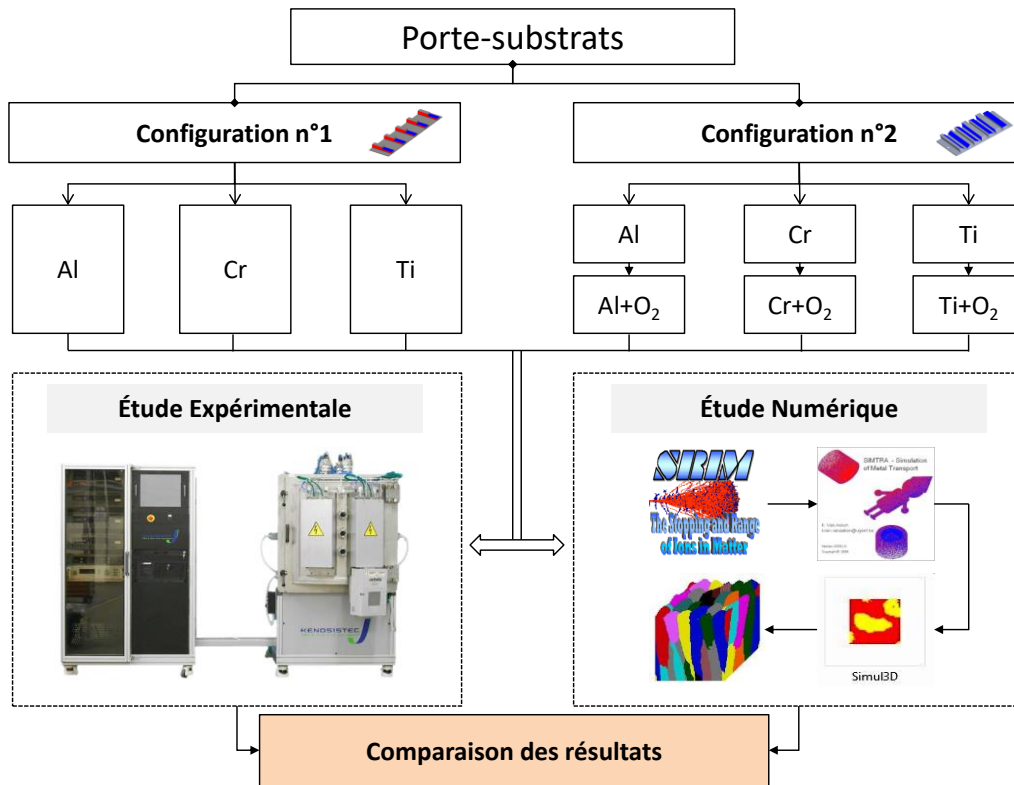


Figure II-5. Stratégie expérimentale et numérique.

## II.2.3. Substrats

### II.2.3.1. Matériau

Des échantillons de silicium (100) sont utilisés comme substrats. Les dimensions et la géométrie des échantillons sont définies dans le **tableau II-1**.


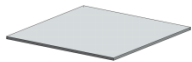
Matériau	Géométrie	Dimensions (mm <sup>3</sup> )	Propriétés déterminées
Si (100)	 Rectangulaire	20 x 10 x 0.4	Contraintes résiduelles
	 Carré	10 x 10 x 0.4	Épaisseur, morphologie de surface et en coupe transverse, cristallinité, composition chimique

Tableau II-1 : Géométrie et dimensions des substrats de silicium.

La géométrie du substrat utilisé pour calculer les contraintes résiduelles est déterminée selon la méthode d'Ardigo *et al.* [151] qui ont montré que la déformation du substrat est influencée par la forme de l'échantillon. Un échantillon rectangulaire (10 x 20 mm<sup>2</sup>) se caractérise par moins de dispersion des valeurs de contrainte calculées à partir du rayon équivalent, maximum, minimum et moyenne. C'est pourquoi les échantillons utilisés pour déterminer les contraintes résiduelles ont été choisis de forme rectangulaire (10 x 20 mm<sup>2</sup>).

Après le découpage ou clivage, les échantillons sont nettoyés afin d'éliminer toutes les impuretés ou les graisses qui pourraient être présentes afin d'obtenir des dépôts de bonne qualité. Deux types de nettoyage du substrat ont été appliqués sur nos échantillons.

### II.2.3.2. Nettoyage chimique

Le nettoyage des substrats a été divisé en deux étapes : le premier nettoyage est réalisé dans un bain d'acétone (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O, 99.5 %, d = 58.08 g/mol) et le second dans un bain d'éthanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, 95 %) sous ultrasons. La durée de chaque nettoyage est de cinq minutes. Ce procédé permet d'enlever les éventuels contaminants organiques tels que les résines, les graisses, les hydrocarbures, etc.

A la fin de cette procédure de nettoyage, les échantillons ont été collés avec un morceau de scotch carbone double-face (environ 3 x 3 mm) sur le porte-substrats puis ont été chargés dans l'enceinte de dépôts.

### II.2.3.3. Nettoyage ionique

Ce nettoyage consiste à bombarder le substrat *in situ* par des ions argon pour enlever les couches d'oxydes formées lors du chargement des substrats. L'argon (gaz neutre) ne réagit pas chimiquement, mais par accélération de ses ions vers la surface du substrat, on transfère une quantité de mouvement à la surface à décaper par interactions ions-surface. Ainsi, grâce au bombardement ionique, les couches indésirables, adsorbées à la surface des substrats, sont désorbées par pulvérisation. Les conditions de nettoyage sont résumées dans le **tableau II-2**.

Pression (Pa)	Gaz	Tension (V)	Temps (minutes)
1.34	Argon	-700	5

**Tableau II-2.** Conditions de nettoyage du substrat (ou « etching »).

### II.2.4. Cible de Pulvérisation

Le nettoyage *in situ* des cibles sous bombardement ionique (argon) permet d'enlever les couches contaminées lors du précédent dépôt de nitrure, oxyde ou autre, ainsi que les oxydes formés lors de l'ouverture de l'enceinte. Les conditions de nettoyage des cibles utilisées dans cette étude sont reportées dans le **tableau II-3**.

Cible	Pression (Pa)	Gaz	Tension (V)	Puissance (W)	Temps (minutes)
Al	0.55	Argon	-400	1500	5
Cr	0.54		-402		
Ti	0.55		-354		

Tableau II-3. Conditions de nettoyage des cibles.

### II.3. Techniques de caractérisation

#### II.3.1. Machine à mesurer tridimensionnelle (MMTs)

La MMT est un équipement utilisé en métrologie pour le contrôle dimensionnel des pièces. Elle est constituée principalement de trois axes de mesure et d'un système de palpation doté d'une touche de contact sphérique fixée à l'extrémité du dernier axe. Le système de palpation établit une relation entre le contact physique de la touche du palpeur sur la surface à mesurer et la lecture des trois déplacements  $x$ ,  $y$  et  $z$  (Figure II-6-a).

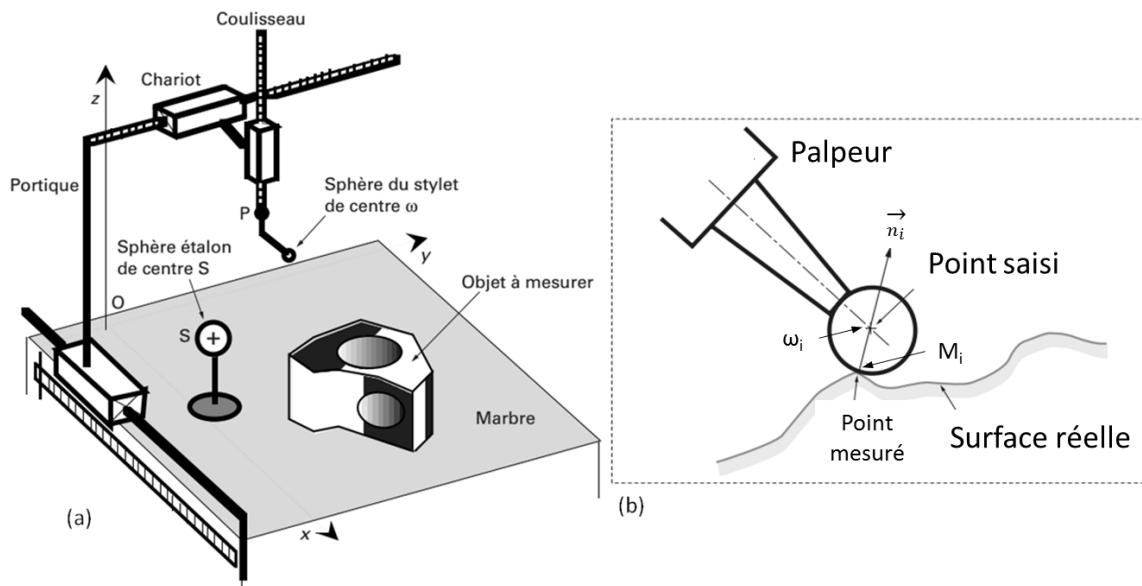


Figure II-6. a) Principe des MMTs, b) Point saisi, point mesuré [152].

Pour mesurer la forme de la surface d'une pièce positionnée sur le marbre de la MMT, la pointe du stylet, qui est une sphère de centre  $\omega_i$ , touche différents points  $M_i$  sur la surface à analyser (Figure II-6-b). Le système de contrôle de la machine saisit les coordonnées du centre  $\omega_i$ . En fonction de la normale  $n_i$  (qui doit être estimée) à la surface au point  $M_i$  et le rayon apparent  $r_j$  (calculé pour chaque orientation de palpeur et chaque stylet), on calcule les coordonnées du point mesuré  $M_i$  par la relation suivante [152] :

$$\overrightarrow{SM}_i = \overrightarrow{S\omega_i} - r_j \overrightarrow{n}_i \quad (\text{II-1})$$

Les coordonnées calculées sont soit utilisées directement pour travailler avec la surface mesurée, soit traitées par logiciel pour vérifier les caractéristiques des tolérances dimensionnelles et géométriques des pièces considérées.

La machine à mesurer tridimensionnelle GLOBAL Performance (Hexagon Metrology) du LaBoMaP a été utilisée pour mesurer la surface des cibles d'aluminium, de chrome et de titane afin de déterminer l'allure de leur piste d'usure. Ce fichier de points sera injecté dans SIMTRA, après quelques opérations pour transformer l'usure en probabilité d'émission de particules.

### II.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe de fonctionnement du MEB est basé sur l'interaction rayonnement/matière [153] [154]. L'échantillon à observer est placé sous vide ( $10^{-4}$  et  $10^{-5}$  Pa) sous un faisceau d'électrons qui le balaye. Sous l'impact des électrons, il émet en réponse plusieurs types de rayonnements correspondant à plusieurs phénomènes :

- Les électrons secondaires sont les électrons du faisceau incident qui ont une pénétration très faible. Ils sont transformés en signal électrique servant à moduler le faisceau d'un tube d'oscilloscope (ou de télévision) dont le balayage est synchrone avec le faisceau incident. L'image est retransmise point par point et ne devient complète qu'après une période de balayage. L'image obtenue est celle de la surface en relief de l'échantillon, jusqu'à des échelles très petites (grossissement possible jusqu'à  $10^{+5}$  fois).
- Les électrons rétrodiffusés sont les électrons du faisceau incident qui ressortent après un court parcours dans l'échantillon. Leur énergie est fonction de la densité atomique de l'échantillon : l'image reconstituée comme pour les électrons secondaires donne alors une idée de la répartition des masses atomiques dans l'échantillon.
- Les photons X sont des radiations caractéristiques émises par les atomes constituant l'échantillon. Les photons X présentent un spectre énergétique composé d'un spectre continu et d'un spectre de raies caractéristiques des éléments de l'échantillon placé sous le faisceau. L'épaisseur de la zone d'émission de photons X sous l'impact du faisceau est d'environ 1  $\mu\text{m}$ . Le système de détection, placé près de la zone d'impact, donne un signal proportionnel à l'énergie du photon X détecté. Ce signal, amplifié et digitalisé, est appliqué à l'entrée d'un analyseur multicanaux [155].

Dans cette étude, deux MEB ont été utilisés :

- Le MEB (Jeol JSM 5900 LV, 10kV, localisé au LaBoMaP de Cluny,) pour réaliser des observations micrographiques, mesurer l'épaisseur et déterminer l'angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$  de la microstructure de dépôts en observant des coupes transverses des couches déposées.
- Le MEB-FEG à haute résolution (Jeol JSM-6400F du laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB), université de Bourgogne à Dijon) pour compléter les observations de la microstructure de nos couches et les mesures de l'épaisseur.



Les résultats serviront à établir une relation entre l'angle d'incidence du flux et l'angle des colonnes des couches obtenues afin de les comparer aux résultats de la simulation.

### II.3.3. Microanalyse X

La qualification et la quantification de la composition chimique des couches étudiées sont effectuées grâce à l'EDS ou la WDS. Les deux techniques sont basées sur les interactions rayonnement/matière et sont couplées au MEB. Les détecteurs EDS et WDS permettent de faire des analyses chimiques de surface, qualitatives et quantitatives avec une pénétration d'environ quelques micromètres variant selon l'énergie du faisceau d'électrons incidents et le matériau étudié.

#### II.3.3.1. Spectroscopie Dispersive en Energie (EDS)

Le détecteur EDS est constitué d'une diode (monocristal de silicium dopé au lithium) qui reçoit l'intégralité du spectre de rayons X. Un analyseur multicanaux classe le nombre d'occurrences (information quantitative) de chaque niveau d'énergie reçu (information qualitative) et reconstitue le spectre d'émission de l'échantillon.

#### II.3.3.1. Spectroscopie Dispersive en longueur d'onde (WDS)

Dans un spectromètre WDS, les rayons X provenant de l'échantillon sont recueillis sur un cristal (ou un réseau) monochromateur. En fonction de l'angle entre le cristal et l'échantillon, un rayonnement sera diffracté. La connaissance de l'angle de diffraction permet de calculer la longueur d'onde de ce rayonnement.

L'EDS et la WDS ont été utilisées pour estimer le taux d'oxygène dans les dépôts.

### II.3.4. Spectrométrie de photoélectrons X (XPS)

Pour quantifier le taux d'oxygène en surface et en profondeur des films GLAD, l'analyse par XPS a été utilisée lors de ces travaux pour compléter les microanalyses EDS-WDS pour les films de chrome (configuration n°1).

La spectrométrie de photoélectrons X (XPS) est une technique utilisée pour faire des analyses quantitatives de la composition chimique d'une surface. Le principe des analyses par XPS consiste à irradier la surface d'un échantillon par des photons X d'énergie  $h\nu$  provoquant l'ionisation de ses atomes par effet photoélectrique. Lors de l'interaction des photons avec l'atome, une partie de leur énergie sert à rompre la liaison, c'est l'énergie de liaison ( $E_B$ ) ; le reste est transféré à l'électron sous forme d'énergie cinétique ( $E_C$ ). Propulsés dans la matière, ils parcourent une distance, qui dépend de cette énergie cinétique et du matériau (libre parcours inélastique moyen). Si leur énergie cinétique est suffisante, ils sont extraits du matériau et passent dans le vide. L'analyse de l'énergie cinétique des photoélectrons émis permet de déterminer leur énergie de liaison ( $E_B = h\nu - E_C$ ) (figure II-7), caractéristique des atomes émetteurs et de la nature des formes chimiques grâce au déplacement chimique. L'analyse XPS permet donc d'identifier les éléments présents en surface, leurs liaisons

chimiques mais aussi leurs concentrations et donc, la stœchiométrie et la composition chimique de surface de l'échantillon.

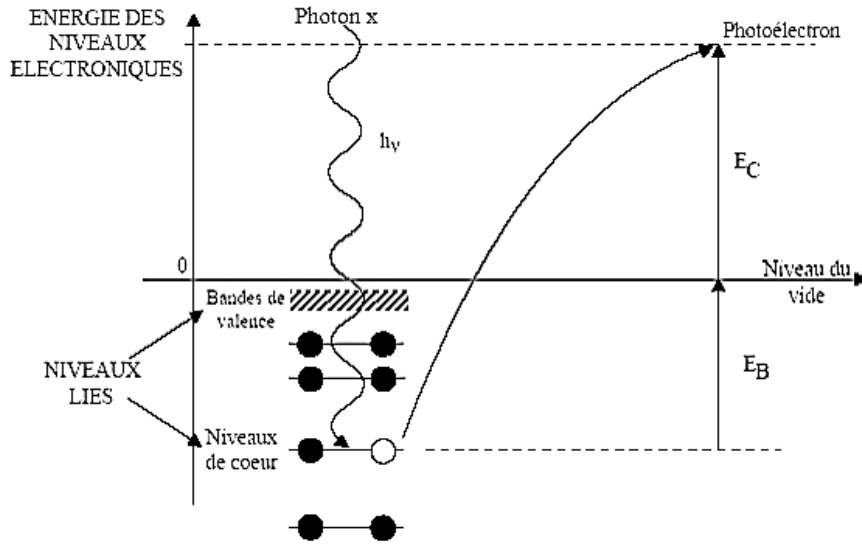


Figure II-7. Diagramme énergétique de l'émission photoélectronique [156].

Les analyses XPS ont été réalisées au centre de recherches en Physique de la Matière et du Rayonnement (université de Namur-Belgique) sur un spectromètre XPS K-Alpha. La source de rayons X est une anticathode en aluminium.

### II.3.5. Diffraction des rayons X (DRX)

Dans cette étude, la technique DRX a été utilisée pour la détection de phase des films oxydés.

Lorsqu'un rayonnement incident de longueur d'onde fixée rencontre un matériau cristallin, la périodicité des positions atomiques engendre des interférences alternativement constructives et destructives des ondes renvoyées par chacun des atomes (Figure II-8).

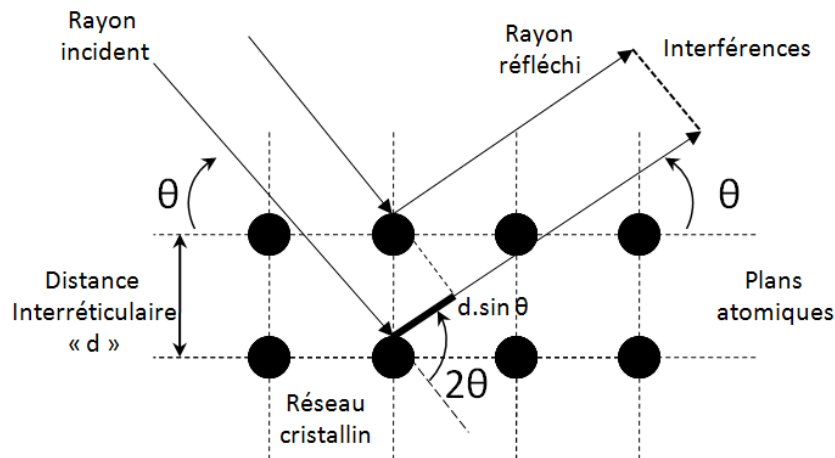


Figure II-8. Diffraction d'une onde incidente par une famille de plans atomiques d'un cristal.

Le résultat équivaut à des réflexions de l'onde incidente sur chacune des familles (h, k, l) de plans cristallins lorsque la condition exprimée par la loi de Bragg [157] est satisfaite :

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

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement incident,  $\theta$  l'angle d'incidence,  $d_{hkl}$  la distance des plans (h, k, l) et n, un nombre entier.

Pour chaque angle  $2\theta$ , une intensité est mesurée par le détecteur, ce qui donne un diagramme  $I = f(2\theta)$  appelé diffractogramme, que l'on dépouille par la suite pour déterminer les différentes phases en présence.

Les analyses ont été faites à l'aide d'un diffractomètre INEL à détecteur courbe fixe type CPS 120 équipé d'une anticathode fixe de cobalt à l'E.C.A.M (École Catholique d'Arts et Métiers) de Lyon. Le rayonnement X incident ( $5^\circ$  fixes par rapport au plan du substrat) a une longueur d'onde  $\lambda = 1,789 \text{ \AA}$ . Les conditions de travail sont  $U = 25 \text{ kV}$  et  $I = 25 \text{ mA}$ . Le temps de chaque essai est de 20 minutes. L'échantillon est placé sur le porte-échantillons en rotation autour de la normale du substrat. L'indexation des pics de diffraction se fait grâce à la base de données constituée des Fiches ICDD – PDF (International Center of Diffraction Data - Powder Diffraction File). Selon les matériaux déposés, les fichiers n° : 96-901-2004 pour l'aluminium et n° : 96-431-3218 pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , n° : 96-500-0221 pour le chrome et n° : 96-151-6111 pour  $\text{CrO}_3$ , n° : 96-900-8518 pour le titane et n° : 96-153-0152 pour  $\text{TiO}_2$  ont été utilisés.

### **II.3.6. Profilométrie optique**

Un profilomètre est un instrument utilisé pour mesurer la topographie d'une surface, notamment dans le but d'évaluer les paramètres de rugosité, la micro-géométrie et l'épaisseur des dépôts.

Nous avons utilisé un profilomètre optique par interférométrie en lumière blanche. La lumière passe à travers un séparateur de faisceau qui la dirige sur la surface de l'échantillon et sur un miroir de référence. Quand les deux surfaces réfléchissent la lumière, un motif d'interférence est formé. La surface de l'échantillon est balayée verticalement (du haut vers le bas) et le réseau de franges est enregistré dans chaque plan focal.

Le profilomètre optique utilisé au LaBoMaP est un Wyko NT-1100 de marque VEECO. La technique de recollement d'image, ou « stitching », est utilisée et permet de visualiser, sans contact, la surface complète des échantillons en trois dimensions avant et après dépôt sur des substrats de silicium. Les surfaces obtenues ont été utilisées pour déterminer les rayons de courbure de la surface résultante après la soustraction des deux images avant et après dépôt.

### **II.3.7. Détermination des contraintes résiduelles dans les couches minces**

Dans le cas des couches minces, l'origine des contraintes résiduelles est surtout liée au procédé d'élaboration et au mécanisme de croissance des revêtements. Le matériau déposé peut être soumis à des contraintes résiduelles de traction ou de compression ([figure II-9](#)).

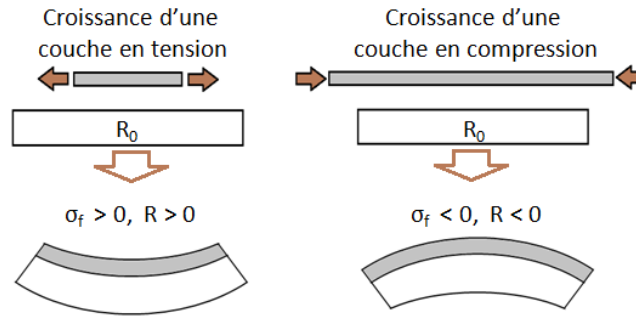


Figure II-9. Déformation du couple film/substrat en fonction du type de contrainte.

Ces contraintes sont parfois élevées et atteignent les limites de rupture du matériau. Dues à l'élaboration du dépôt lui-même, elles sont décomposées globalement en deux parties : la contrainte d'origine thermique ( $\sigma_{th}$ ) qui provient de la différence entre les coefficients de dilatation thermique du film et du substrat lors du refroidissement du film, et la contrainte intrinsèque ( $\sigma_{int}$ ) due au procédé d'élaboration des couches et qui apparaît durant la croissance. La contrainte intrinsèque résulte de la contrainte de croissance ( $\sigma_c$ ) et de la contrainte de changement de phase ( $\sigma_\phi$ ). Par conséquent on peut écrire la contrainte résiduelle sous la forme suivante (II-3) [158] [159] [160] :

$$\sigma = \sigma_{th} + \sigma_{int} = \sigma_{th} + \sigma_c + \sigma_\phi \quad (II-3)$$

D'après la théorie de l'élasticité et dans le cas d'une couche mince déposée sur un substrat d'épaisseur élevée ( $e_{couche} / e_{substrat} \ll 1$ ), le niveau de contraintes thermiques  $\sigma_{th}$  dans un matériau isotrope est donné par la formule de Kramer (II-4) [161] :

$$\sigma_{th} = \frac{E_f(\alpha_f - \alpha_s)(T_d - T_m)}{(1 - \nu_f)} \quad (II-4)$$

où  $E_f$  et  $\nu_f$  sont respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson du film,  $\alpha_s$  et  $\alpha_f$  sont respectivement les coefficients de dilatation thermique du substrat et du film,  $T_d$  et  $T_m$  sont respectivement la température de dépôt et la température de mesure.

Dans le cas où l'on considère que la contrainte est isotrope dans le plan du substrat, que le film ainsi produit est une portion de sphère de rayon  $R$ , que la composante  $\sigma_z$  du tenseur de contrainte est négligeable et que l'épaisseur du film est faible devant l'épaisseur du substrat et les dimensions latérales alors la contrainte globale selon la formule de Stoney [162] s'exprime par la relation suivante (II-5) :

$$\sigma_{Rés} = \pm \frac{E_s}{6(1 - \nu_s)} \times \frac{e_s^2}{e_f} \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (II-5)$$

où :

$E_s$  : Module d'Young du substrat (GPa).

$\nu_s$  : Coefficient de Poisson du substrat.

$e_s$  : Épaisseur du substrat (m).

$e_f$  : Épaisseur du film (m).

$R_0$  : Rayon de courbure avant dépôt (m).

$R$  : Rayon de courbure après dépôt (m).

Le **tableau II-4** donne le module d'Young et le coefficient de Poisson du silicium.

Matériau	Etat	Module d'Young (GPa)	Coefficient de Poisson
Si	Massif	168	0.28

**Tableau II-4.** Module d'Young, coefficient de Poisson et coefficient de dilatation thermique du silicium [163].

Dans le cas où le substrat est en silicium, le module  $\frac{E_{Si}}{(1-\nu_{Si})}$  est alors calculé dans la direction cristallographie  $\langle 100 \rangle$ , et vaut entre 180.2 et 180.5 GPa selon Blech [164] et Nielsen [165].

Afin de minimiser les erreurs de mesure du rayon et d'évaluer la précision de la valeur de contrainte calculée une méthode développée au LaBoMaP a été utilisée. Plutôt que de travailler avec les rayons  $R$  et  $R_0$  mesurés indépendamment, des opérations algébriques ont été effectuées sur les images des surfaces complètes des substrats avant et après dépôt avec le logiciel Gwyddion [166]. En soustrayant l'image initiale à l'image finale on obtient l'image de la surface déformée depuis un substrat parfaitement plan. De cette déformée sont extraits les rayons  $R_1$  et  $R_2$  correspondant aux directions principales de courbure (orthogonales).

Le rayon de courbure moyen ( $R_{C_{moy}}$ ) est égal à l'inverse de la courbure moyenne ( $C_{moy}$ ) selon la formule (II-6).

$$R_{C_{moy}} = \frac{1}{C_{moy}} = \frac{1}{\frac{C_1 + C_2}{2}} = \frac{1}{\frac{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}}{2}} = 2 \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \quad (II-6)$$

De fait,  $R_{C_{moy}}$  est le rayon de courbure de la surface déformée par rapport à un substrat plan ( $R_0$  est infini). Dans l'équation II-6, la contribution des rayons de courbure devient (II-7) :

$$\left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) = \left( \frac{1}{R_{C_{moy}}} \right) \quad (II-7)$$

$R_1$  et  $R_2$  sont utilisés dans la formule de Stoney avec les valeurs minimales et maximales estimées de l'épaisseur des films. 3 valeurs de contraintes sont obtenues :

- $\sigma_{max} = f(h_{min}, R_{min})$
- $\sigma_{eq} = f(h, R_{C_{moy}})$
- $\sigma_{min} = f(h_{max}, R_{max})$

Nous l'avons utilisée pour calculer les contraintes résiduelles dans les dépôts de titane, de chrome, d'aluminium et de leurs oxydes selon la configuration n°2.

On notera que les films GLAD n'étant ni constants en épaisseur, ni isotropes en microstructure, la formule de Stoney n'est pas en toute rigueur applicable. Les valeurs calculées ne seront donc pas réellement les valeurs de contraintes présentes dans les films mais permettront d'avoir une bonne image de leur variation en fonction de la position (Configuration n°1) ou des angles des substrats (configuration n°2).

## II.4. Synthèse

Le tableau II-5 regroupe les différentes techniques d'élaboration et de caractérisation utilisées lors de cette étude pour réaliser les dépôts et déterminer leurs différentes propriétés.

Techniques	Elaboration/Propriétés	Lieux
Kenosistec-KS40V-113K12	Dépôts Ti, Cr, Al, Ti+O <sub>2</sub> , Cr+O <sub>2</sub> , Al+O <sub>2</sub> ,	LaBoMaP
Machine à mesurer tridimensionnelle	Erosion de la cible	LaBoMaP
MEB-FEG	Morphologie des couches, épaisseurs des couches	ICB
MEB	Morphologie des couches, épaisseurs des couches	LaBoMaP
EDS, WDS	Composition des couches et contamination	LaBoMaP
XPS	Composition des couches et contamination	LARN du PMR -Université de Namur-Belgique)
DRX	Phases cristallines	E.C.A.M. Lyon
Profilométrie optique	Contraintes résiduelles	LaBoMaP



### **III. Logiciels de simulation SRIM, SIMTRA et Simul3D**





## III. Logiciels de simulation SRIM, SIMTRA et Simul3D

### III.1. Introduction

Ce chapitre s'attache à décrire la méthodologie numérique utilisée dans cette étude. Le logiciel SRIM et son mode de fonctionnement seront présentés plus en détail que dans le chapitre 1. Le paramétrage du programme ainsi que l'analyse des données seront explicités. Les résultats de pulvérisation des trois matériaux, uniques pour la suite de l'étude seront discutés. Ensuite, le logiciel SIMTRA sera détaillé. Nous commencerons par le mode de fonctionnement puis nous étudierons les paramètres d'entrée et de sortie. La détection de particules par une surface dans SIMTRA sera discutée. Ce chapitre se terminera par une description du logiciel Simul3D et les paramètres d'entrée utilisés pour la suite de cette étude seront présentés.

### III.2. Méthodologie numérique

Ainsi qu'il a été montré dans le chapitre 1, les outils de simulation numérique permettent d'avoir accès à des informations que des mesures ou un modèle simple n'expliquent pas. Le travail de simulation du procédé de pulvérisation cathodique s'est donc appuyé sur les trois grandes étapes :

- 1- La création de vapeur métallique lors du bombardement ionique par un gaz non réactif (par exemple l'argon),
- 2- Le transport des espèces pulvérisées depuis la cible jusqu'à la surface du substrat dans une atmosphère résiduelle ou réactive,
- 3- La croissance du dépôt sur le substrat.

Pour chaque étape, nous avons utilisé les logiciels suivants (figure III-1) :

- 1- SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) est un logiciel libre simulant l'éjection de matière de la cible suite à l'impact avec un ion,
- 2- SIMTRA (Simulation of Metal TRANsport) est un logiciel libre simulant le transport des atomes de la cible jusqu'au substrat,
- 3- Simul3D est un logiciel laboratoire non diffusé qui permet de simuler en trois dimensions la croissance des dépôts.

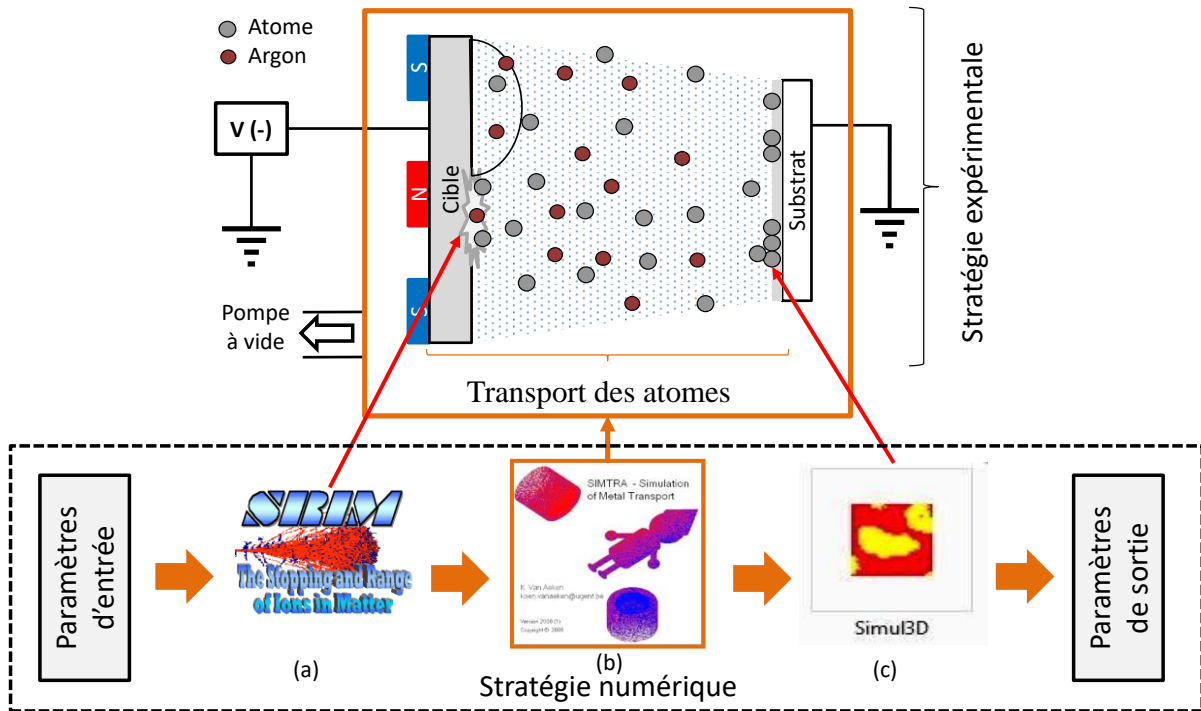


Figure III-1. Stratégie numérique. a) SRIM pour simuler l'éjection de matière de la cible sous bombardement ionique (~ 4h), b) SIMTRA simule le transport des atomes de la cible jusqu'au substrat (~ ¼ h), c) Simul3D simule la croissance du dépôt sur le substrat (~5 min).

La simulation du procédé de dépôt complet est un travail en cascade avec les trois logiciels : SRIM, SIMTRA et Simul3D. Les sorties du logiciel SRIM sont une partie des entrées du logiciel SIMTRA et les sorties de ce dernier sont une partie des entrées du logiciel Simul3D. Le traitement des résultats de la simulation SIMTRA est indispensable pour comprendre l'influence de la direction préférentielle et de l'énergie des particules pulvérisées sur la croissance des couches minces. Les résultats de la simulation Simul3D seront comparés aux résultats expérimentaux (microstructure, angle d'inclinaison des colonnes, etc.). Dans ce qui suit, nous présentons les trois logiciels SRIM, SIMTRA et Simul3D.

### III.3. SRIM<sup>1</sup>

#### III.3.1. Introduction

SRIM [18] [74] [75], Stopping and Range of Ions in Matter, est une collection de logiciels informatiques qui simulent l'interaction des ions incidents avec la matière. Toutes les collisions ion/atome sont traitées par la mécanique quantique. L'arrêt et la distribution des ions dans le solide peuvent être calculés, en principe, dans la gamme d'énergie 10 eV – 2 GeV/uma. Les programmes ont été développés par James F. Ziegler et Jochen P. Biersack dans les années 80. Depuis son introduction en 1985, des améliorations et des corrections importantes sont faites tous les six ans sur la base de nouvelles données expérimentales. Actuellement, plus de 700 citations scientifiques sont faites en relation avec SRIM chaque

<sup>1</sup> SRIM est disponible gratuitement sur le site suivant : <http://www.srim.org/>

année. Le programme permet un calcul rapide de l'implantation et de la pulvérisation. Les informations accessibles sont le profil d'implantation de l'ion incident, le rendement de pulvérisation des différentes espèces chimiques et l'échange d'énergie par choc nucléaire et par diffusion inélastique.

### III.3.2. Principe de fonctionnement

Les simulations sont réalisées par la méthode de Monte Carlo dans les limites des cascades binaires dans une cible amorphe [168].

Les utilisateurs peuvent définir les paramètres initiaux de la cible (matériau, composition, densité) et des ions primaires (nature, énergie et angle d'incidence). Le choix du nombre de particules incidentes permet de définir la qualité statistique de la simulation. Comme pour toute simulation, l'augmentation de cette dernière a pour conséquence l'augmentation du temps de calcul.

Les collisions sont toutes traitées comme des systèmes à deux corps (approximation dite BCA : Binary Collision Approximation); c'est-à-dire que les différents chocs ne sont pas corrélés entre eux. Après un choc, les atomes peuvent subir d'autres collisions. Ce modèle suppose implicitement qu'aucune énergie n'est donnée aux électrons, et plus généralement il ignore toutes les diffusions inélastiques.

Le calcul SRIM repose sur plusieurs hypothèses simplificatrices. Tout d'abord, le matériau est considéré comme amorphe, même si la distance moyenne entre les atomes correspond à la distance interatomique du matériau cristallin. SRIM est donc incapable de prendre en compte un quelconque effet de canalisation, ce qui réduit de deux ordres de grandeur la probabilité d'avoir des chocs atomiques. De plus, les atomes sont considérés comme immobiles (le matériau est à 0 K) ce qui met de côté les phénomènes de recombinaison entre, par exemple, un atome déplacé et une lacune. Le taux calculé doit donc être vu comme une borne supérieure de l'endommagement possible causé par le faisceau d'analyse. Cependant les études basées sur des calculs SRIM ont montré de bonnes corrélations entre les rendements de pulvérisation calculés et ceux mesurés ainsi que la distribution angulaire des atomes pulvérisés. Généralement, il est performant quand il s'agit d'étudier l'influence relative d'une quantité expérimentale sur le système.

Dans le cas de notre étude, nous avons utilisé le logiciel TRIM (TRansport des Ions dans la Matière), c'est le programme le plus complet inclus dans la version SRIM-2008. TRIM accepte des cibles complexes en matériaux composites avec jusqu'à huit couches toutes de différents matériaux. Il va calculer à la fois la distribution 3D finale des ions ainsi que tous les phénomènes cinétiques associés à la perte d'énergie de l'ion : endommagement de la cible, la pulvérisation, l'ionisation et la production de phonons.

### III.3.3. Entrées et sorties de SRIM

La figure III-2 montre l'interface du logiciel SRIM version 2008 avec les différentes options possibles et les différents paramètres à introduire pour le calcul.

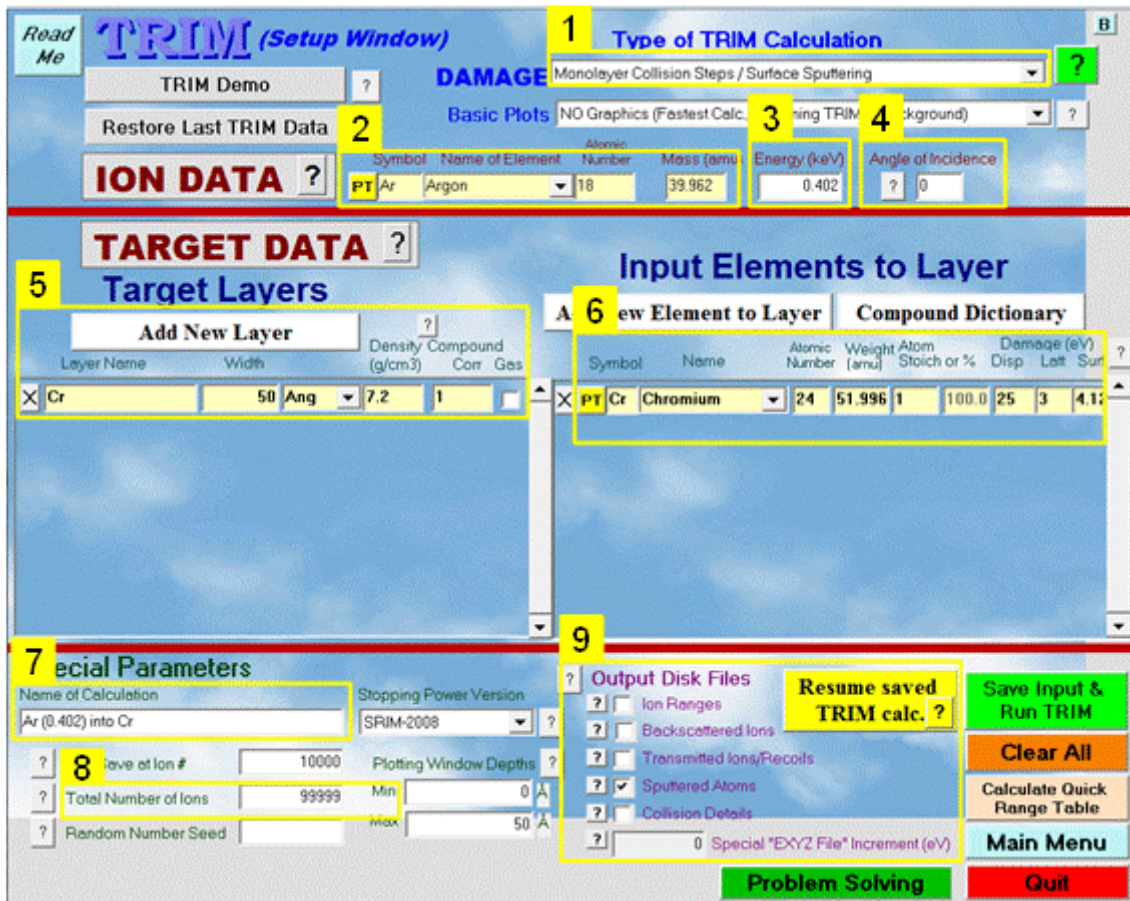


Figure III-2. Interface du logiciel SRIM-2008.

L'interface du logiciel TRIM possède plusieurs options. Les options de 1 à 9 permettent de choisir les paramètres d'entrée et de sortie regroupés dans le tableau III-1 (version TRIM (SRIM-2008) pour chaque option).

Option	Paramètres	
1	Entrées	Elle permet de choisir les phénomènes à étudier parmi : <ul style="list-style-type: none"> <li>- l'endommagement de la cible et la distribution des ions,</li> <li>- l'implantation ionique,</li> <li>- la pulvérisation,</li> <li>- l'énergie spécifique/angle/profondeur des ions,</li> <li>- ...</li> </ul>
2		Les données d'ions incidents : nom, symbole, nombre atomique, masse atomique
3		Energie des ions en keV
4		L'angle d'incidence des ions entre 0 et 90°
5		La nature du matériau soumis au bombardement ionique
6		Le nom, le nombre atomique, la stœchiométrie du matériau bombardé et l'énergie de liaison des atomes
7		Nom de la simulation : gaz (énergie en keV) - cible.
8		Le nombre d'ions injectés (le nombre maximum peut atteindre $10^{+7}$ et la valeur par défaut est fixée à 716 381 ions)
9	Sorties	<p><i>Range.txt</i> : tableau de la répartition finale des ions et des atomes cibles de recul.</p> <p><i>Backscat.txt</i> : cinétique de tous les ions rétrodiffusés (énergie, emplacement et trajectoire).</p> <p><i>Transmit.txt</i> : cinétique de tous les ions transmis (énergie, localisation et trajectoire).</p> <p><i>Sputter.txt</i> : cinétique de tous les atomes de la cible par pulvérisation cathodique de la cible.</p> <p><i>Collision.txt</i> : tableau de toutes les collisions atomiques ions/cibles qui conduisent à endommager la cible.</p>

Tableau III-1. Paramètres d'entrée et de sortie de TRIM.

Lors de cette étude, l'option 'Monolayer collision steps / surface sputtering ' a été choisie puisqu'elle permet d'étudier les phénomènes de pulvérisation cathodique. Pour chaque simulation, les paramètres d'entrée et de sortie selon la nature de la cible ont été résumés dans le [tableau III-2](#).

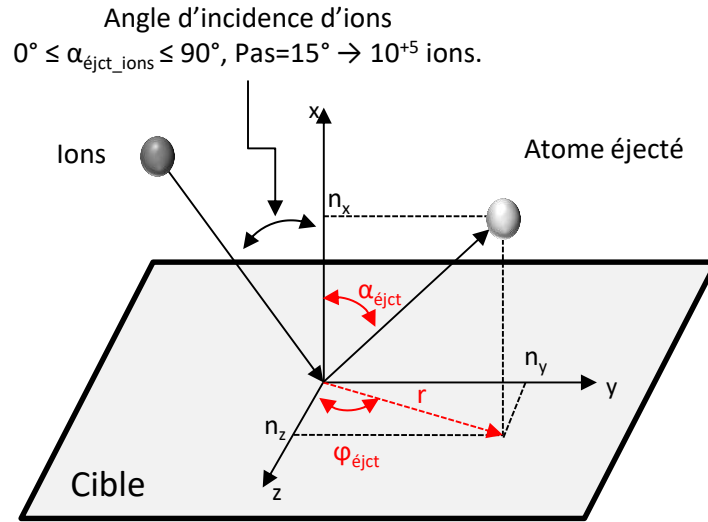
		Cibles de pulvérisation		
		Aluminium/oxyde	Titane/oxyde	Chrome/oxyde
Option		Monolayer collision steps / surface sputtering		
Entrée	Nature des ions (gaz)	Ar <sup>+</sup> (argon)		
	Energie des ions (keV)	0.464 / 0.231	0.363 / 0.420	0.402 / 0.404
	Angle d'incidence	0, 15, 30, 45, 60, 75 et 90°		
	Nombre d'ions pour chaque angle d'incidence	10 <sup>+5</sup>		
	Nombre total d'ions	7 x 10 <sup>+5</sup>		
Sortie	Fichier de sortie	Sputter.txt		

**Tableau III-2.** Paramètres d'entrée et de sortie de chaque simulation avec SRIM.

L'énergie des ions d'argon entrée dans le tableau correspond à la tension de décharge résultant de la puissance appliquée sur la cible sachant que cette puissance est identique pour les trois matériaux ( $P = 1500 \text{ W}$ ). Pour chaque simulation, le nombre d'ions a été fixé à  $7 \times 10^{+5}$  ions pour avoir une très bonne qualité statistique. L'angle d'incidence des ions ( $\alpha_{\text{éjct\_ions}}$ ) a été varié de 0 à 90° par pas de 15° pour  $10^{+5}$  ions afin d'avoir une distribution angulaire et énergétique des atomes éjectés correspondant à toutes les incidences possibles d'ions sur la surface de la cible. A la fin de la simulation, un fichier nommé « sputter.txt » sera enregistré automatiquement dans un dossier SRIM Outputs. Le fichier « sputter.txt » contient les informations suivantes :

- Les données d'entrée : date, durée de la simulation, données de gaz (nature, énergie et nombre d'ions, angle d'incidence des ions, etc.),
- Les données de la cible : nature, nombre et masse atomique, etc.,
- Le taux de pulvérisation de la cible,
- Les propriétés des atomes pulvérisés : le nombre d'atomes éjectés, l'énergie de chaque atome, la position initiale, les coordonnées d'un vecteur unitaire de la trajectoire de chaque atome éjecté ( $n_x$ ,  $n_y$  et  $n_z$ ).

Pour étudier le flux des particules pulvérisées, la distribution angulaire et la distribution d'énergie du flux des particules pulvérisées seront nécessaires pour cette étude. Pour cela, deux angles sont défini à partir des coordonnées du vecteur unitaire d'éjection de l'atome pulvérisé : l'angle d'incidence  $\alpha_{\text{éjct}}$  et l'angle azimuthal  $\varphi_{\text{éjct}}$  dans le système de coordonnées sphériques ( $r$ ,  $\alpha_{\text{éjct}}$ ,  $\varphi_{\text{éjct}}$ ) (figure III-3).



**Figure III-3.** Angle d'incidence  $\alpha_{\text{éjct}}$  et angle azimuthal  $\phi_{\text{éjct}}$  des atomes pulvérisés.

Les deux angles  $\alpha_{\text{éjct}}$  et  $\phi_{\text{éjct}}$  sont déterminés pour chaque atome pulvérisé respectivement selon les relations suivantes :

$$\alpha_{\text{éjct}}(\text{rad}) = \arctan \left( \frac{\sqrt{n_y^2 + n_z^2}}{n_x} \right) \quad (\text{III-1})$$

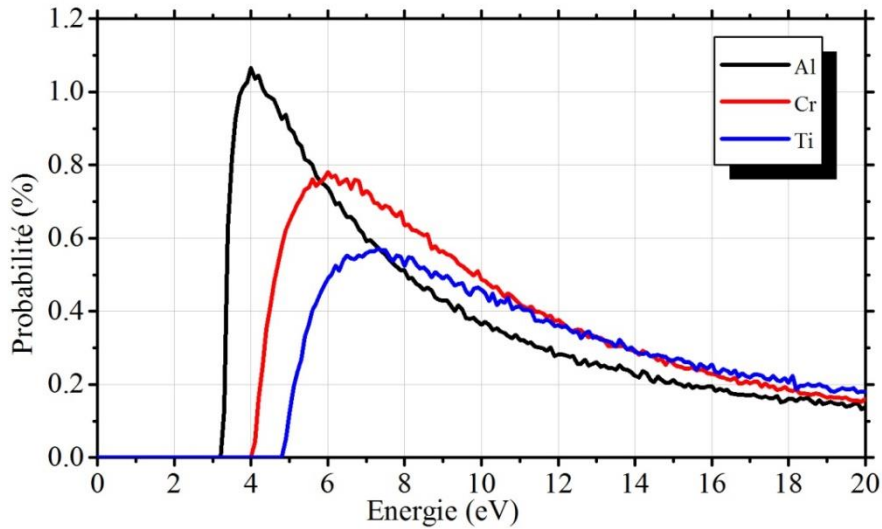
$$\phi_{\text{éjct}}(\text{rad}) = \arccos \left( \frac{n_z}{\sqrt{n_y^2 + n_z^2}} \right) \quad (\text{III-2})$$

L'angle d'incidence  $\alpha_{\text{éjct}}$  prend des valeurs entre 0 et 90° par rapport à la normale de la cible et l'angle azimuthal  $\phi_{\text{éjct}}$  prend des valeurs entre (-180) et (+180°) dans le plan y0z autour de l'axe x (le zéro étant l'axe z).

#### III.3.4. Distributions en énergie des atomes pulvérisés

La figure III-4 présente les distributions en énergie calculées pour les trois matériaux : l'aluminium, le chrome et le titane. Les distributions correspondent à la quantité d'atomes pulvérisés dans une plage de valeurs d'énergie donnée normalisée au nombre total des atomes pulvérisés.





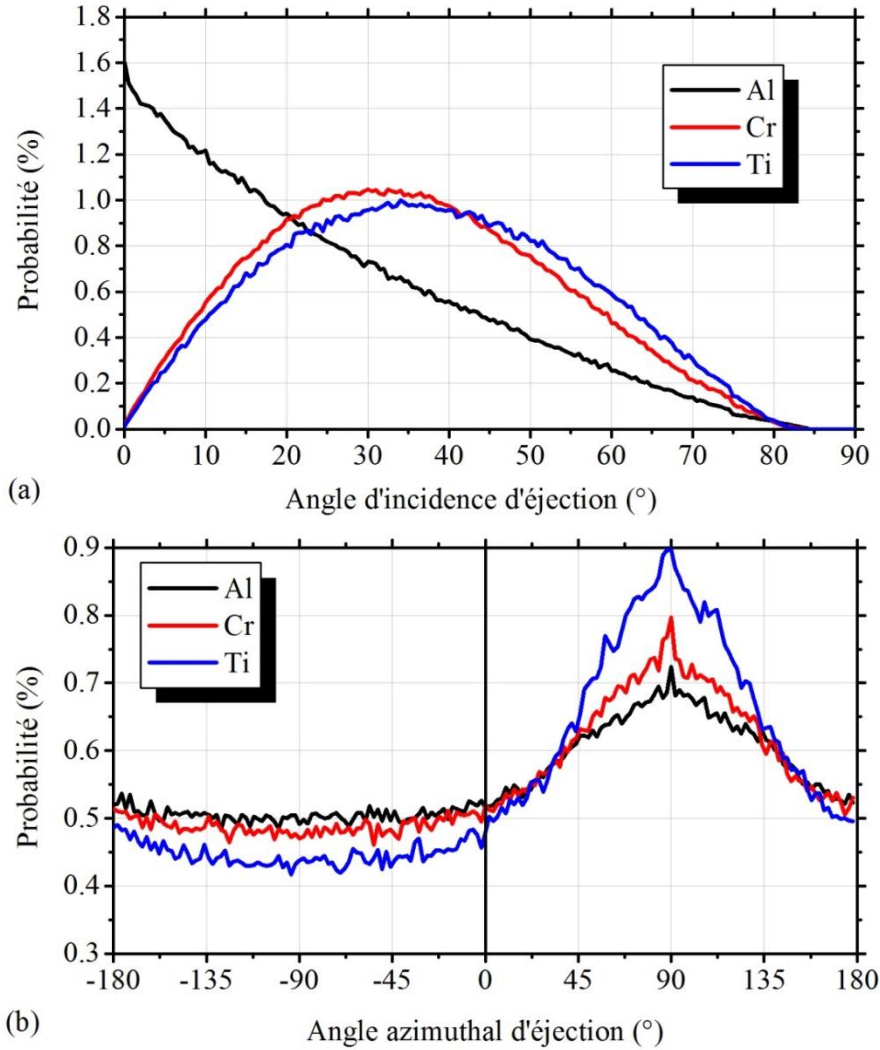
**Figure III-4.** Distributions en énergie normalisée des atomes pulvérisés d'Al, de Cr et de Ti sous bombardement d'ions argon, obtenues pour  $7 \times 10^5$  ions incidents.

La courbe de la distribution en énergie se caractérise par une valeur de l'énergie minimale des atomes pulvérisés transmise par les ions (énergie de sublimation [169]). Elle est de 3.36, 4.12 et 4.90 eV respectivement pour l'aluminium, le chrome et le titane. L'énergie moyenne acquise par atomes pulvérisés d'aluminium, de chrome et de titane est de 23.40, 30.07 et 37.81 eV. C'est-à-dire que les atomes éjectés de titane et de chrome sont plus énergétiques que les atomes d'aluminium à cause de leur masse (seuil de pulvérisation : 13 eV pour Al, 20 eV pour le Cr et le Ti [170]). L'énergie à la probabilité maximale est de 4 eV dans le cas de l'aluminium, de 6 eV pour le chrome, de 7.5 eV pour le titane. La valeur la plus probable de l'énergie des atomes pulvérisés dépend essentiellement de l'énergie de liaison de l'élément considéré ainsi que de l'énergie des ions incidents sans oublier l'angle de collision. La perte de cette énergie initiale durant le transport des atomes de la cible au substrat sera étudiée avec le logiciel SIMTRA dans la quatrième partie de ce chapitre.

Le taux de pulvérisation calculé par SRIM de l'aluminium, du chrome et du titane est de 1.08, 1.36 et 0.56 atomes/ions respectivement. Ces valeurs nous permettent de prédire approximativement le rapport de l'épaisseur finale des dépôts entre les trois matériaux dans des conditions d'élaboration identiques (en termes de puissance et pression de travail).

### III.3.5. Distributions angulaires des atomes pulvérisés

La figure III-5 présente les distributions angulaires des angles d'incidence  $\alpha_{\text{éject}}$  et azimuthal  $\varphi_{\text{éject}}$  pour les trois matériaux (Al, Cr et Ti). Les distributions correspondent à la quantité d'atomes pulvérisés dans une plage de valeurs d'angle données normalisée au nombre total d'atomes pulvérisés.



**Figure III-5.** Distribution angulaire normalisée en fonction (a) de l'angle d'incidence  $\alpha_{\text{éject}}$  et (b) de l'angle azimuthal  $\varphi_{\text{éject}}$  des atomes d'Al, Cr et Ti sous bombardement d'ions argon, obtenue pour  $7 \times 10^5$  ions incidents.

On constate que le pic de la distribution de l'angle probable d'incidence des atomes pulvérisés d'aluminium vaut  $0^\circ$  ce qui correspond à la direction de la normale de la cible. Cette probabilité diminue quasi linéairement avec l'augmentation de l'angle d'incidence. Pour le chrome et le titane, la distribution de l'angle d'incidence est sous forme de cloche avec une probabilité maximale à  $32.5^\circ$  et  $34^\circ$  respectivement. La distribution azimuthale présente un angle préférentiel égal à  $90^\circ$  pour les trois matériaux. Cette valeur est la conséquence de la variation de l'angle d'incidence des ions dans le calcul TRIM (qui se fait dans un plan unique  $x0y$ ) et de la position du zéro dans notre calcul de l'angle azimuthal (axe  $z$ ). La probabilité est la plus élevée dans le cas du titane et la plus faible dans le cas de l'aluminium. L'analyse commune de ces deux distributions permet de dire que contrairement au chrome et au titane, l'aluminium est peu sensible à la manière dont les ions percutent sa surface : quel que soit l'angle d'incidence des ions, les atomes sont pulvérisés presque perpendiculairement à la surface dans quasiment toutes les directions du plan.

Le programme SRIM a été utilisé pour simuler la création de vapeur métallique lors du bombardement ionique par un gaz non réactif (argon). Il nous a permis de calculer des paramètres essentiels de la pulvérisation des différentes cibles (taux de pulvérisation, angle incident  $\alpha_{\text{éject}}$ , angle azimutal  $\varphi_{\text{éject}}$ , distribution en énergie) pour une meilleure compréhension de l'origine des atomes éjectés et leurs destinations. Les fichiers « sputter.txt » correspondant à chaque matériau (Al, Cr et Ti), seront utilisés dans le logiciel SIMTRA dans le but d'étudier le transport de ces atomes de la cible jusqu'au substrat.

## III.4. SIMTRA <sup>2</sup>

### III.4.1. Introduction

SIMTRA, (SIMulation of Metal TRANsport), est un code de calculs développé par Van Aecken *et al.* en 2008 [82]. Il permet de calculer toutes les caractéristiques du flux d'atomes arrivant sur le substrat : atomes pulvérisés et rétrodiffusés. Ce code basé sur une simulation de type Monte Carlo de collisions atomiques simule le transport des espèces dans la phase gazeuse, en prenant en compte la géométrie de la chambre. Les distributions angulaires et en énergie du flux émis par la cible (atomes pulvérisés quittant la surface de la cible) sont calculées à partir du code SRIM. SIMTRA calcule le flux des atomes arrivant sur le substrat, leur énergie, la direction et le nombre de collisions survenues.

### III.4.2. Principe de fonctionnement

SIMTRA est basé sur quelques hypothèses concernant le transport des particules pulvérisées dans le gaz et qui sont les suivantes :

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

Compte tenu de ces hypothèses, le mouvement d'un atome pulvérisé à travers le gaz consiste en une séquence de trajectoires rectilignes, qui se termine par une collision binaire et élastique avec un atome de gaz, jusqu'à ce que le dépôt se forme sur une surface. La collision élastique entre un atome pulvérisé (s) et un atome de gaz (g) avec des vitesses connues est décrite dans le cadre de la théorie de la diffusion en considérant un potentiel d'interaction à symétrie sphérique  $V(r)$ , potentiel de Coulomb écranté. Plusieurs options sont proposées dans le

---

<sup>2</sup> SIMTRA est disponible gratuitement sur le site suivant: [www.draft.ugent.be](http://www.draft.ugent.be)

programme concernant le choix du potentiel : Molière [171], Krypton-Carbon (Kr-C) [172] ou Ziegler-Biersack-Littmark (ZBL) [167].

Durant cette étude, nous avons utilisé trois versions du logiciel SIMTRA. Le **tableau III-3** présente les améliorations et les modifications qui ont été faites sur le programme SIMTRA tout au long de ce travail de thèse.

	Versions de SIMTRA		
	2008 (1)	Version v2.1.1.Beta	Version v2.1.1.rc
Année de sortie	Juin 2008	Octobre 2015	Février 2016
Chambre de pulvérisation	Parallélépipède rectangle et cylindrique	Parallélépipède et cylindrique	Parallélépipède et cylindrique
Géométrie de la cible	Plane circulaire, cylindrique	Plane rectangulaire et circulaire, cylindrique	Plane rectangulaire et circulaire, cylindrique
Géométrie du détecteur	Forme définie (type microbalance à quartz)	Toute surface	Toute surface
Visualisation en 3D	Non	Oui	Oui
Les données de sortie	Ficher deposition.txt	Ficher Object_surfaceNr_ParticleData.txt	Ficher ParticleData.txt
Nombre aléatoire (x)	Constant	constant	variable

**Tableau III-3.** Comparaison entre les différentes versions de SIMTRA qui ont été utilisées dans le cadre de mes travaux de thèse.

Un des apports majeur de la version 2.1.1.Beta par rapport à la version 2008(1), est l'introduction des cibles rectangulaires indispensable à la pertinence de notre travail. Dans un premier temps les simulations ont été réalisées avec une approximation des cibles rectangulaires par une combinaison de cibles circulaires. Ces résultats (non présentés) ont perdu tout intérêt avec la prise en compte de la bonne géométrie des cibles. Un autre apport est la visualisation en 3D de la chambre et des substrats. Dans le cas d'une enceinte industrielle de grand volume et avec des substrats complexes cette évolution d'ergonomie est importante. La version v2.1.1.rc corrige certains manques du fichier de sortie et d'autres problèmes mineurs (par exemple la limite de particules dans une simulation). Dans la version 2008(1), le fichier de sortie « deposition.txt » donne pour chaque atome les coordonnées du vecteur unitaire de trajectoire ( $n_x$ ,  $n_y$  et  $n_z$ ), l'énergie (E (eV)) et sa position sur le substrat. Dans la dernière version, le fichier de sortie donne pour chaque atome sa position initiale sur la cible, sa position sur le substrat (référentiel local et global), les coordonnées du vecteur de trajectoire (référentiel local et global), l'énergie (E (eV)), le cosinus de l'angle d'incidence (Ksi), le nombre de collisions (Coll), le libre parcours moyen parcouru (path (m)) et le temps

moyen de transport (flight time (s)). Dans ce qui suit, seuls les résultats obtenus avec la version v2.1.1.rc de SIMTRA seront présentés.

### III.4.3. Entrées et sorties de SIMTRA

La [figure III-6](#) montre l'interface du logiciel SIMTRA version v2.1.1.rc avec les différentes options possibles et les différents paramètres à introduire pour le calcul.

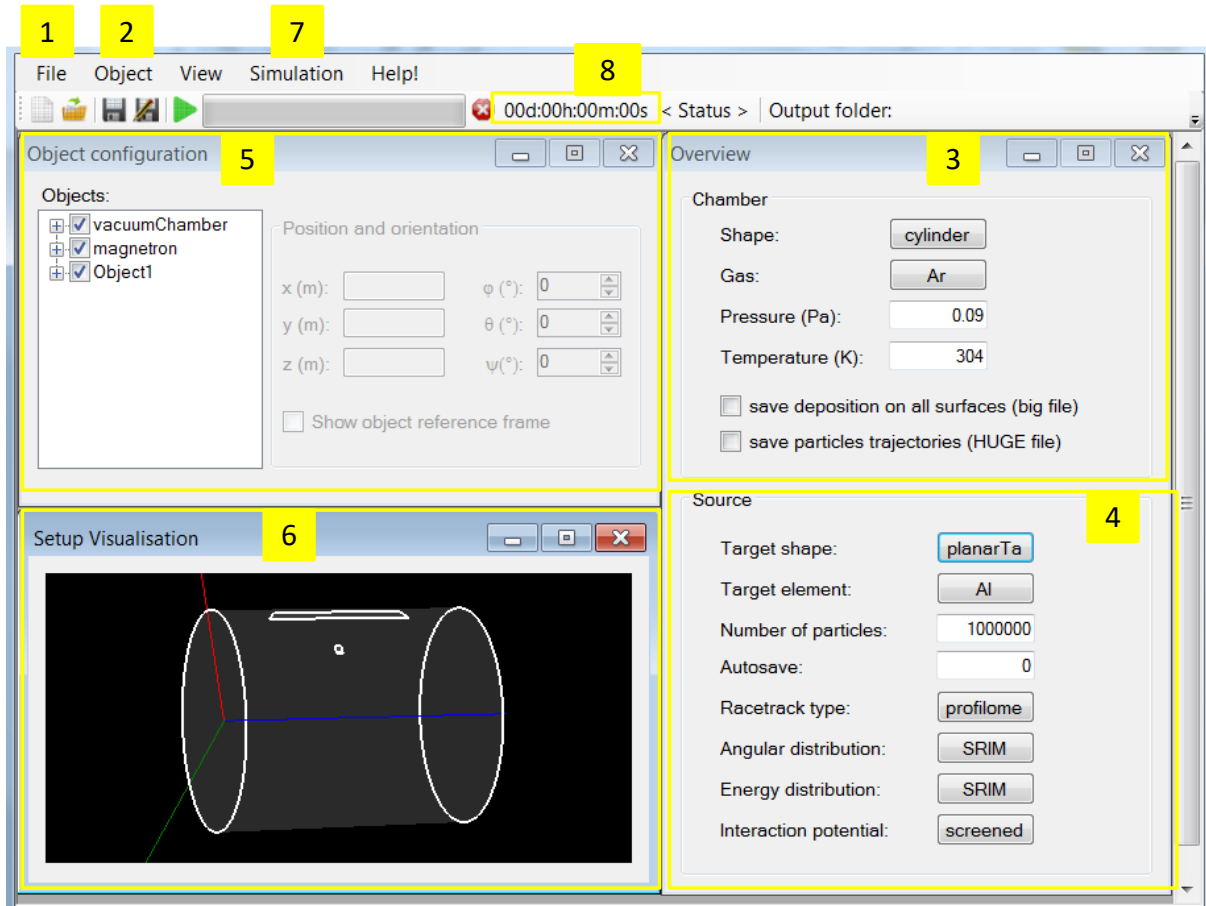


Figure III-6. Interface du logiciel SIMTRA version v2.1.1.rc.

L'interface de SIMTRA possède plusieurs onglets. « file (1) » permet de créer, ouvrir les fichiers de type « .sin » et d'enregistrer les données. L'option « Object (2) » permet de créer la chambre de pulvérisation (cylindrique ou parallélépipède), la cible et les substrats, et d'introduire les paramètres d'entrée (les dimensions, la pression et la température de travail, le nombre de particules, le matériau, etc.). Les fenêtres 3, 4 et 5 récapitulent les paramètres d'entrée. La fenêtre 6 permet de visualiser la chambre en 3D. L'onglet simulation (7) permet de lancer une simulation simple ou multiple. En 8 est affiché le temps de la simulation.

#### III.4.3.1. L'enceinte de dépôts

L'enceinte de dépôts a été simulée sous forme d'un cylindre avec les mêmes dimensions que celles de l'enceinte du système de dépôts KENOSISTEC-KS40V. Les données d'entrée de la chambre sont représentées dans le [tableau III-4](#).

Chambre KENOSISTEC	Hauteur (m)	Diamètre (m)	Volume (L)
Dimension	0.79	0.73	340

**Tableau III-4.** Paramètres d'entrée pour simuler l'enceinte de dépôts KENOSISTEC.

L'enceinte de dépôts KENOSISTEC a été simulée en deux configurations (figure III-7) : configuration simple et une autre complexe.

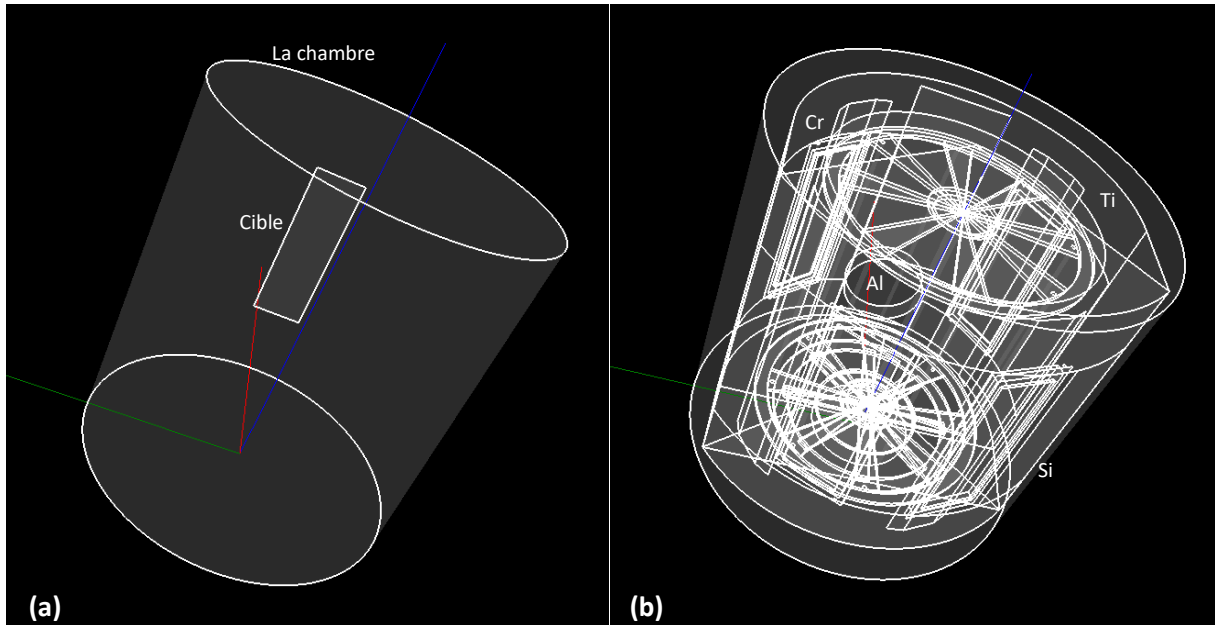
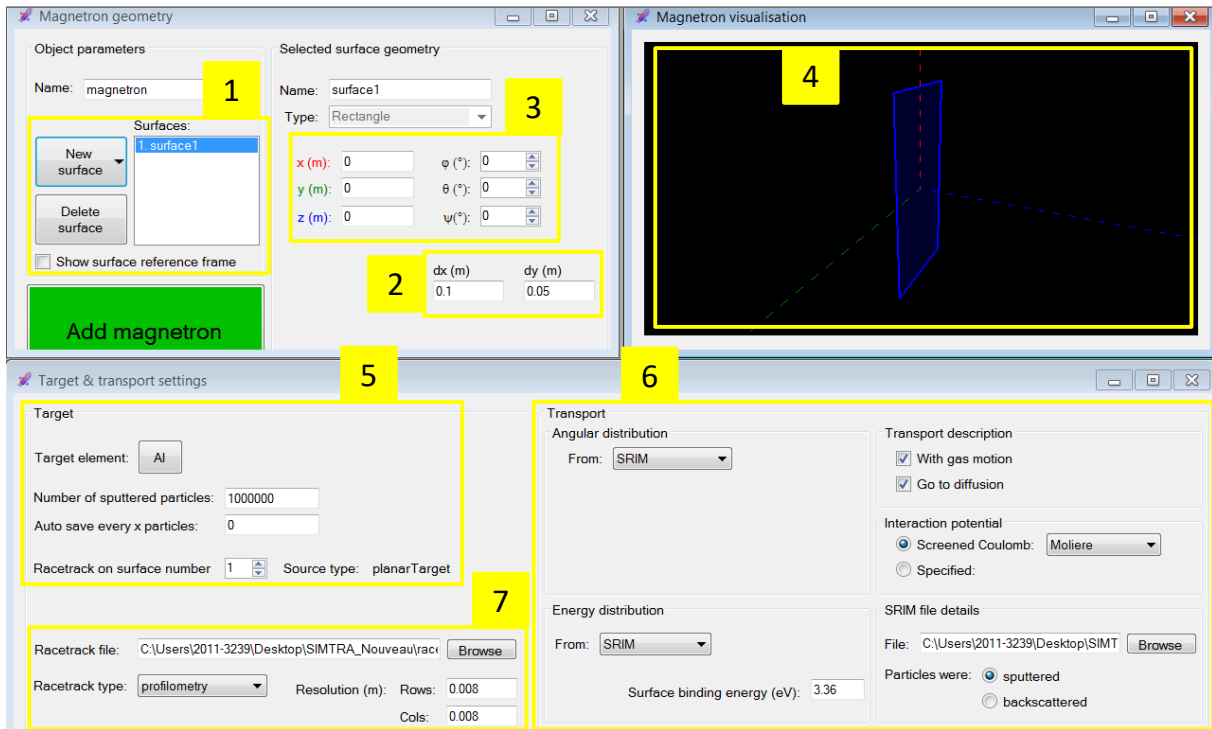


Figure III-7. Simulation de l'enceinte de dépôts. a) configuration simple, b) configuration complexe.

Dans la configuration simple, la chambre a été représentée sous forme d'un cylindre simple avec une seule cathode et dans le cas de la configuration complexe, nous avons introduit tous les accessoires de la machine (les shutters, les 4 cathodes, le carrousel, etc.). Le but de ces deux configurations est d'étudier l'influence des shutters et des autres accessoires sur le transport des atomes et de choisir la configuration la plus simple pour la suite de notre travail.

#### III.4.3.2. Les cibles de pulvérisation

L'onglet « Magneton » regroupe tous les paramètres d'entrée de la cible (figure III-8).



**Figure III-8.** Paramètres d'entrée de la cible : 1) géométrie (rectangle, circulaire, cylindre, cône, sphère, etc.), 2) dimensions, 3) position et orientation, 4) visualisation en 3D, 5) matériaux et nombre de particules simulées, 6) distributions et interactions, 7) fichier Racetrack.

Les options (1), (2), (3) et (4) permettent de choisir la géométrie, les dimensions, la position et l'orientation de la cible ainsi que de la visualiser en 3D. La case (5) sert à fixer la nature du matériau de la cible ainsi que le nombre de particules à simuler. La case (6) permet de choisir la distribution angulaire et en énergie initiale ainsi que le potentiel d'interaction entre les atomes. Tous ces paramètres sont déterminés à partir du calcul SRIM dans notre cas.

Le programme demande de télécharger un fichier nommé « Racetrack.txt » dans la case (7). Ce fichier numérique, incorrectement nommé ainsi, représente la probabilité d'éjection des particules de la surface de la cible à partir de la topographie de l'usure de la cible (voir paragraphe suivant).

Lors de cette étude, une seule cible a été créée et modifiée selon la nature du matériau (Al, Cr et Ti). Le tableau III-5 résume tous les paramètres d'entrée pour simuler les trois matériaux de la cible utilisés dans cette étude.

		Matériau de la cible		
		Aluminium	Chrome	Titane
Coordonnées	x (m)	0.35		
	y (m)	0		
	z (m)	0.395		
	$\varphi$ (°)	180		
	$\theta$ (°)	90		
	$\Psi$ (°)	90		
Dimension de la cible	$d_x$ (m)	0.0635		
	$d_y$ (m)	0.2032		
Nombre de particules		1 000 000		
Distribution angulaire initiale (SRIM)		Sputter_Al.txt	Sputter_Cr.txt	Sputter_Ti.txt
Distribution énergétique initiale (SRIM)				
Potentiel d'interaction		Coulomb		
Racetrack		Racetrack_Al.txt	Racetrack_Cr.txt	Racetrack_Ti.txt

**Tableau III-5.** Les paramètres d'entrée pour simuler le magnétron.

Les dimensions et les coordonnées de chaque cible ont été déterminées selon leurs dimensions réelles et leurs positions dans le système de dépôt KENOSISTEC. Les fichiers « sputter\_élément.txt » ont été obtenus avec SRIM. Dans ce qui suit, nous étudions les fichiers « Racetrack.txt » pour chaque matériau de cible que nous avons utilisé.

### III.4.3.3. Etat de la surface de la cible (Racetrack)

Les cibles d'aluminium, de chrome et de titane ont été analysées par MMT après un temps de travail garantissant une usure suffisamment grande. La figure III-9 présente la topographie de la surface de la cible usée de chaque matériau (Al, Cr et Ti) ainsi que les images de l'état de surface recto et verso de la cible de titane. L'érosion des cibles d'aluminium et de chrome (figure III-9-a et b) présentent des profils assez similaires caractérisés par une usure plus importante dans les grandes zones latérales verticales et les petites portions horizontales en haut et en bas. Les coins des virages sont caractérisés par contre par une usure presque deux fois plus faible. L'érosion est inhomogène et présente une symétrie centrale par rapport au centre de la cible. La profondeur d'érosion maximum de la cible d'aluminium et de chrome est respectivement d'environ 2 et 4.6 mm. Dans le cas de la cible de titane, l'érosion présente globalement les mêmes caractéristiques mais avec un profil beaucoup plus hétérogène (figure III-9-c). La profondeur d'érosion maximum de la cible de titane est de l'ordre de 2.1 mm. Cette différence de forme s'explique par un problème de refroidissement de la cible. On constate en effet que toute la partie centrale de la cible est bombée, avec même recristallisation et grossissement des grains (figure III-9-d). La chaleur ne s'évacuait plus que par les points de contact extérieurs et non plus par la totalité de la surface.



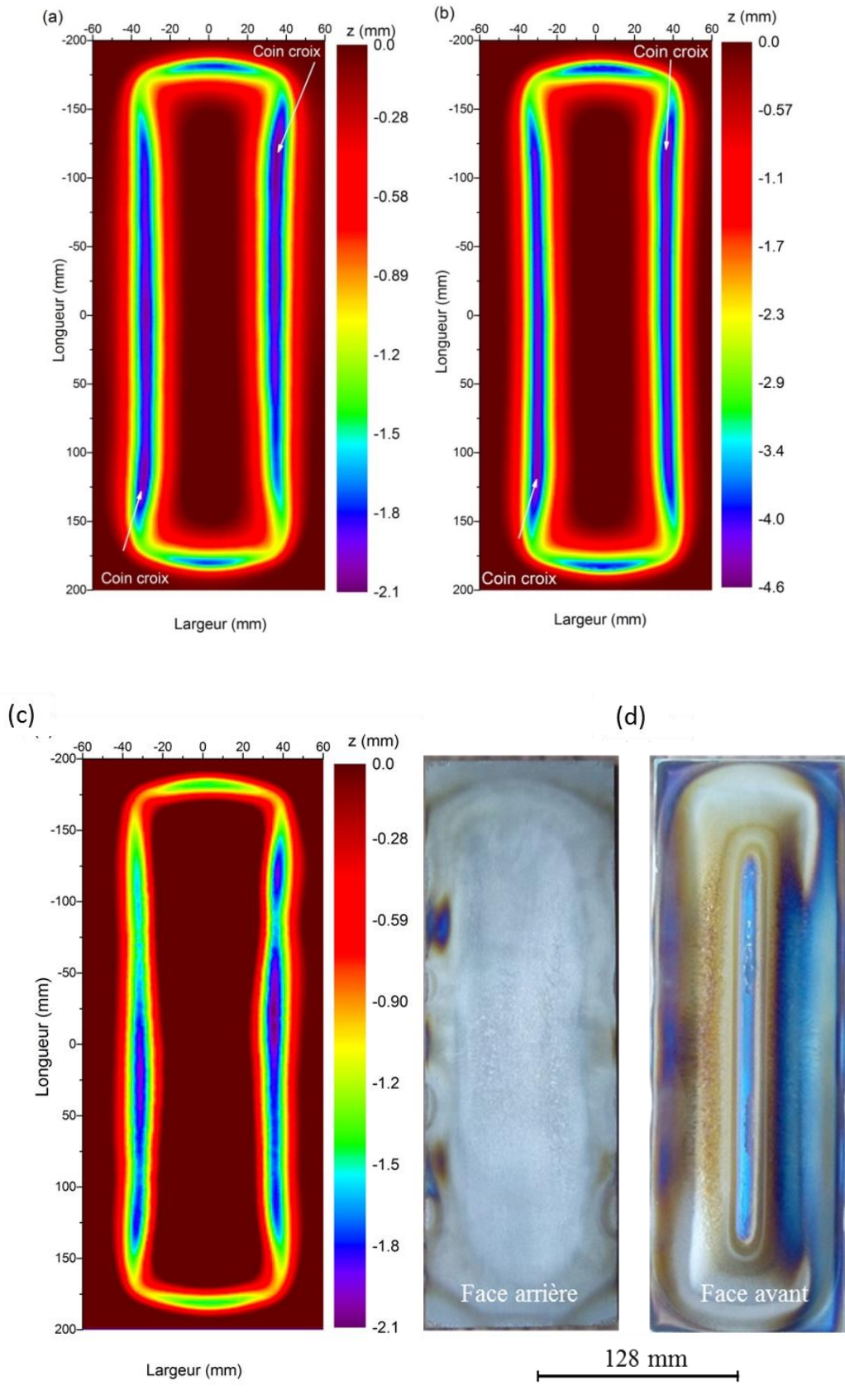


Figure III-9. Les cibles de pulvérisation. a) d'aluminium, b) de chrome, c) de titane, d) image de la face avant (recto) et arrière (verso) de la cible de titane.

Généralement, toutes les cibles rectangulaires se caractérisent par une usure en profondeur dans des zones dites « coins croix ». Ce mécanisme d'érosion a été étudié et mis en évidence par Fan *et al.* [173]. Les coins croix sont les coins opposés en diagonale d'un magnétron rectangulaire. Si le champ magnétique dans une région terminale de la cible est différent du champ magnétique dans la zone centrale, les électrons dérivent plus rapidement dans cette région terminale, à savoir qu'ils arrivent rapidement dans la zone d'angle de croix. Cela provoque une forte concentration d'électrons dans cette région, ce qui se traduit par une ionisation plus dense et par la suite, par une érosion accrue de la cible. L'asymétrie de la densité de plasma sur une cible rectangulaire a également été étudiée par Kupfer *et al.* [174] et simulée par Holik *et al.* [175]. Feist *et al.* [176] ont simulé ce phénomène avec le logiciel COMSOL. La figure III-10 représente une simulation du profil normalisé de l'érosion d'une cible rectangulaire de molybdène ( $520 \times 120 \times 12 \text{ mm}^3$ ) obtenue avec le logiciel COMSOL où l'on observe bien l'érosion inhomogène de la cible rectangulaire et la position de la zone d'érosion maximum.

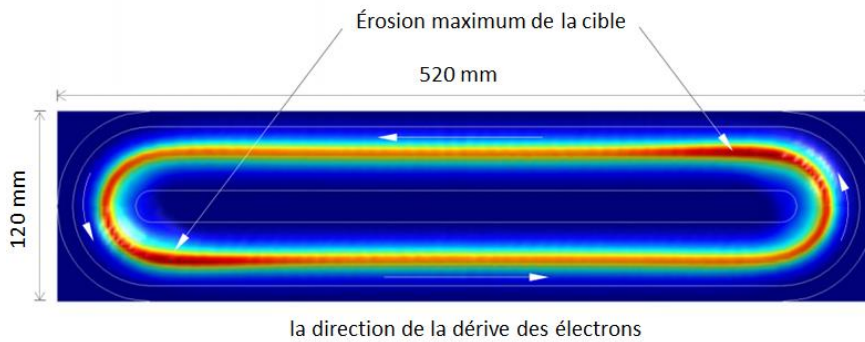


Figure III-10. Simulation avec le logiciel COMSOL du profil normalisé de l'érosion d'une cible rectangulaire de molybdène ( $520 \times 120 \times 12 \text{ mm}^3$ ) [176].

La zone « coin croix » limite l'utilisation efficace de la cible. Dans notre cas, la non-uniformité est augmentée par les virages presque à angle droit du champ magnétique. L'érosion non uniforme de la cible influe fortement sur le nombre de particules pulvérisées ainsi que sur leur dispersion lors de leur transport de la cible jusqu'au substrat.

La figure III-11 présente un profil d'érosion mesuré et le profil de probabilité d'éjection résultant utilisé dans SIMTRA.

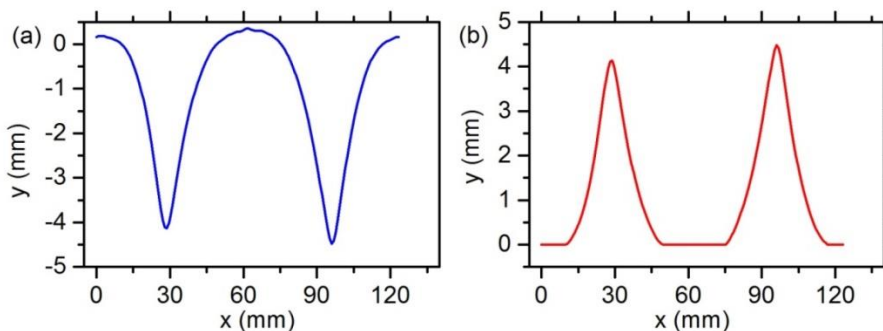


Figure III-11. a) Profil d'usure mesuré, b) profil correspondant à la probabilité d'éjection.

La surface mesurée, une fois mise à niveau par rapport au plan de référence (inférieur au maximum d'altitude due à la re-déposition sur la cible) est inversée. Les valeurs négatives sont ensuite coupées, en effet la probabilité ne peut être que positive.

**III.4.3.4. Substrats**

Dans le chapitre précédent, deux configurations ont été définies selon les objectifs fixés dans cette étude. SIMTRA permet de créer des objets (« Dummy Object ») à partir de différentes formes de base (rectangulaire, circulaire, cône, cylindre, etc.). L'utilisateur définit pour chaque surface l'enregistrement de particules détectées. Dans notre cas seules les faces « porte-substrats » sont utilisées comme détecteurs. La position et l'orientation du substrat sont définies selon deux repères : un repère global de la chambre ( $R_c$ ) et un repère local du substrat ( $R_s$ ). Les tableaux III-6 et III-7 regroupent respectivement les paramètres d'entrée pour simuler les substrats selon la configuration n°1 et n°2 du porte-substrats.

	Nom du substrat		$R_c$					$R_s$					
			Position (m)			Orientation (°)		Position (m)			Orientation (°)		
			X	Y	Z	$\Phi$	$\Theta$	$\Psi$	X	Y	Z	$\Phi$	$\Theta$
Orientation	0°	-150	0	0	0	0	0	0.245	0.025	0.545	0	90	0
		-75								0.47			
		0								0.395			
		+75								0.32			
		+150								0.245			
	85°	-150	0	0	0	0	0	0.245	-0.025	0.545	0	175	0
		-75								0.47			
		0								0.395			
		+75								0.32			
		+150								0.245			

**Tableau III-6.** Paramètres d'entrée pour simuler les substrats selon la configuration n°1.

Nom du substrat	$R_c$						$R_s$					
	Position (m)			Orientation (°)			Position (m)			Orientation (°)		
	X	Y	Z	$\Phi$	$\Theta$	$\Psi$	X	Y	Z	$\Phi$	$\Theta$	$\Psi$
0°	0	0	0	0	0	0	0.245	0	0.485	0	90	0
15°									0.425		75	
30°									0.365		60	
45°									0.305		45	
60°									0.335		150	
75°									0.395		165	
85°									0.455		175	

**Tableau III-7.** Paramètres d'entrée pour simuler les substrats selon la configuration n°2.

La figure III-12 présente la visualisation en 3D de la chambre cylindrique de configuration simple et une cathode rectangulaire ainsi que les deux configurations du porte-substrats.

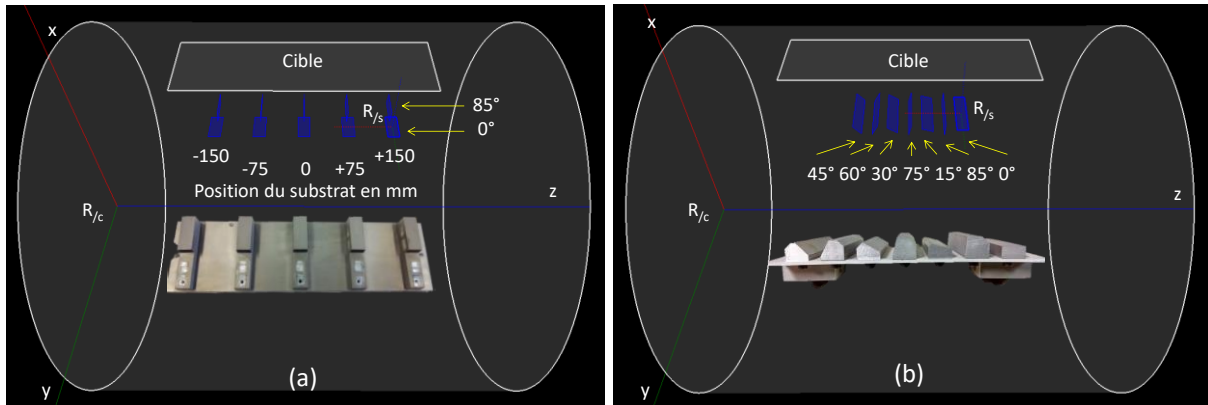


Figure III-12. Visualisation en 3D du système de pulvérisation constitué d'une chambre cylindrique simple, d'une cathode et de substrats selon la configuration : a) n°1 et b) n°2.

Dans ce qui suit, nous définirons les paramètres d'analyse du flux de particules incidentes afin de comprendre leur influence sur la croissance d'une couche mince.

#### III.4.4. Contrôle du flux de particules incidentes

Le flux de vapeur peut être décrit par deux angles : l'angle d'incidence  $\alpha$  et l'angle azimuthal  $\varphi$  (figure III-13) dans le système de coordonnées sphériques ( $r$ ,  $\alpha$ ,  $\varphi$ ):

- 1) L'angle d'incidence  $\alpha$  varie de  $0$  à  $90^\circ$  par rapport à la normale du substrat (axe  $z$ ),
- 2) L'angle azimuthal  $\varphi$  varie de  $-180$  à  $180^\circ$  autour de l'axe  $z$  dans le plan  $xOy$  ( $0$  sur l'axe  $x$ ).

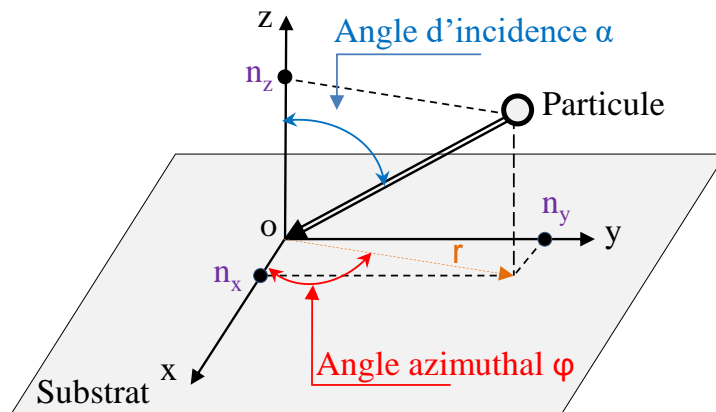


Figure III-13. Angle d'incidence  $\alpha$  et angle azimuthal  $\varphi$  des particules incidentes.

Seuls ces deux angles ( $\alpha$  et  $\varphi$ ) ont été étudiés en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat pour les différents matériaux selon chaque configuration du porte-substrat. Selon les données de sortie de SIMTRA, nous pouvons définir :

*L'angle d'incidence/azimuthal moyen* : c'est l'angle moyen d'incidence/azimuthal calculé à partir de la distribution.

*L'angle d'incidence/azimuthal résultant* : c'est l'angle déterminé à partir des coordonnées moyennes de la trajectoire des particules.

L'angle moyen d'incidence/azimuthal donne des valeurs décorréélées entre elles, alors que l'angle résultant prend en compte la dispersion spatiale des directions.

### III.4.5. Problématique de la captation de particules par une surface dans SIMTRA

L'épaisseur normalisée de la couche mince peut être avant la simulation de croissance approchée par le nombre normalisé de particules détectées par la surface du substrat. Or pour SIMTRA, une surface détecte les particules qui la traversent quel que soit le côté. Dans cette étude, seules les particules traversant la surface en face de la cible (S1) sont importantes. Il faut donc s'affranchir de celles arrivant par la face arrière (S2). Pour cela, des caches ont été créés et ont été installés derrière le substrat à une distance « d » (figure III-14). Pour optimiser la distance entre le cache et le substrat, nous avons créé une chambre cylindrique simple, une seule cathode d'aluminium et un substrat au centre et en face de la cible.

Les dimensions de chacun ont été fixées selon les tableaux III.3, 4 et 5. Trois simulations sont réalisées :

- 1- Une simulation sans cache,
- 2- Une simulation avec cache : la distance de séparation « d » est égale à 1 mm,
- 3- Une simulation avec cache : la distance de séparation « d » est égale à 1  $\mu\text{m}$ .

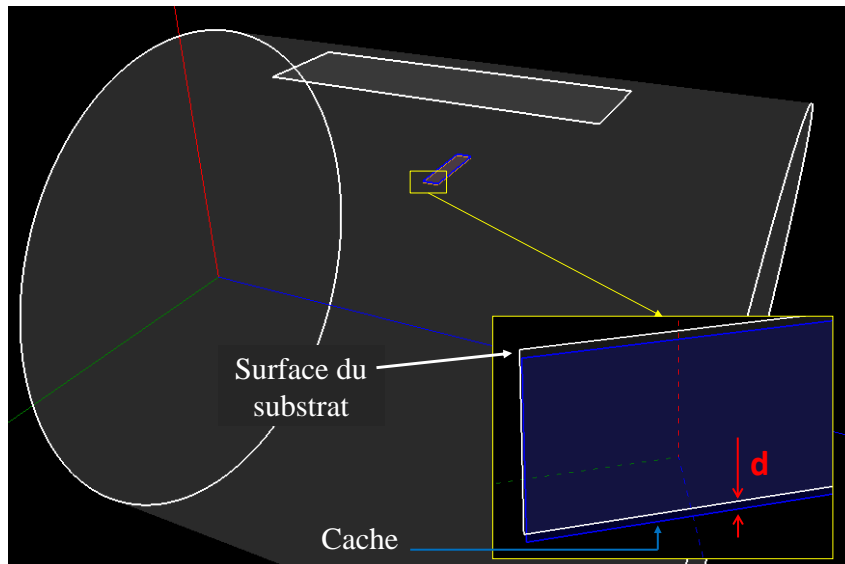


Figure III-14. Visualisation en 3D du cache du substrat.

Le tableau III-8 donne le nombre de particules détectées par les deux surfaces (S1 et S2) du substrat et le cache en fonction de la distance de séparation « d ».

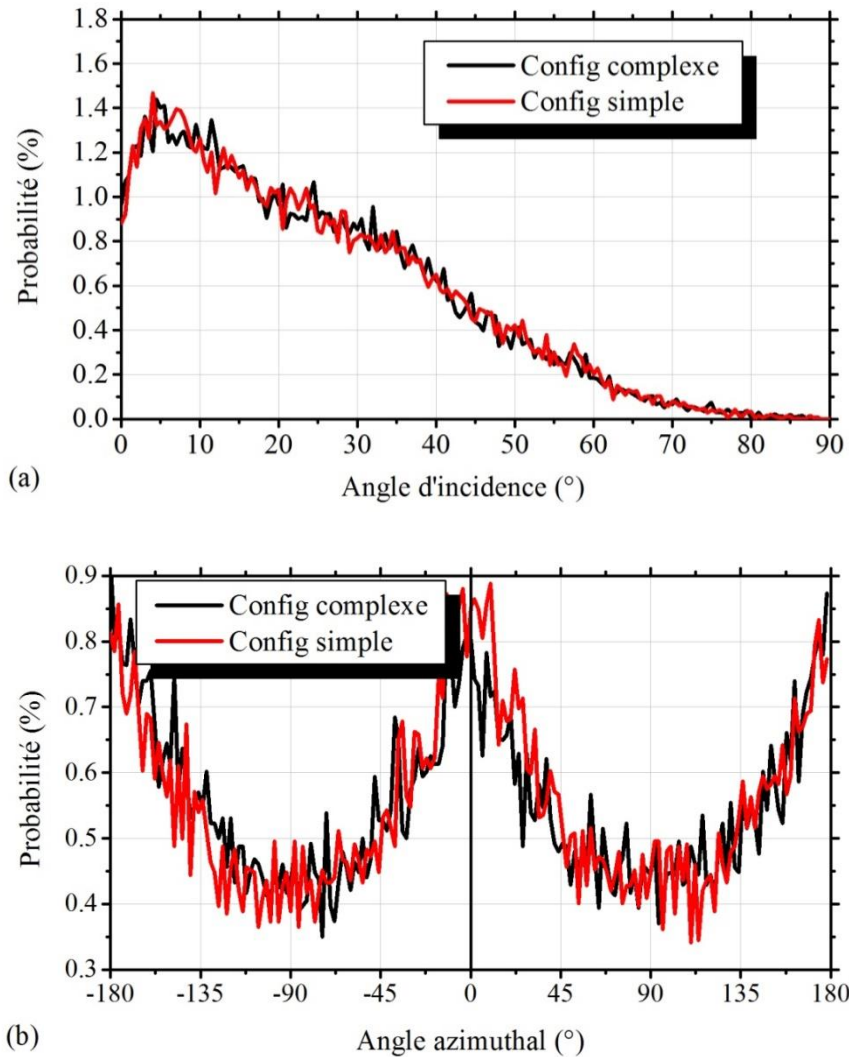
Substrat	Sans cache		Avec cache			
	Nombre de particules	Proportion (%)	d = 1 mm		d = 1 µm	
			Nombre de particules	Proportion (%)	Nombre de particules	Proportion (%)
S1	25219	97.17	25216	99.79	25219	100
S2	734	2.83	51	0.21	0	0
Cache	X		1231	X	735	X

**Tableau III-8.** Nombre de particules détectées par la surface S1, S2 et le cache en fonction de la distance de séparation.

D'après le **tableau III-8**, la surface arrière (S2) du substrat reçoit environ 3 % des particules captées. Dans le cas où le cache est à une distance de 1 mm, ce pourcentage est réduit à 0.21 % et à 0 quand la distance de séparation atteint 1 µm. Dans ce dernier cas, le cache joue le rôle de la surface S2 du substrat. Dans le cas où  $d = 1$  mm, le nombre de particules détecté au total (S1+S2+Cache) est plus important que dans les autres cas. En effet, les bords du cache captent les particules qui partent derrière S1 en plus de celles qui reviennent par l'arrière. Afin de ne pas être perturbé par cette quantité de particules revenant de l'arrière il est indispensable soit de positionner un cache derrière la surface « substrat » (ce qui est le cas dans l'étude), soit de fermer l'arrière de la surface en simulant la totalité du porte-substrats.

#### III.4.6. Comparaison des différentes configurations de l'enceinte

Dans ce paragraphe les résultats de l'influence des caches ou « shutter » sur le transport des particules sont présentés. Pour cela, des simulations ont été faites en utilisant les deux configurations de l'enceinte de dépôts : la configuration simple et la configuration complexe qui ont été définies dans le paragraphe 4.3.1. Les simulations ont été effectuées avec une cathode d'aluminium, un substrat et un cache (selon les résultats précédents) installés au milieu de la chambre et en face de la cible. La **figure III-15** présente les distributions angulaires ( $\alpha$  et  $\varphi$ ) des particules incidentes pour deux configurations de la chambre (simple et complexe). On note que le nombre de particules captées par la surface du substrat est environ de  $2,5 \cdot 10^6$  particules pour les deux configurations.



**Figure III-15.** Distribution angulaire normalisée selon la configuration de la chambre : (a) de l'angle d'incidence  $\alpha$  et (b) de l'angle azimuthal  $\varphi$  des atomes incidents.

D'après la **figure III-15-a**, nous constatons que les deux courbes de la distribution angulaire de l'angle d'incidence  $\alpha$  sont identiques. L'angle d'incidence résultant est respectivement égal à  $0.68$  et  $0.55^\circ$  pour la configuration simple et complexe. Cette variation de l'angle d'incidence n'est pas significative et ne dépasse pas  $1^\circ$ . De même, on note que la courbe de la distribution angulaire de l'angle azimuthal est similaire. La variation de l'angle azimuthal résultant est de l'ordre de  $2^\circ$ . D'après ces résultats, nous pouvons dire que l'influence des shutters et de leurs accessoires est négligeable : le design de la chambre est correct et ne perturbe pas le dépôt. Nous utiliserons donc la configuration simple de la chambre ainsi que des caches à une distance de séparation de  $1 \mu\text{m}$  du substrat pour la suite de cette étude.

Dans ce qui suit, nous décrivons le dernier logiciel utilisé « Simul3D ». Il permet de simuler en trois dimensions la croissance des dépôts. Les fichiers « ParticleData.txt » générés par SIMTRA seront utilisés pour alimenter le logiciel Simul3D.

## III.5. Simul3D

### III.5.1. Introduction

Le logiciel Simul3D a été développé par A. Besnard *et al.* [4] [113]. Il permet de simuler en trois dimensions la croissance de couches minces. La programmation est suffisamment souple pour être compatible en entrée (fichiers topographiques, simulations précédentes, résultats obtenus) par d'autres logiciels de simulation comme en sortie (création de fichiers de données utilisables par les logiciels de traitement classique). Il permet de fournir des informations pertinentes sur les caractéristiques structurelles et morphologiques des films, la rugosité de la surface, la densité de la couche et la taille des colonnes. Il est principalement utilisé pour visualiser la croissance de couches minces obtenues par GLAD.

### III.5.2. Principe de fonctionnement

Le programme Simul3D est basé sur l'algorithme de Monte Carlo où l'atome est supposé être un cube, et représente l'unité de base dans le simulateur, i.e. tous les matériaux auront la même dimension. La possibilité de représenter un atome par une sphère existe de manière purement visuelle mais n'amène pas d'information supplémentaire. Le réseau de Bravais utilisé est un cristal cubique simple et les seuls défauts que peut avoir la structure seront des lacunes. Le logiciel permet d'utiliser un flux de vapeur d'atomes calculé par le logiciel SIMTRA. Chaque particule présente une direction  $(n_x, n_y, n_z)$ , une énergie cinétique  $E$  et elle suivra des trajectoires rectilignes jusqu'à ce qu'elle tombe sur la surface du substrat ou sur le film en croissance. Si une particule atteint une face latérale sans rencontrer le substrat ou le film, elle poursuit son chemin à partir du côté opposé.

### III.5.3. Entrées et sorties de Simul3D

La **figure III-16** présente l'interface du logiciel Simul3D et les différents paramètres à introduire pour le calcul. Dans ce qui suit, une brève description du mode de fonctionnement des options qui ont été utilisées dans cette étude est exposée.



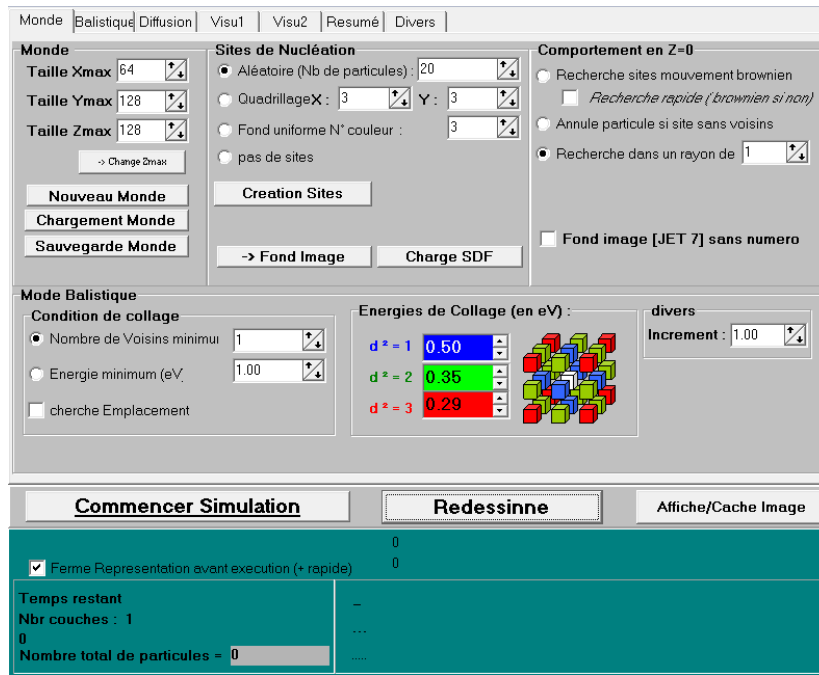


Figure III-16. Interface du logiciel Simul3D.

### III.5.3.1. Le monde

Le monde représente le volume désigné pour simuler la couche mince (figure III-17). Il est sous forme parallélépipédique rectangle (x, y, z). Le repère du monde est équivalent au repère absolu (xyz) qui constitue la référence pour le positionnement des atomes, le 0 étant dans un coin inférieur. Le nombre maximal de particules dans la couche est égal aux dimensions du monde :  $Nb = x_{max} * y_{max} * z_{max}$ .

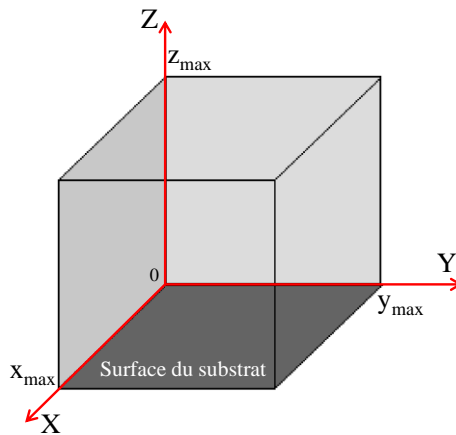


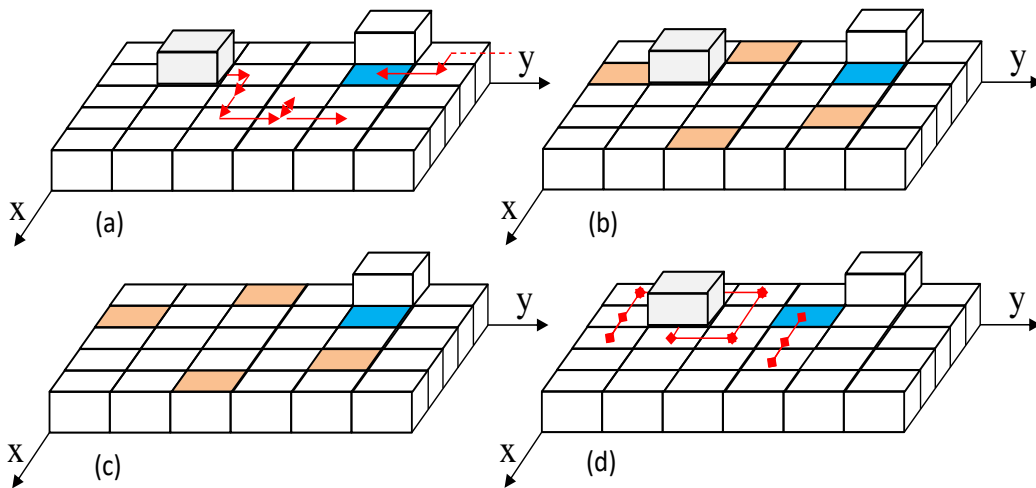
Figure III-17. Représentation du monde.

Le logiciel Simul3D permet de prendre en compte les éventuels sites de nucléation présents avant le dépôt (le plan xy en z = 0 représente la surface du substrat sans site), ainsi que l'allure macroscopique et la topographie du substrat. Il est possible d'avoir des sites répartis aléatoirement, des sites répartis selon un réseau ou une monocouche de particules. Simul3D offre la possibilité de réaliser des surfaces artificielles (fond d'image) ou de créer des surfaces

à partir de l'image topographique d'un échantillon réel, obtenue par métrologie (AFM, microscope interférométrique, etc.).

Le substrat et le film en cours de croissance ne vont pas interagir de la même manière avec la particule incidente. Quand une particule atteint le substrat (en  $z = 0$ ), elle va chercher à minimiser son énergie, ce qui revient à chercher d'autres particules à proximité (comportement en  $z = 0$ ). Pour cela, Simul3D propose :

- a) *Recherche d'un voisin par mouvement brownien* (figure III-18-a) : le déplacement de la particule sur la surface est aléatoire et ne s'arrête que quand un voisin est trouvé.
- b) *Recherche d'un voisin de manière aléatoire* (figure III-18-b) : le déplacement consiste à chercher un voisin en envoyant des particules virtuelles sur la surface du substrat. Dès qu'une de ces particules tombe à côté d'un voisin, la particule originelle va prendre cette place.
- c) *Recherche rapide* (figure III-18-c) : si le site d'arrivée d'une particule sur la surface n'a pas de voisins, la particule est éliminée et on recommence le lancer.
- d) *Recherche du plus proche voisin dans une zone circulaire d'un rayon donné* (figure III-18-d) : le déplacement se fait en spirale autour de la position initiale. Une fois un voisin trouvé, la distance entre les deux positions est mesurée. Puis, le déplacement se poursuit jusqu'à atteindre cette distance dans les directions x et y pour être sûr d'avoir trouvé le plus proche voisin. Si aucune particule n'est trouvée quand toute la zone a été parcourue, la particule lancée reste à sa position initiale.



**Figure III-18** : Collage en  $z = 0$  : a) recherche d'un voisin par mouvement brownien, b) recherche d'un voisin de manière aléatoire, c) recherche rapide, d) recherche d'un voisin dans une zone circulaire d'un rayon donné.

Dans le cas où la particule est en contact avec la couche, sa position finale va dépendre de ses plus proches voisins. Pour que la particule incidente reste à une position donnée, il faut que son énergie soit inférieure à la somme des énergies de ses plus proches voisins.

Si l'énergie de la particule incidente est supérieure à l'énergie totale des voisins, la particule continue donc sa trajectoire et si elle est plus faible, la particule est stoppée au site considéré.

### III.5.3.1. Balistique

Cette fenêtre permet de télécharger et de lire en séquentielle ou aléatoire les données de fichiers « ParticleData.txt » générés par SIMTRA. Elle permet aussi de définir le nombre de particules à simuler.

### III.5.3.2. Diffusion

Le programme Simul3D simule deux modes de diffusion à la surface de l'échantillon : mode de diffusion dit « simple » et un mode dit « Métropolis ».

*Diffusion simple* : Ce mode de diffusion est basé sur le nombre de voisins. Cette valeur est évaluée parmi les positions adjacentes, libres et accessibles, à celle de la particule. Parmi les sites ayant un nombre de voisins supérieur au critère, le choix se porte sur celui en ayant le plus. Cette étape peut se répéter un nombre de fois déterminé par l'utilisateur.

*Diffusion Métropolis* : la probabilité pour une particule d'aller dans un site voisin libre et accessible, est évaluée proportionnellement aux énergies initiales ( $E_i$ ) et finales ( $E_f$ ) des sites. Elle est proportionnelle à une loi de type Maxwell [177] :

$$P \propto e^{\frac{E_i - E_f}{k_B T}} \quad (\text{III-3})$$

avec :  $k_B$  = constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ) et  $T$  = température (K).  $E_i$  et  $E_f$  sont calculées par l'équation I-20.

Le programme Simul3D propose deux types de simulation de la diffusion Métropolis :

- Diffusion Métropolis Simple (DMS) : une fois les probabilités de chaque site calculées, le choix va se porter sur le site possédant la plus grande des valeurs,
- Diffusion Métropolis Cinétique (DMC) : le site final est déterminé par un tirage aléatoire entre les différents sites pondérés par leur probabilité. Dans ce cas, un site improbable peut être sélectionné.

D'autres options ont été intégrées dans le programme pour traiter les images obtenues comme le choix de couleurs (vingt-trois couleurs), le mode de visualisation en 2D et 3D, etc. A la fin de chaque simulation, un fichier de type .pxy sera enregistré. Ce fichier contient tous les paramètres d'entrée et de sortie.

Le **tableau III-9** résume les paramètres qui ont été utilisés dans cette étude.

Dimension du monde	150 x 150 x 150
Site de nucléation	Pas de site
Comportement en $z = 0$	$Z = 0$ (sans diffusion), $Z$ (Al) = 10 (avec diffusion) et $Z$ (Cr et Ti) = 5 (avec diffusion)
Condition de collage	Energie minimum = 4 eV
Nombre de particules simulées	$\approx 10^{+6}$
Paramètres de jets	Fichier sputter.txt
Mode de diffusion	Diffusion simple (test avec et sans diffusion)

**Tableau III-9.** Les paramètres d'entrée du programme Simul3D.

Les images obtenues par la simulation seront comparées aux images MEB pour évaluer la microstructure de la couche ainsi que l'angle d'inclinaison des colonnes.

### III.6. Conclusion

Dans ce travail de thèse, la méthodologie numérique employée consiste à travailler avec trois logiciels en cascade (SRIM, SIMTRA et Simul3D). Chaque logiciel permet de simuler une étape du système de pulvérisation (SRIM pour simuler l'éjection de matière de la cible, SIMTRA simule le transport des atomes de la cible jusqu'au substrat, et Simul3D permet de simuler la croissance de la couche).

Les paramètres d'entrée de chaque logiciel ont été fixés selon les conditions opératoires d'élaboration des dépôts. Les distributions angulaires et en énergie obtenues avec SRIM ont été utilisées pour alimenter le logiciel SIMTRA. Puis, les sorties du logiciel SIMTRA ont été utilisées pour lancer le logiciel Simul3D.

Au cours des trois ans de mon travail de la thèse, plusieurs améliorations ont été apportées au logiciel SIMTRA. L'enceinte de dépôts a été simulée selon deux configurations (complexe et simple). Les résultats de SIMTRA sur les deux configurations montrent que l'influence des shutters et de leurs accessoires est négligeable. Donc seule la configuration « simple » de l'enceinte de dépôts sera utilisée pour la suite de notre travail. Le problème de la captation de particules par les deux surfaces du substrat a été résolu par un cache placé à une distance de 1  $\mu\text{m}$  de la surface du substrat.

L'étude de l'érosion de la cible montre que l'érosion de la cible d'aluminium et de chrome est inhomogène, et présente une symétrie par rapport au centre de la cible. En revanche, l'érosion de la cible de titane présente un profil beaucoup plus hétérogène. Cette hétérogénéité de l'érosion de la cible de titane est due à un problème du refroidissement de la cible



## **IV. Etude de l'influence de la position et de l'orientation du substrat par rapport à la cible rectangulaire**



## IV. Etude de l'influence de la position et de l'orientation du substrat par rapport à la cible rectangulaire

### IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous étudierons l'influence de la position et de l'orientation du substrat par rapport à la cible rectangulaire. Les paramètres d'élaboration des dépôts métalliques seront présentés. Ensuite, nous déterminerons les différents types de sources d'émissions d'atomes pulvérisés. Puis, les positions et les distances réelles entre les substrats et les sources équivalentes seront présentées afin de comprendre leur influence sur la croissance et les propriétés des dépôts. Les paramètres caractéristiques du flux de vapeur seront déterminés. Nous présenterons enfin les microstructures finales des dépôts métalliques obtenus avec le logiciel Simul3D. Une comparaison entre les images simulées et les images MEB, l'épaisseur et le nombre d'atomes normalisés en fonction de la position et de l'orientation des substrats sera exposée. Nous étudierons également certaines propriétés physiques (porosité et rugosité) des couches simulées avec le logiciel Simul3D. Enfin, la contamination des dépôts par l'oxygène de l'air sera analysée par différentes techniques de caractérisation (EDS, WDS et XPS).

### IV.2. Elaboration des couches d'Al, de Cr et de Ti par pulvérisation cathodique DC

Dans le but d'étudier l'influence de la position du substrat par rapport à une cible rectangulaire, le nombre de variables du système de pulvérisation a été réduit par l'utilisation de la première configuration de porte-substrats (figure IV-1).

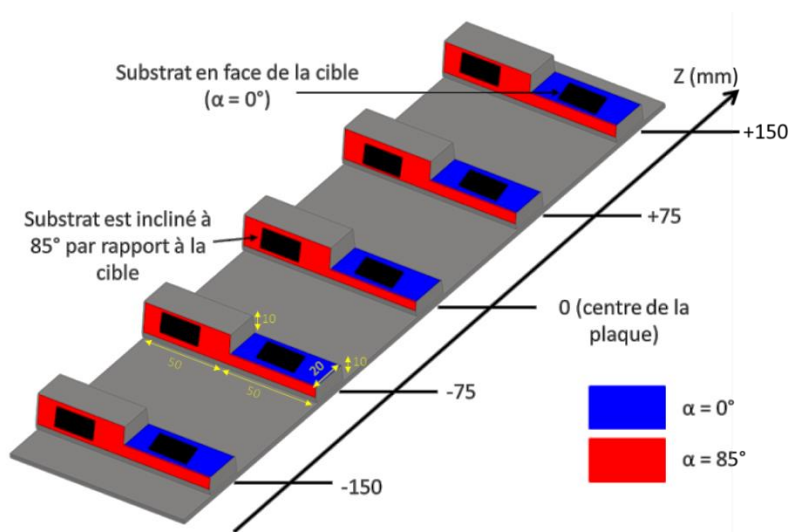


Figure IV-1. Porte-substrats « configuration n°1 ».



Le porte-substrats « configuration n°1 » constitué de 5 porte-substrats est en aluminium. Chaque porte-substrat possède deux faces : une qui est en face de la cible ( $\alpha = 0^\circ$ , représentée en couleur bleu sur la figure IV-1) et l'autre inclinée à  $85^\circ$  ( $\alpha = 85^\circ$ ) par rapport à la cible (en rouge sur la figure IV-1). La position des cinq porte-substrats par rapport au centre de la plaque est de  $P = (-150), (-75), 0, (+75)$  et  $(+150)$  mm. La plaque est positionnée verticalement et en face de la cible rectangulaire plane. Les faces inclinées à  $85^\circ$  pointant vers le bas.

La pression résiduelle dans la chambre était de  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar. Les dépôts d'Al (cfc, masse molaire = 26.98 g/mol,  $T_f = 933$  K), de Cr (cc, masse molaire = 52 g/mol,  $T_f = 2130$  K) et de Ti (hexagonal, masse molaire = 47.88 g/mol,  $T_f = 1933$  K) ont été élaborés avec une puissance de travail constante ( $P = 1500$  W) en DC. Le temps d'élaboration a été fixé à 53, 60 et 100 minutes pour chaque dépôt d'Al, de Cr et de Ti respectivement. Ces valeurs ont été déterminées expérimentalement afin d'avoir une épaisseur de dépôt de l'ordre de  $4 \mu\text{m}$  pour un angle d'inclinaison de  $85^\circ$  du substrat par rapport à la cible rectangulaire.

Dans ce qui suit, nous étudions les paramètres mesurés lors du processus d'élaboration des différents dépôts métalliques. Tout d'abord, nous commençons par étudier la variation de la pression de travail et de la tension lors du dépôt des trois matériaux métalliques. Puis, nous étudions l'influence de l'évolution de la température du substrat sur la croissance de la microstructure des couches élaborées.

#### IV.2.1. Pression de travail

La figure IV-2 présente la variation de la pression de travail entre l'ouverture et la fermeture des shutters en fonction du temps d'élaboration des dépôts d'Al, de Cr et de Ti.

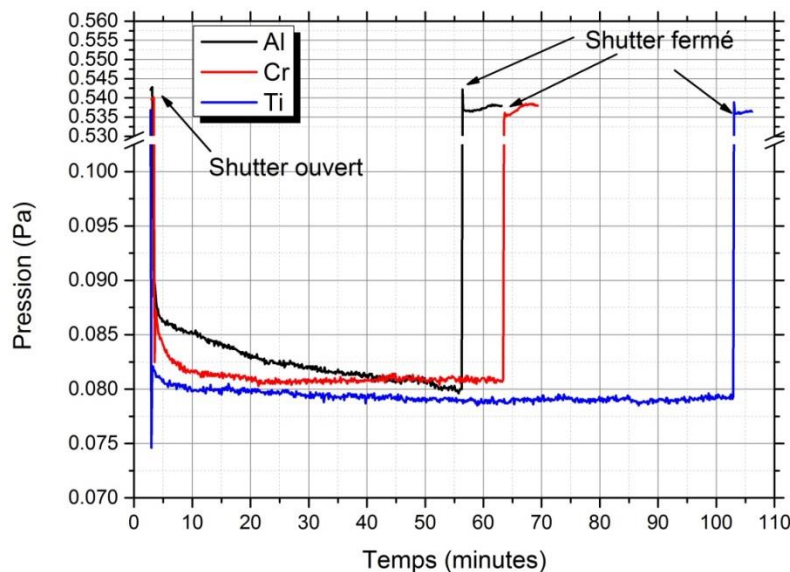
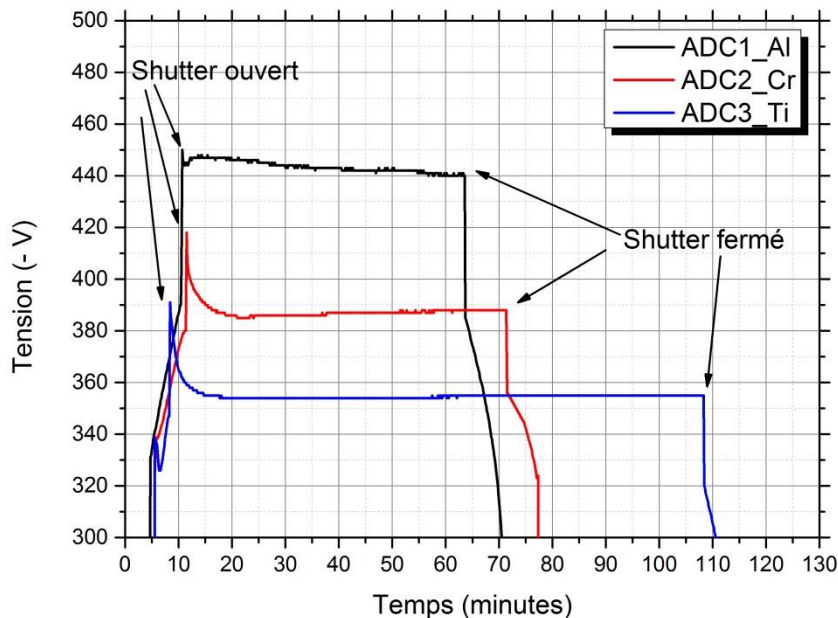


Figure IV-2. Variation de la pression de travail en fonction du temps d'élaboration des dépôts d'Al, de Cr et de Ti en utilisant la configuration n°1 de porte-substrats.

Avant d'ouvrir les shutters, la quantité de gaz d'argon injectée dans la chambre de pulvérisation a été fixée à 100 sccm pendant l'augmentation de la tension de la cible. La pression est alors de l'ordre de 0.54 Pa. Cela permet de nettoyer les cibles de pulvérisation et de maintenir le plasma pendant la montée en puissance. Au moment de l'ouverture des shutters, la quantité de gaz d'argon injectée dans la chambre de dépôt a été fixée à 15 sccm pour les trois matériaux (Al, Cr et Ti). D'après la **figure IV-2**, la pression de travail se stabilise après cinq minutes autour de  $(0.081 \pm 0.0005)$  et  $(0.079 \pm 0.0004)$  Pa pour la cible de chrome et de titane respectivement. Pour la cible d'aluminium, la pression de travail n'est pas stable. Elle est de 0.088 Pa après l'ouverture des shutters et elle diminue progressivement jusqu'à 0.079 Pa (fermeture des shutters). Dans ce cas, la valeur moyenne de la pression de travail est de  $(0.082 \pm 0.0015)$  Pa. Ces petites variations de la pression de travail sont négligeables sur le transport du flux de la cible au substrat et n'influenceront pas la croissance et la microstructure finale des couches minces. A la fin de l'élaboration des dépôts, la quantité de gaz d'argon injectée dans la chambre de pulvérisation a été rétablie à 100 sccm. Ce qui explique l'augmentation brutale de la pression à 0.54 Pa.

#### IV.2.2. Tension

En suivant la même logique que nous avons utilisée pour étudier la pression de travail, nous étudions à présent la variation de la tension des trois cibles en fonction du temps d'élaboration de chaque dépôt. La **figure IV-3** présente la variation de la tension d'auto-polarisation entre l'allumage du plasma et son extinction et en indiquant l'ouverture et la fermeture des shutters en fonction du temps d'élaboration des dépôts d'Al, de Cr et de Ti.



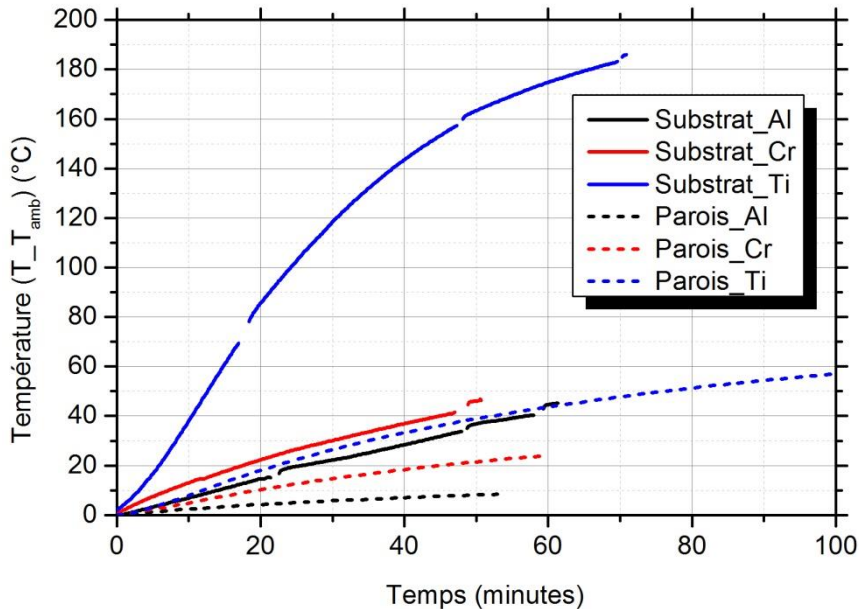
**Figure IV-3.** Variation de la tension de la cible d'aluminium, de chrome et de titane en fonction du temps d'élaboration en utilisant la configuration n°1 de porte-substrats

Au moment de l'ouverture des shutters, les courbes de tension en fonction du temps d'élaboration se caractérisent par un pic dû probablement au déséquilibre des charges électriques des constituants du plasma (atomes, ions et électrons). Après environ cinq minutes, la tension d'auto-polarisation se stabilise à  $(-443 \pm 2)$ ,  $(-387 \pm 2)$  et  $(-355 \pm 1)$  V pour les cibles d'aluminium, de chrome et de titane respectivement. Le courant d'alimentation mesuré est alors respectivement de  $(3.37 \pm 0.01)$ ,  $(3.87 \pm 0.01)$  et  $(4.22 \pm 0.01)$  A. A la fin du processus d'élaboration, les shutters ont été fermés et le courant d'alimentation a été coupé progressivement.

### IV.2.3. Evolution de la température du substrat

Pour déterminer l'évolution de la température du substrat, un thermocouple a été placé sur le porte-substrats et en face de la cible pendant une pulvérisation dédiée. La température a été mesurée sous les mêmes paramètres de dépôts que ceux appliqués pour l'obtention des couches métalliques (Al, Cr et Ti). Comme les dimensions des substrats en silicium sont négligeables par rapport à celles de la plaque massive constituant notre porte-substrats, nous supposons que la température mesurée correspond bien à la température du substrat. Le procédé de mesure de la température débute à la température de la chambre (proche de l'ambiante) ( $T_{amb} \approx 24$  °C). Seule la variation de la température ( $T - T_{amb}$ ) sera étudiée.

La **figure IV-4** présente une comparaison entre l'évolution de la température ( $T - T_{amb}$ ) du porte-substrat mesurée sous des conditions d'élaboration identiques à celles des dépôts métalliques (Al, Cr et Ti) et l'évolution de la température ( $T - T_{amb}$ ) mesurée au niveau des parois les plus proches du substrat lors de l'élaboration des dépôts entre l'ouverture et la fermeture des shutters en fonction du temps.



**Figure IV-4.** Evolution de la température ( $T - T_{amb}$ ) du porte-substrat mesurée sous des conditions d'élaboration identiques à celles des dépôts métalliques et la température ( $T - T_{amb}$ ) mesurée au niveau des parois les plus proches du substrat lors de l'élaboration des dépôts en fonction du temps.

Les discontinuités observées des courbes de la **figure IV-4** s'expliquent par des déconnexions des thermocouples réalisées lors du procédé de mesure. En effet, ces déconnexions ont servi à vérifier la température au niveau des parois.

La **figure IV-4** montre que lors de l'élaboration des dépôts d'Al, de Cr et de Ti, l'évolution de la température du porte-substrats reste dans un régime transitoire. Elle augmente d'une façon pseudo linéaire lors de l'élaboration des dépôts d'Al et de Cr. La température du substrat lors de l'élaboration des dépôts d'Al est légèrement inférieure (d'environ 10 °C) à celle mesurée lors des dépôts de Cr. La vitesse de chauffage du substrat est de 0.7 et 0.9 °C/min lors de l'élaboration des dépôts d'Al et de Cr respectivement. Dans le cas de l'élaboration des dépôts de Ti, la température du substrat augmente de près de 180 °C après 70 min.

On observe également que la différence de température entre la mesure au niveau des parois et celles du substrat lors de l'élaboration des dépôts d'aluminium et de chrome ne dépasse pas 30 °C. En revanche dans le cas de titane, elle peut atteindre 130 °C.

L'évolution de la température lors de l'élaboration des dépôts dépend donc de la nature du matériau de la cible. La température mesurée au niveau des parois peut être très différente de la température du substrat.

Lors de l'élaboration des dépôts, la plaque porte-substrat est soumise à un flux de chaleur thermique. L'origine du chauffage du porte-substrats (donc des substrats) est due principalement à la combinaison des facteurs suivants [178] :

- 1- transfert de chaleur par rayonnement lors de la pulvérisation cathodique de la cible,
- 2- bombardement de la surface du porte-substrats par des particules neutres et/ou des ions,
- 3- chaleur libérée suite aux réactions exothermiques responsables de la formation de composés sur la surface du porte-substrats (oxydes).

L'évolution de la température du substrat est plus importante lors de l'élaboration des dépôts de Ti que d'Al ou de Cr. Afin de comprendre cette différence, nous avons tracé l'énergie moyenne des atomes arrivant à la surface du substrat obtenue par SIMTRA en fonction de la vitesse de dépôt des trois métaux (analyse approximative) (**figure IV-5**). Le substrat utilisé dans ce calcul est en face, au centre et à une distance de 10.5 cm de la cible.

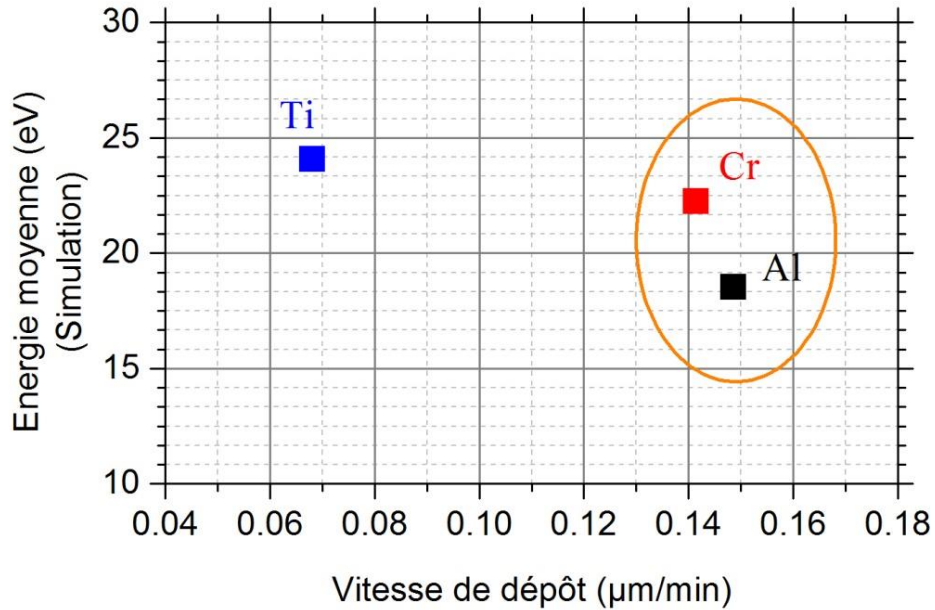


Figure IV-5. Energie moyenne des atomes qui arrivent sur le substrat ( $\alpha = 0^\circ$ ) obtenue avec SIMTRA en fonction de la vitesse de dépôt d'Al, de Cr et de Ti.

D'après la figure IV-5, on constate que la vitesse de dépôt d'Al ( $v_{\text{Al}}$ ) est de  $0.149 \mu\text{m}/\text{min}$  et que celle du Cr ( $v_{\text{Cr}}$ ) est de  $0.141 \mu\text{m}/\text{min}$ . Ces vitesses de dépôt sont très élevées par rapport à celle du Ti ( $v_{\text{Ti}} = 0.068 \mu\text{m}/\text{min}$ ). En effet, le taux de pulvérisation de la cible de titane calculé avec le logiciel SRIM (0.56 atomes/ions) est beaucoup faible que celui de l'aluminium (1.08 atomes/ions) et du chrome (1.36 atomes/ions). En revanche, l'énergie moyenne des atomes de titane (24 eV) arrivant sur le substrat est supérieure à celle des atomes d'aluminium (18 eV) et de chrome (22 eV). Ainsi, on constate que l'évolution de la température du substrat est plus élevée dans le cas où la vitesse de dépôts est faible et l'énergie moyenne des atomes arrivant sur le substrat est grande (comme c'est le cas pour les dépôts de Ti). Dans le cas contraire (une vitesse de dépôt élevée et une énergie moyenne des atomes faible), la vitesse de chauffage du substrat reste constante. On peut donc en conclure que le nombre et l'énergie des atomes arrivant à la surface à chaque instant du substrat sont des paramètres influençant la température du substrat lors du processus de dépôt. **La forte élévation de température lors du dépôt de Ti est probablement liée en partie au problème de refroidissement constaté au niveau de la cible de Ti.**

On note aussi que l'évolution de la température du substrat au cours de l'élaboration des dépôts implique l'augmentation du rapport de la température du substrat ( $T$ ) et de la température de fusion du matériau constituant le film ( $T_m$ ) ce qui peut avoir comme conséquence la variation progressive de la microstructure. Les températures de fusion de l'aluminium, du chrome et du titane sont :  $T_m(\text{Al}) = 933 \text{ K}$ ,  $T_m(\text{Cr}) = 2180 \text{ K}$  et  $T_m(\text{Ti}) = 1943 \text{ K}$ . La figure IV-6 montre que le rapport ( $T/T_m$ ) varie d'une façon pseudo linéaire de 0.318 à 0.366 et de 0.136 à 0.157 en fonction du temps d'élaboration des dépôts d'aluminium et de chrome respectivement, alors qu'il augmente progressivement de 0.152 à 0.248 dans le cas des dépôts de titane.

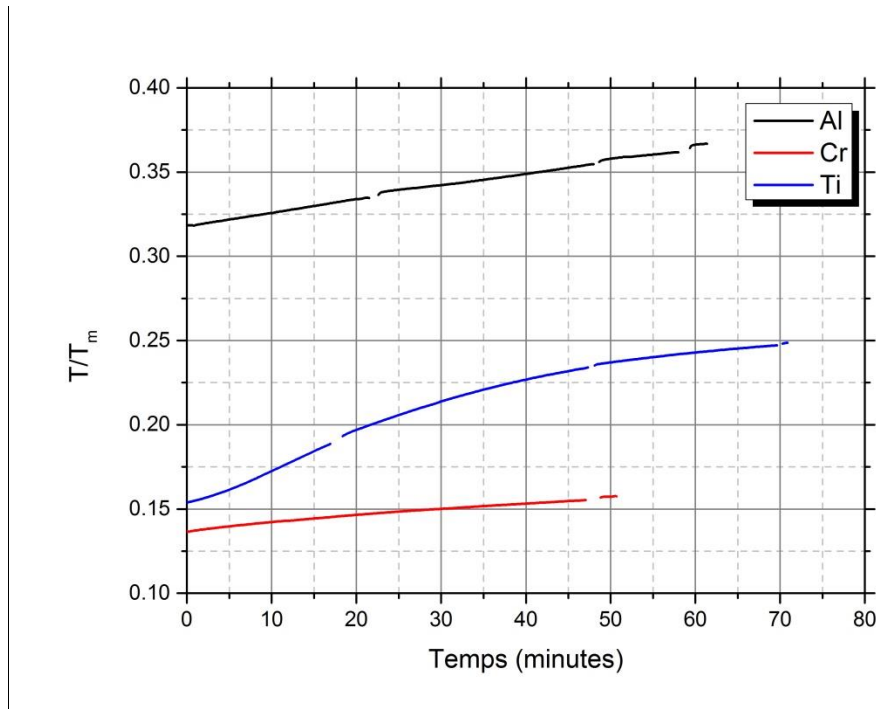


Figure IV-6. Rapport  $T / T_m$  en fonction du temps d'élaboration des dépôts d'Al, de Cr et de Ti.

Sans surprise, les courbes d'évolution du rapport ( $T/T_m$ ) suivent celles de la température du substrat ( $T$ ).

Le diagramme de Thornton (figure IV-7) permet de suivre et de prédire l'évolution de la microstructure des films élaborés en fonction de la température du substrat.

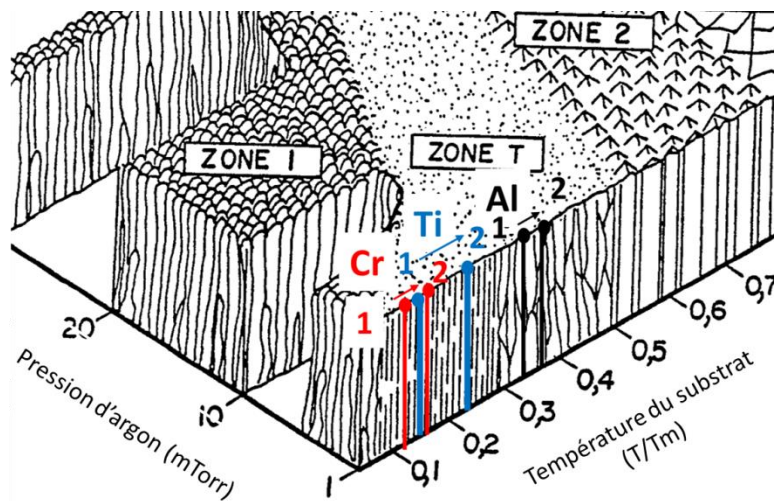


Figure IV-7. Diagramme de Thornton [63] : (1) début et (2) fin du processus d'élaboration des dépôts d'Al, de Cr et de Ti.

A température ambiante ( $T = 297 \text{ K}$ ), la microstructure des dépôts est située dans la zone T du diagramme de Thornton. Cette zone T est une zone de transition où la croissance est fortement soumise à une compétition de croissance entre grains. Sous une pression d'environ

( $0.08 \pm 0.01$ ) Pa, l'évolution du rapport (T/Tm) entre 0.1 et 0.5 ne fait pas changer de zone de microstructure (d'après Thornton) pour les trois dépôts (Al, Cr et Ti). Les dépôts de chrome et de titane se caractérisent par une microstructure colonnaire à grains fins. Le dépôt d'Al se caractérise par une microstructure colonnaire à grains relativement gros. Malgré cette variation de température, la microstructure des films ne devrait dépendre que du changement d'angle du substrat et de la position face à la cible.

On peut conclure que les paramètres d'entrée (la pression et la puissance de travail) et les paramètres qui ont été déduits (la tension d'auto-polarisation et la température) sont relativement constants et que leur variation n'influencera pas énormément la microstructure de la couche finale.

Le **tableau IV-1** résume les paramètres d'entrée et les paramètres qui ont été déterminés à la fin du processus d'élaboration des dépôts métalliques lors de cette première étude.

Dépôt	Al	Cr	Ti
Paramètres d'entrée			
Pression de travail (Pa)	0.082	0.081	0.079
Gaz	Argon		
Puissance de travail (W)	1500		
Distance cible-substrat (mm)	105		
Température initiale (K)	297		
Angle d'inclinaison du substrat par rapport à la cible (°)	0 et 85		
Temps de dépôt (min)	53	60	100
Paramètres déduits			
Polarisation de la cible (-V)	443	387	355

**Tableau IV-1.** Conditions opératoires des dépôts d'Al, Cr et de Ti obtenus par pulvérisation magnétron DC.

Les paramètres du **tableau IV-1** seront utilisés dans les logiciels SRIM et SIMTRA.

Dans ce qui suit, après avoir simulé les différents procédés, nous exposerons le bilan énergétique des atomes d'aluminium, de chrome et de titane arrivant sur les substrats. L'énergie moyenne des atomes pulvérisés sera calculée avec le logiciel SRIM et l'énergie moyenne et le nombre moyen de collisions des atomes arrivant sur la surface du substrat seront obtenus avec SIMTRA. L'objectif est d'estimer la variation d'énergie des atomes au moment de l'éjection et au moment du collage sur la surface du substrat. Le nombre de collisions moyen peut être vu comme l'image de l'énergie perdue lors du transport.

### IV.3. Bilan énergétique des atomes d'aluminium, de chrome et de titane

Nous avons utilisé le logiciel SIMTRA pour simuler un substrat situé en face du centre de la cible en utilisant les données du **tableau IV-1**. Ensuite, l'énergie moyenne et le nombre moyen de collisions des atomes qui arrivent à la surface du substrat ont été calculés, puis comparés aux résultats trouvés avec les valeurs de l'énergie moyenne calculée avec le logiciel SRIM

(Ch.III.3-4). Le **tableau IV-2** récapitule les énergies moyennes calculées au moment de l'éjection des atomes de la cible avec SRIM et au moment d'arriver à la surface du substrat avec SIMTRA ainsi que le nombre moyen de collisions obtenu avec SIMTRA.

Matériau	Energie moyenne des atomes calculée par :		Energie perdue lors du transport $\Delta E$ (%)	Nombre moyen de collisions
	SRIM	SIMTRA		
Al	23.40	18.53	21	1.1
Cr	30.07	22.24	26	1.2
Ti	37.81	24.07	36	1.0

**Tableau IV-2.** Bilan énergétique des atomes d'aluminium, de chrome et de titane arrivant à la surface du substrat.

D'après le **tableau IV-2**, les atomes d'aluminium, de chrome et de titane perdent respectivement environ 21 %, 26 % et 36 % de leur énergie initiale. Cette perte d'énergie cinétique est due principalement aux chocs élastiques subis lors de leur transport depuis la cible jusqu'au substrat. Le nombre moyen de collisions est équivalent pour les trois matériaux métalliques. Il est environ d'une collision par atome sur le trajet cible-substrat. Ceci s'explique par les conditions de travail (distance cible-substrat et pression de travail relativement identiques pour les trois dépôts (Al, Cr et Ti)).

Nous nous sommes ensuite intéressés à la variation de l'énergie moyenne et du nombre de collisions des atomes des trois matériaux métalliques (Al, Cr et Ti) que nous avons étudiés. Nous avons déterminé celle-ci dans le cas de substrats (dans la configuration n°1 du porte-substrats) placés en face et inclinés de 85° par rapport à la cible de pulvérisation.

La **figure IV-8** présente l'énergie moyenne et le nombre de collisions des atomes des trois matériaux métalliques (Al, Cr et Ti) arrivant à la surface des substrats.



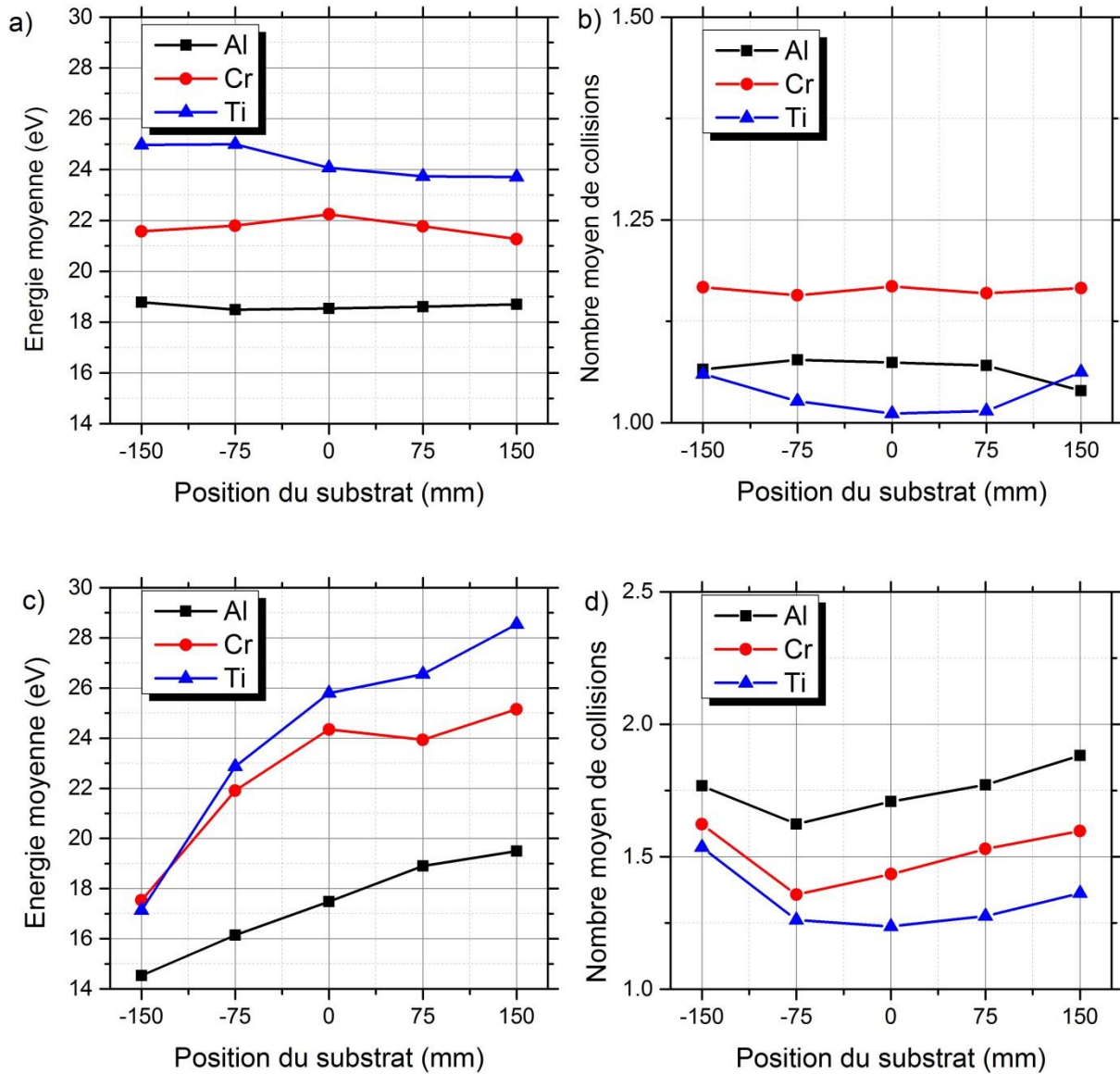
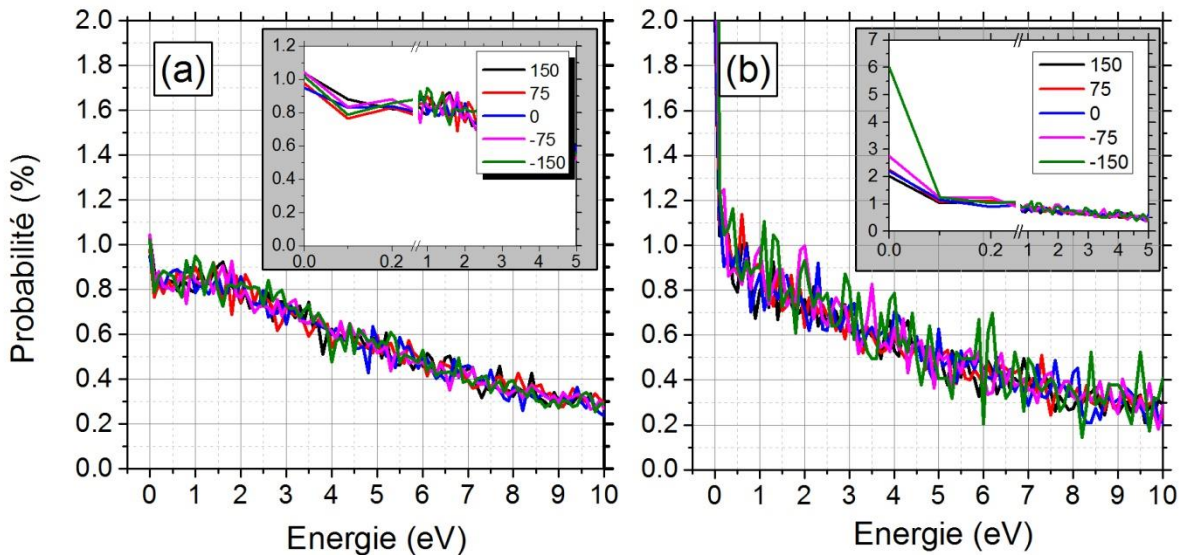


Figure IV-8. Energie moyenne et nombre moyen de collisions des atomes d'aluminium, de chrome et de titane arrivant à la surface d'un substrat placé en face (a et b) et incliné à un angle de 85°(c et d) par rapport à la cible.

On constate que les atomes d'aluminium arrivent à la surface du substrat avec une énergie identique quelle que soit la position du substrat par rapport à la cible. Elle est de l'ordre de 18.6 eV. Cette énergie reste inférieure à celle de l'énergie moyenne des atomes de chrome (22.2 eV) et de titane (24.1 eV). On remarque également une légère diminution de l'énergie moyenne des atomes de titane lorsque l'on se déplace de la position (-150 mm) à (+150 mm). Les atomes éjectés subissent environ une collision par atome lors du transport depuis la cible jusqu'au substrat et ce quelle que soit la position face à la cible (figure IV-8-b). Cependant, l'énergie moyenne des atomes des trois matériaux métalliques (Al, Cr et Ti) arrivant sur les surfaces des substrats inclinés à un angle de 85° augmente avec la position du substrat (figure IV-8-c). Le nombre de collisions augmente également après une première diminution entre -150 et -75 mm (figure IV-8-d).

L'étude des distributions énergétiques d'atomes incidents complète l'analyse réalisée à partir des valeurs moyennes. Pour ce faire, nous avons choisi les atomes de chrome à titre d'exemple, les autres matériaux présentant des profils similaires.

La figure IV-9 présente un exemple des distributions énergétiques des atomes incidents de chrome en fonction de la position et de l'orientation du substrat par rapport à la cible. La probabilité d'apparition a été normalisée au nombre de particules.



**Figure IV-9.** Distribution énergétique des atomes incidents de chrome en fonction de la position des substrats soit a) en face de la cible, soit b) inclinés à  $85^\circ$ . En insert, zoom sur les très faibles énergies.

Pour chaque angle, quelle que soit la position, les distributions en énergie semblent égales (hors très faible énergie qui est discuté par la suite). Pour des énergies supérieures à 1 eV, il y a même peu de différences entre les substrats en face de la cible et ceux inclinés à  $85^\circ$ . On constate seulement plus de dispersion pour les substrats inclinés due au plus faible nombre de particules détecté. Dans le cas des faibles énergies ( $E < 1$  eV), il y a très peu de variation dans les distributions pour les substrats à  $\alpha = 0^\circ$ , la probabilité maximum atteignant  $\sim 0.95\%$ .

Pour  $\alpha = 85^\circ$  et dans cet intervalle d'énergie ( $E < 1$  eV), on constate que d'une manière générale, la probabilité est plus élevée que celle des substrats en face de la cible. Plus particulièrement la surface du substrat positionné à (-150 mm) reçoit une plus grande quantité d'atomes ( $\sim 6\%$ ) ayant une faible énergie par rapport au substrat positionné à (+150 mm) ( $\sim 2\%$ ) suivi par le substrat à (-75 mm) (2.7 %). Pour le substrat à (-150 mm), ce constat est en accord avec le nombre de collisions rapporté précédemment.

On peut conclure que les atomes de titane sont plus énergétiques que les atomes de chrome et que les atomes de chrome sont plus énergétiques que les atomes d'aluminium. En revanche, les atomes de titane perdent plus d'énergie par rapport aux atomes d'aluminium et de chrome lors du transport. La pression de travail permet d'avoir en moyenne une collision par atome

sur le trajet cible-substrat, ce qui implique que le dépôt sur chaque substrat est en configuration balistique. L'énergie des atomes déposés sur des substrats ( $\alpha = 0^\circ$ ) est relativement constante. Par contre, l'énergie moyenne des substrats inclinés de  $85^\circ$  varie nettement avec la position du substrat par rapport à la cible. Enfin, les substrats inclinés à  $85^\circ$  reçoivent une plus grande quantité d'atomes de faible énergie ( $E < 1$  eV). Cette première analyse à l'échelle globale de l'énergie reçue par les substrats indique clairement une influence non seulement de l'angle du substrat mais aussi de l'orientation et de la position des substrats par rapport à la cible pour un angle donné.

Afin de mieux comprendre ces différences, il faut étudier l'origine sur la cible des particules arrivant sur un substrat donné. C'est l'objet de la partie suivante, où sera étudié la fréquence d'émission des atomes pulvérisés. Puis, nous déterminons les positions réelles des substrats par rapport à la cible rectangulaire à partir des coordonnées du barycentre de la source des atomes pulvérisés.

## IV.4. Source d'atomes pulvérisés

### IV.4.1. Configuration cible-substrats

En configuration GLAD, les substrats sont nommés selon leur angle d'inclinaison défini par rapport à la normale de la cible. Ce qui est à peu près correct dans le cas de sources de petites tailles (creuset d'évaporation, cible de pulvérisation circulaire de petit diamètre) où le substrat est aligné sur la normale de la cible et dans un mode de transport balistique. Si d'après la pression et le calcul SIMTRA, le mode balistique peut être supposé, les cibles utilisées sont loin d'être petites ni symétriques en forme par rapport à la normale centrale. L'hypothèse initiale que chaque substrat reçoit des atomes provenant d'une fraction de cible directement en face (figure IV-10) est étudiée dans cette partie

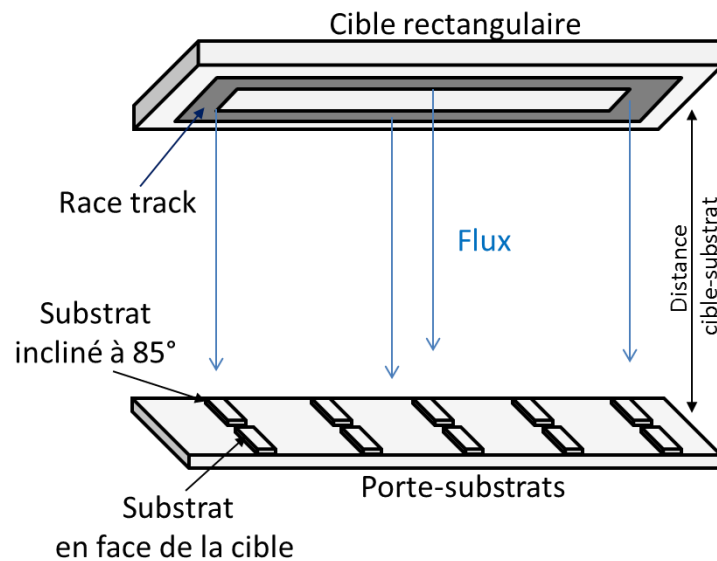


Figure IV-10. Schéma de la configuration cible rectangulaire-substrats.

Afin de comprendre l'origine des atomes déposés sur la surface du substrat et d'avoir une estimation du profil de dépôt sur le substrat, nous allons étudier la répartition des positions initiales des atomes pulvérisés de la cible rectangulaire au moment de l'éjection. Seuls les atomes déposés sur la surface du substrat sont représentés. La position initiale des atomes pulvérisés d'aluminium, de chrome et de titane a été calculée avec le logiciel SIMTRA.

#### **IV.4.2. Fréquence d'émission des atomes pulvérisés**

La fréquence d'apparition normalisée représente le rapport entre le nombre d'atomes éjectés par unité de surface et le nombre d'atomes maximum éjectés par unité de surface. La figure **IV-11** présente la fréquence d'apparition normalisée des atomes éjectés puis déposés sur les substrats en face de la cible de chrome. Les images des fréquences d'émission des atomes pulvérisés de la cible d'aluminium et de titane puis déposés sur les substrats en face de la cible sont présentées dans les **Annexes 1 et 2**.

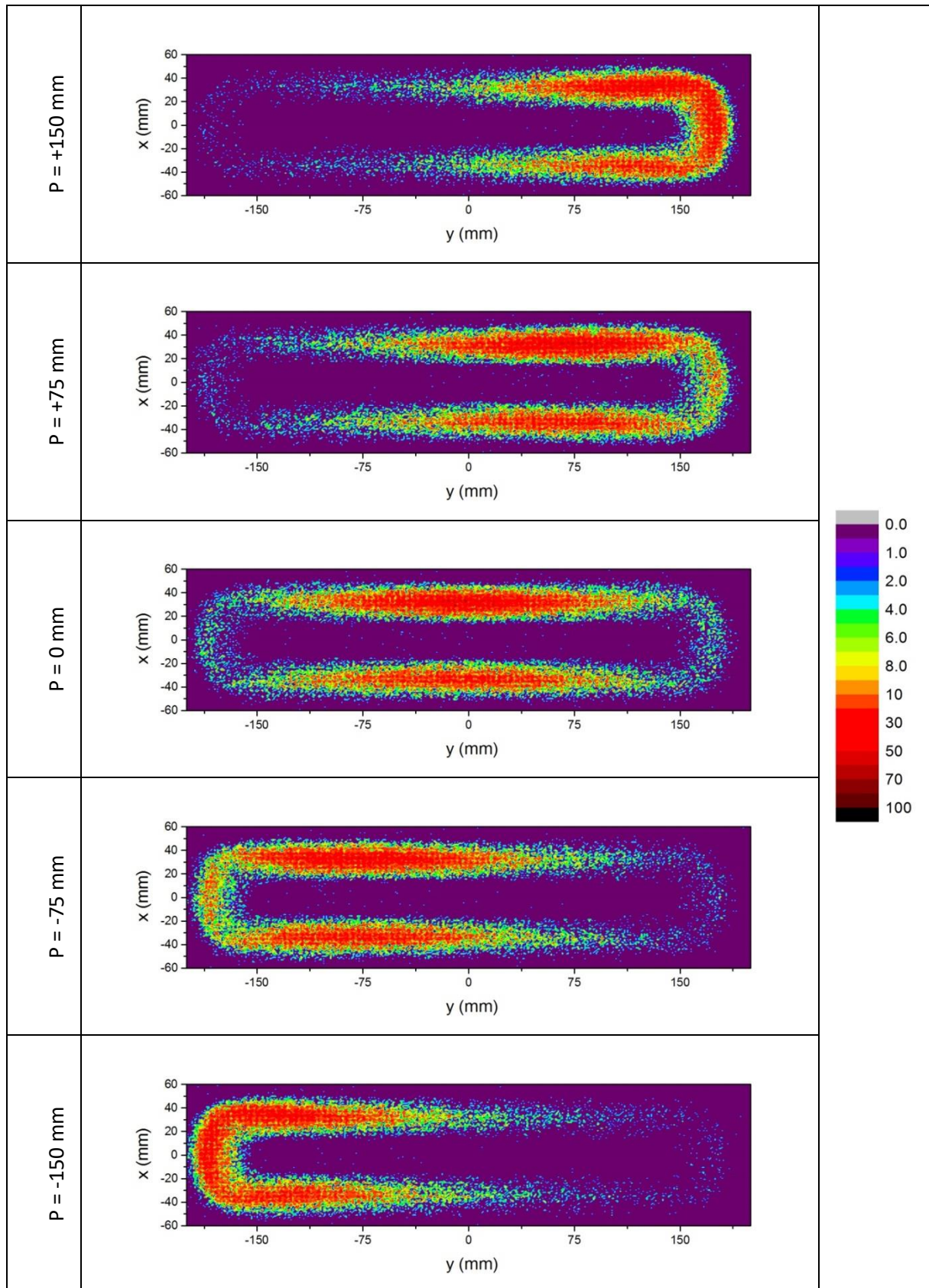


Figure IV-11. Différentes sources d'atomes pulvérisés puis déposés sur les substrats en face de la cible de chrome (P : position du substrat).

On peut constater qu'il existe plusieurs sources d'atomes éjectés « équivalentes » de la cible de chrome ([figure IV-11](#)) : une source principale et une source secondaire. La source principale est située dans la zone d'érosion de la cible en face des substrats  $\alpha = 0^\circ$ . La source secondaire est opposée à la source principale dans le cas où les substrats sont positionnés à  $P = (-75), 0$  et  $(+75)$  mm. En revanche, les deux sources (principale et secondaire) sont fusionnées dans le cas où les substrats sont positionnés à  $(-150)$  et  $(+150)$  mm. On remarque que seul le substrat en face de la cible et positionné au milieu du porte-substrats ( $P = 0$  mm) reçoit le maximum d'atomes. Ceci s'explique par l'orientation et la position favorable de la surface du substrat positionné à  $P = 0$  mm par rapport au flux de vapeur normal et oblique.

Dans ce qui suit, nous allons présenter la fréquence d'apparition normalisée des atomes éjectés puis déposés sur les substrats inclinés de  $85^\circ$  par rapport à la cible rectangulaire de chrome ([figure IV-12](#)). Les images des fréquences d'émission des atomes pulvérisés de la cible d'aluminium et de titane puis déposés sur les substrats inclinés de  $85^\circ$  par rapport à la cible sont présentées dans les [Annexes 3 et 4](#).

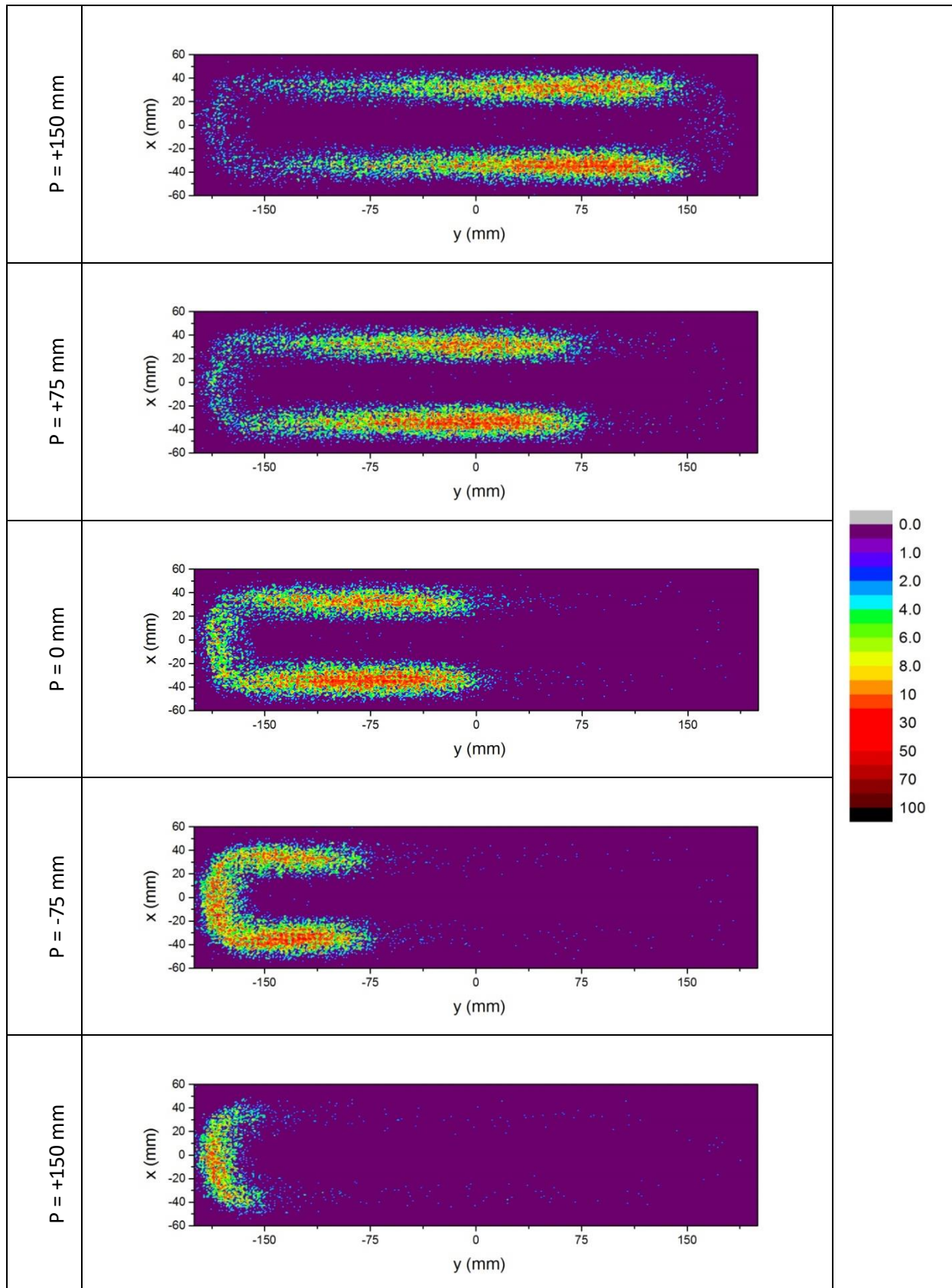


Figure IV-12. Différentes sources d'atomes pulvérisés puis déposés sur les substrats inclinés de  $85^\circ$  par rapport à la cible de chrome (P : position du substrat).

De la même façon que les sources d'atomes pour les substrats en face de la cible, l'origine des atomes éjectés et déposés sur des substrats inclinés de  $85^\circ$  présente deux sources d'atomes (Figure IV-12). Les deux sources sont bien marquées dans le cas où  $P = (+150)$ ,  $(+75)$ ,  $0$  et  $(-75)$  mm. La source principale est localisée dans la zone d'érosion de la cible en face des substrats inclinés de  $85^\circ$ . La surface de la source secondaire est opposée à la surface de la source principale. Des deux sources principales et secondaires ont été fusionnées dans le cas où le substrat est positionné à  $(-150)$  mm. On constate que seul le substrat incliné de  $85^\circ$  et positionné à  $(+150)$  mm peut intercepter le maximum d'atomes pulvérisés de la cible de chrome. Ceci s'explique par l'orientation favorite de la surface du substrat incliné de  $85^\circ$  et positionné à  $(+150)$  mm par rapport au flux oblique.

Pour chaque substrat, que ce soit à  $0^\circ$  ou à  $85^\circ$  d'inclinaison, modifier la position, modifie la forme de la source équivalente : forme en « U » plus ou moins allongée, où en double source linéaire (symétrique ou non). Ceci implique déjà que les dépôts ne pourront pas être complètement équivalents.

Par la suite, nous allons regrouper les valeurs de la fréquence d'apparition **maximale** des atomes d'aluminium, de chrome et de titane en fonction de la position et de l'orientation du substrat (figure IV-13). Cette représentation permet de visualiser et de comparer les profils de la fréquence d'apparition des trois matériaux (Al, Cr et Ti) en fonction de la position et de l'orientation du substrat.

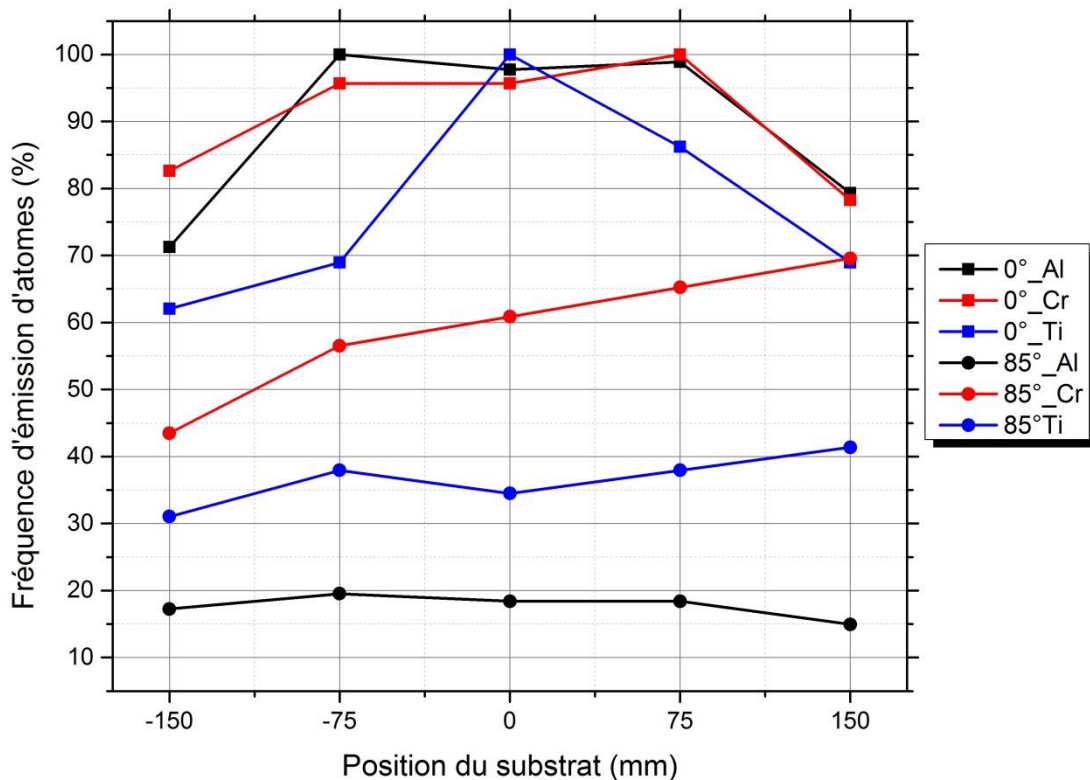


Figure IV-13. Comparaison des profils de fréquence d'émission des atomes d'aluminium, de chrome et de titane en fonction de la position des substrats et de leur orientation par rapport à la cible.



Pour  $\alpha = 0^\circ$ , les fréquences maximales d'émission d'atomes dans le cas de l'aluminium et du chrome présentent des profils similaires en fonction de la position. Une zone centrale d'au moins 150 mm ( $\pm 75$  mm) est clairement visible. Sur les extrémités, la fréquence chute. Ceci s'explique par le taux de pulvérisation proche de l'aluminium (1.08 atomes/ions) et du chrome (1.36 atomes/ions) ainsi que par la symétrie de la piste d'érosion par rapport au centre de la cible rectangulaire. Comme la cible de titane s'est déformée sous l'effet de la chaleur (§ III.4.3.3), le profil des fréquences maximales est différent de ceux des deux autres matériaux. Il ne semble pas y avoir réellement de zone de pulvérisation homogène.

Pour les substrats inclinés à un angle de  $85^\circ$ , le profil de la fréquence d'émission des atomes de chrome et de titane a tendance à augmenter avec la position des substrats. Cependant, le profil de la fréquence d'émission des atomes d'aluminium reste à peu près constant quelle que soit la position des substrats. Dans le cas du chrome et du titane, c'est un effet direct de la combinaison orientation-position. Plus le substrat descend, sa normale pointant vers le bas, moins il fait face à la cible et donc moins il capte d'atomes. Pour l'aluminium, le profil d'éjection calculé par SRIM, prédisait une éjection principale dans l'axe de la normale. Ce qui provoque ici la constance des fréquences maximales (indépendamment de l'étalement sur la cible).

On peut conclure que le profil de la fréquence d'émission des atomes dépend essentiellement de la trace d'usure de la cible rectangulaire ainsi que de la position et de l'orientation des substrats par rapport à la cible. Les substrats reçoivent un flux d'atomes provenant d'une cible étalée générant un flux oblique, et non d'une source ponctuelle avec un flux normal. Les profils d'émission d'atomes ne représentent pas les profils finaux de l'épaisseur du revêtement puisqu'elles ne prennent pas en compte la dispersion des atomes durant le transport. Néanmoins, elles nous permettent de comprendre et d'estimer les profils de l'épaisseur des dépôts métalliques (Al, Cr et Ti) en fonction de la position et de l'orientation du substrat.

Comme il vient d'être démontré, les sources « réelles » ou « équivalentes » relatives à chaque substrat peuvent prendre différentes formes, avec notamment une fraction principale et une secondaire. Or, la position théorique des substrats situés en face de la cible ou inclinés de  $85^\circ$  a été définie avec le concept d'une source ponctuelle à l'aplomb de chaque substrat. Pour avoir une description plus réelle du système cible-substrat, il est indispensable de déterminer la position et l'orientation réelle des substrats par rapport à la source équivalente. En premier lieu, nous aborderons la notion de barycentre de la source d'atomes ainsi que de barycentre du substrat. Puis, nous déterminerons l'angle d'incidence barycentre ( $\theta_{\text{barycentre}}$ ) de chaque substrat par rapport à sa source d'atomes.

#### IV.4.3. Barycentre de la source des atomes pulvérisés/angle d'incidence ( $\theta_{\text{barycentre}}$ )

Les coordonnées du barycentre de la source des atomes pulvérisés ont été calculées à partir des coordonnées initiales (x, y, z) des atomes éjectés de la cible et déposés sur le substrat. Les coordonnées de barycentre du substrat ont été calculées à partir des coordonnées finales (x, y, z) des atomes déposés sur le substrat. Ces coordonnées initiales et finales des atomes ont été

obtenues avec SIMTRA. La figure IV-14 représente les coordonnées des barycentres des sources des atomes éjectés et des barycentres des substrats en projection dans le plan (yz) de la cible.

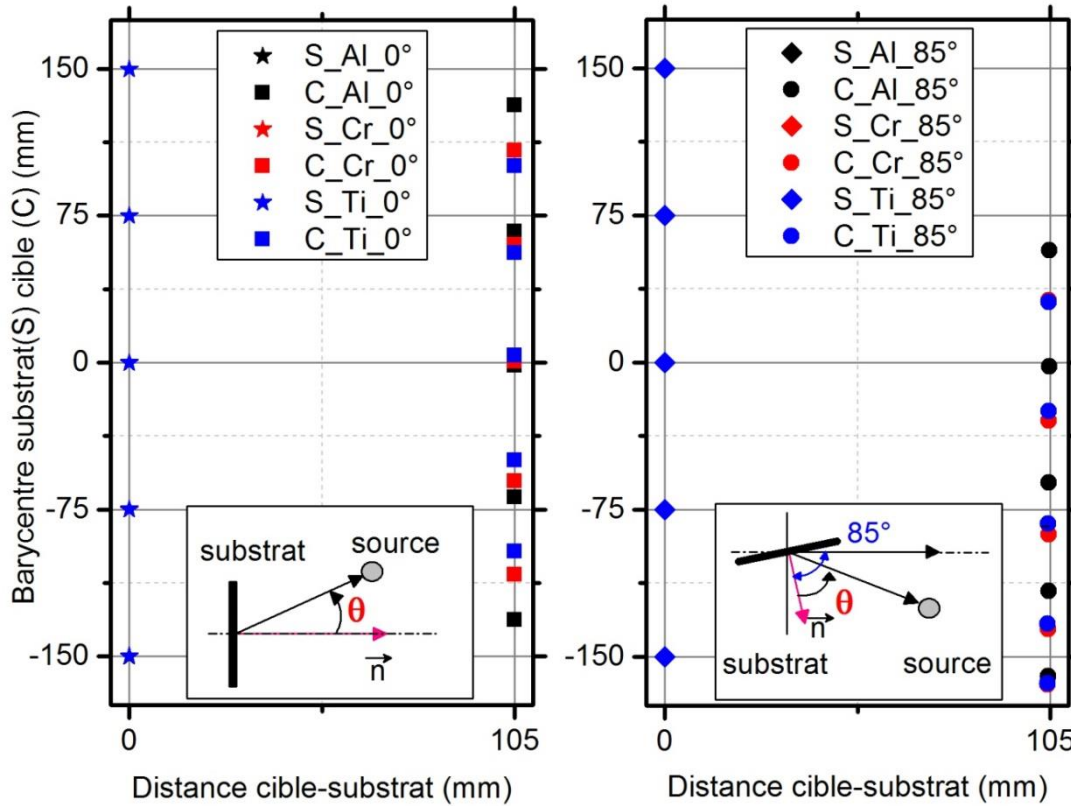


Figure IV-14. Coordonnées des barycentres des sources des atomes pulvérisés et des barycentres des substrats dans le plan (yz) de la cible.

A première vue, les coordonnées des barycentres des substrats sont équivalentes aux coordonnées théoriques de chaque substrat en face ou incliné de 85° par rapport à la cible. En revanche, les coordonnées du barycentre de la source d'atomes éjectés et déposés sur les substrats positionnés en  $P = (+150)$  et  $(+75)$  mm ont été déplacées vers le bas par rapport à la normale au substrat. De même, les coordonnées du barycentre de la source d'atomes éjectés et déposés sur les substrats positionnés en  $P = (-150)$  et  $(-75)$  mm ont été déplacées en haut par rapport à la normale du substrat. Par contre, les coordonnées du barycentre de la source d'atomes éjectés et déposés sur le substrat positionné en  $P = 0$  mm ont été légèrement déplacées soit en haut, soit en bas selon le matériau de la cible. Dans le cas des substrats inclinés de 85° par rapport à la cible, les coordonnées des barycentres sont complètement translatées vers le bas de la cible.

Les positions des barycentres de la source d'atomes éjectés par rapport à la normale de la surface des substrats (en face et inclinés) permettent de définir l'angle d'incidence barycentre ( $\theta_{\text{barycentre}}$ ) qui est l'angle d'inclinaison réel du substrat par rapport au centre de la cible équivalente.

La figure IV-15 représente les angles d'incidence barycentre ( $\theta_{\text{barycentre}}$ ) en fonction de la position et de l'orientation du substrat par rapport à la cible.

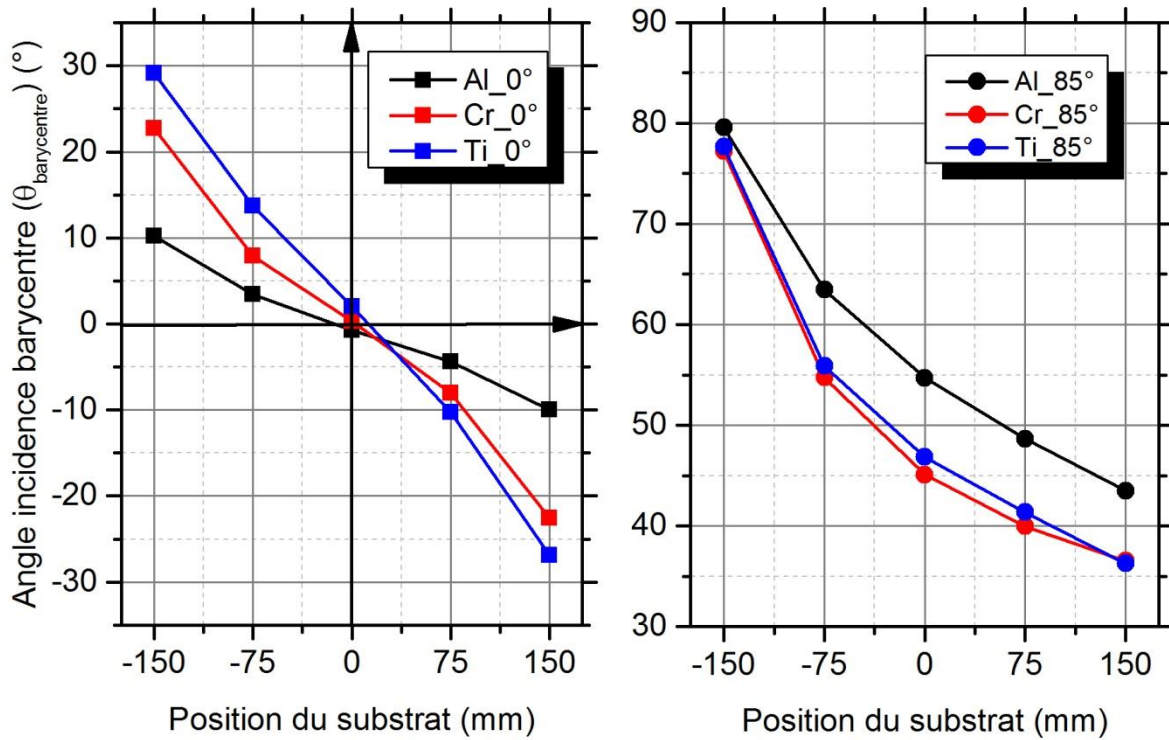


Figure IV-15. Angles d'incidence barycentre ( $\theta_{\text{barycentre}}$ ) en fonction de la position et de l'orientation du substrat par rapport à la cible.

Pour  $\alpha = 0^\circ$ , les valeurs d'angles affichées sont orientées (cf. figure IV-14). C'est ainsi que pour les substrats positionnés à (-150) et (-75) mm elles sont positives et négatives dans le cas où les substrats sont positionnés à (+75) et (+150) mm. Pour l'aluminium les angles d'incidence barycentre varient entre 10 et  $-10^\circ$ , alors que la plage atteinte par le chrome et le titane est en moyenne  $-25$  et  $25^\circ$ . On retrouve la constatation que l'aluminium est moins sensible que le chrome et le titane à la position face à la cible rectangulaire. On peut déduire que la microstructure colonnaire prédite par le diagramme de Thornton [63] des dépôts d'Al, de Cr et de Ti sera orientée vers le centre de la cible. Pour les substrats placés au milieu du porte-substrats, l'angle d'incidence barycentre des atomes d'aluminium, de chrome et de titane est environ de (-0.8), (0.3) et  $2^\circ$  respectivement. Dans ce cas, la microstructure colonnaire des dépôts (Al, Cr et Ti) sera celle attendue, perpendiculaire à la surface du substrat.

Pour  $\alpha = 85^\circ$ , les angles d'incidence des atomes d'aluminium, de chrome et de titane sur les substrats inclinés de  $85^\circ$  décroissent avec l'augmentation de la position des substrats. Les angles d'incidence barycentre des atomes de chrome et de titane sont équivalents et ils sont légèrement inférieurs par rapport aux angles d'incidence barycentre des atomes d'aluminium. Cette évolution s'explique par la variation de l'étalement vertical des sources équivalentes. A (-150 mm), la source équivalente correspond à la portion horizontale et courte de la piste

d'usure. La source équivalente est donc beaucoup plus ponctuelle que dans les autres cas et l'angle d'incidence barycentre se rapproche donc de l'angle d'inclinaison du substrat.

On peut également calculer la distance réelle source-substrat par la formule suivante :

$$d_{source-substrat} = \frac{d_{cible-substrat}}{\cos(|\alpha - \theta_{barycentre}|)} \quad (IV-1)$$

On note que les valeurs de la distance source-substrat ont été mesurées verticalement par rapport à l'axe oz du porte-substrat. Le **tableau IV-3** regroupe les valeurs de la distance réelle source-substrat pour les trois cibles (Al, Cr et Ti) en fonction de la position et de l'orientation du substrat.

Position par rapport au porte-substrats (mm)	Cible					
	Al		Cr		Ti	
Orientation (°)	0	85	0	85	0	85
	Distance source équivalente-substrat (mm)					
(+150)	107	140	114	158	118	159
(+75)	105	130	106	149	107	145
0	105	122	105	137	105	134
(-75)	105	113	106	122	108	120
(-150)	107	105	114	106	120	106

**Tableau IV-3.** Distance source équivalente-substrat en fonction de la position et de l'orientation du substrat.

On constate que la distance source-cible augmente avec la valeur absolue de l'angle d'incidence barycentre ( $\theta_{barycentre}$ ) pour les substrats en face de la cible. Les angles d'incidence barycentre des atomes de titane sont plus grands que les angles d'incidence barycentre des atomes de chrome ou que ceux d'aluminium, donc les distances réelles des substrats positionnés à (-150) et (+150) mm sont à 120 et 118 mm respectivement par rapport à la source d'émission d'atomes au lieu de 105 mm.

Cette approche permet de décrire plus finement et de manière géométrique le système source équivalente-substrat.

#### IV.4.4. Barycentre de la source des atomes pulvérisés/angle azimuthal ( $\phi_{barycentre}$ )

La figure **IV-16** représente les coordonnées des barycentres des sources des atomes éjectés et des barycentres des substrats en face et inclinés de 85° par rapport à la cible dans le plan (xy) de la cible.

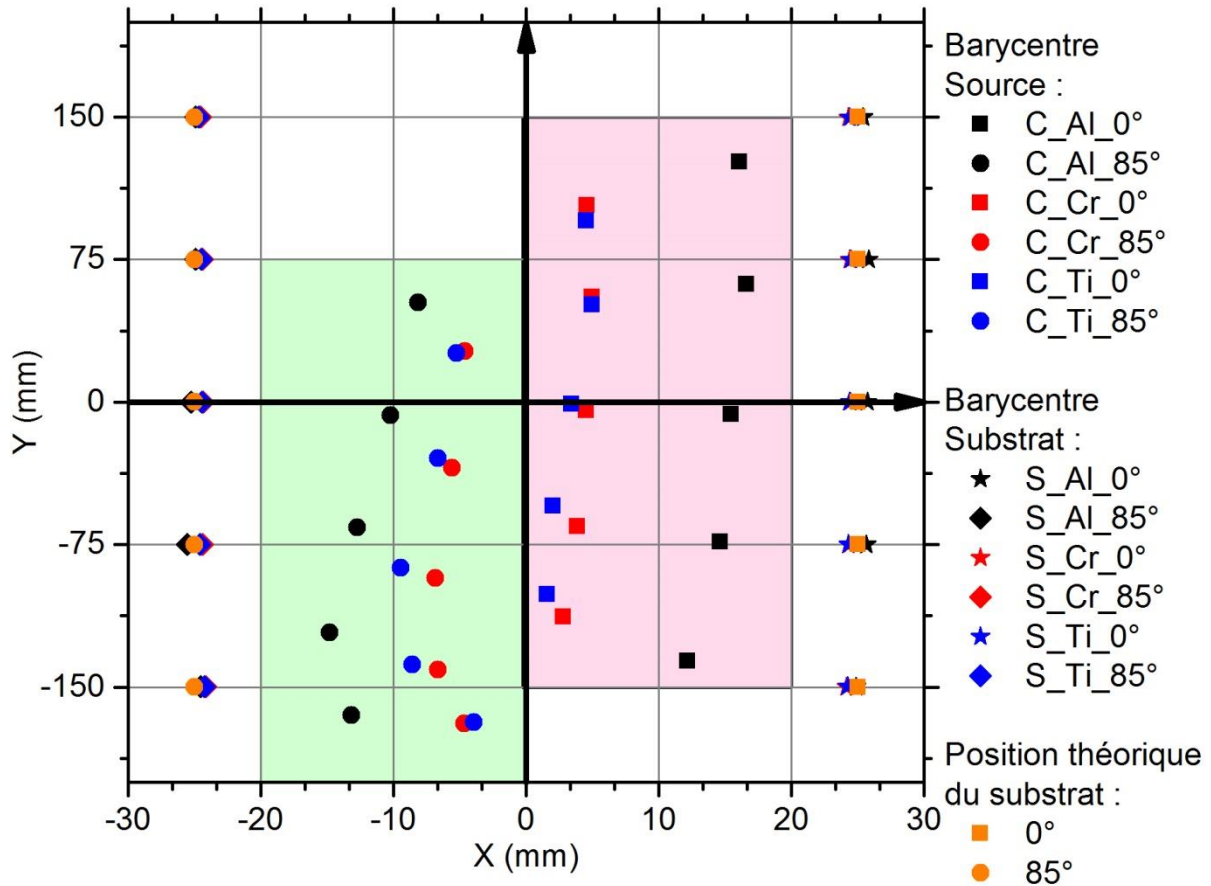


Figure IV-16. Coordonnées des barycentres des sources des atomes pulvérisés et les barycentres des substrats en face et inclinés dans le plan (xy) de la cible.

La figure IV-16 montre que les barycentres des sources d'atomes de chrome et de titane déposés sur des substrats en face de la cible sont presque équivalents. Ils sont installés à  $(4 \pm 1)$  mm à droite de l'axe vertical de la cible et les barycentres des sources d'atomes d'aluminium sont placés à  $(15 \pm 1)$  mm à droite de l'axe vertical de la cible puisque les substrats en face de la cible sont positionnés à droite du porte-substrats. Tous les barycentres des sources des atomes sont placés à droite et en face de la trace d'érosion de la cible. De même, les barycentres des sources des atomes déposés sur des substrats inclinés de 85° sont situés à gauche et en face de la trace d'érosion de la cible. Mais ils sont également un peu décalés vers le bas de la cible.

La projection des coordonnées de barycentre de la source d'atomes éjectés et les coordonnées de barycentre du substrat dans le plan (xy) de la cible permet de définir un angle azimuthal barycentre ( $\phi_{\text{barycentre}}$ ). Cet angle représente l'angle de rotation du substrat autour de son axe normal. Il varie de 0 à 180° dans les deux sens de rotation (horaire et trigonométrique). Il permet de contrôler l'aspect tridimensionnel de dépôts architecturés.

Dans cette partie, il a été démontré que l'angle d'inclinaison du substrat (par rapport à la normale de sa plaque support parallèle à la cible) n'est pas l'angle d'inclinaison du substrat par rapport au centre de la cible équivalente (sauf cas particulier comme par exemple l'évaporation, ou de la pulvérisation avec des petites cibles circulaires à basse pression).

Expérimentalement ce point est impossible à trouver alors que la simulation peut le prédire. Cependant, les angles ainsi définis ne sont qu'une description géométrique du dépôt et non la description de l'angle d'incidence des particules atteignant le substrat par rapport à la normale du substrat. Dans ce qui suit, nous nous intéressons donc à l'angle d'incidence résultant ( $\alpha_{\text{Rés}}$ ) et à l'angle azimuthal résultant ( $\varphi_{\text{Rés}}$ ) du flux d'atomes. Le calcul de ces deux angles a été effectué à partir des coordonnées finales des atomes obtenues par SIMTRA. Les deux angles ( $\alpha_{\text{Rés}}$  et  $\varphi_{\text{Rés}}$ ) permettent de définir l'architecture finale de la couche métallique.

#### IV.5. Caractérisation du flux d'incidence

La figure IV-17 présente l'angle d'incidence résultant du flux d'atomes arrivant sur le substrat en face et incliné de  $85^\circ$  par rapport à la cible.

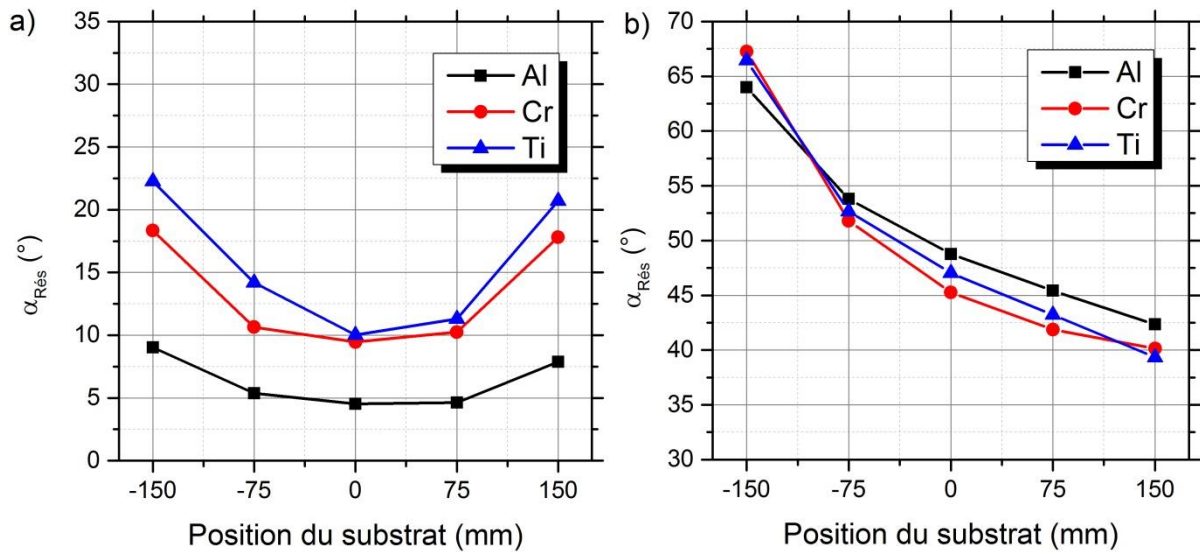


Figure IV-17. Angle d'incidence résultant du flux d'atomes arrivant sur le substrat, a) en face et b) incliné de  $85^\circ$  par rapport à la cible.

Pour les substrats en face de la cible, l'angle d'incidence résultant suit le profil en « U » constaté avec l'évolution de l'angle d'incidence barycentre : faible en position centrale, plus élevée en s'approchant des extrémités de la cible. Cependant par rapport à l'angle d'incidence barycentre qui provient d'un calcul géométrique entre deux points, l'angle d'incidence résultant intègre la distribution d'angle d'incidence dû à la dispersion durant le transport et à l'origine des atomes sur la source équivalente (qui n'est pas ponctuelle). Ainsi les valeurs d'angle aux extrémités de la plaque porte-substrat sont légèrement diminuées alors qu'au centre elles augmentent. L'aluminium présente les angles les plus faibles entre  $5$  et  $9^\circ$ , alors que le chrome et le titane varient entre  $10$  et  $22.5^\circ$  ; le titane ayant des valeurs d'angle toujours légèrement plus élevées que celles du chrome (entre  $1$  et  $5^\circ$ ). L'angle d'incidence trouvé pour l'échantillon central est dû à l'asymétrie de la probabilité d'émission par rapport au centre de la cible dans la piste d'érosion.

Pour les substrats inclinés de  $85^\circ$ , les profils d'angle d'incidence résultant du flux d'atomes d'aluminium, de chrome et de titane arrivant sur les substrats sont semblables. L'angle

d'incidence résultant du flux d'atomes arrivant sur les substrats décroît avec l'augmentation de la position du substrat. Comme pour les substrats à  $0^\circ$ , l'angle d'incidence résultant est systématiquement inférieur à l'angle d'incidence barycentre, du fait de l'étalement variable des sources équivalents sur la piste d'érosion et de la dispersion pendant le transport cible-substrat.

La figure IV-18 présente l'angle azimuthal résultant du flux d'atomes arrivant sur le substrat en face et incliné de  $85^\circ$  par rapport à la cible.

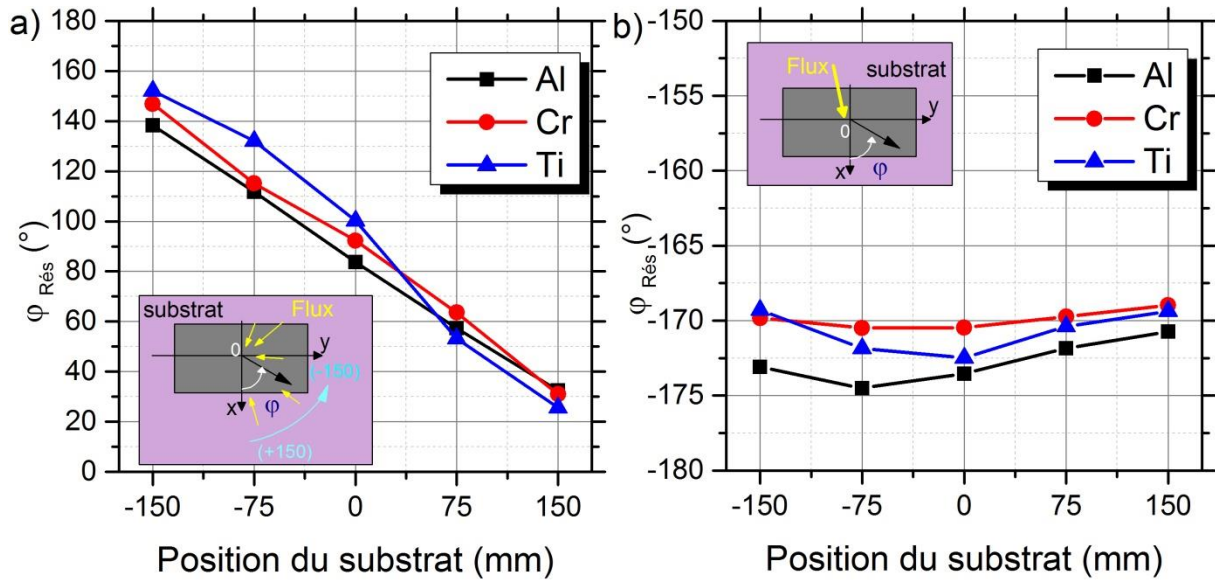


Figure IV-18. Angle azimuthal résultant du flux d'atomes arrivant sur le substrat, a) en face et b) incliné de  $85^\circ$  par rapport à la cible.

Pour les substrats en face de la cible, l'angle azimuthal résultant varie d'environ 25 à  $150^\circ$  pour les trois flux d'atomes métalliques. Cette variation est due à la non-uniformité de la piste d'érosion couplée à l'étalement de la source équivalente. Les différentes contributions opposées se compensent et ne reste donc que l'angle induit par le décalage entre la position de la source équivalente et du substrat en projection dans le plan xy de la cible (figure IV-16). L'allure moins linéaire du titane par rapport à l'aluminium et au chrome est dû encore une fois à la forme très hétérogène de la piste d'érosion de cette cible.

Pour les substrats inclinés de  $85^\circ$ , l'angle azimuthal résultant est de l'ordre de  $-172^\circ$ . Il est relativement identique pour les trois flux d'atomes métalliques. Les substrats étant inclinés, le flux ne peut venir que du côté supérieur ( $-180$ ) selon le référentiel choisi). La petite variation est due encore une fois au non alignement vertical des centres source et substrat.

Dans cette partie, il est démontré que les angles d'incidence du flux n'étaient pas égaux aux angles d'incidence barycentre. La simulation avec les paramètres expérimentaux précis (mesures de tension, de pression, de température, usure des cibles) permet d'avoir une description fine du flux d'atomes atteignant le substrat. Une description simple avec uniquement l'inclinaison du substrat ne peut pas expliquer les microstructures qui vont être présentées dans la partie suivante.

Dans ce qui suit, nous exposerons une comparaison entre les résultats de caractérisations (analyse structurale, épaisseur, analyse chimique) des dépôts métalliques (Al, Cr et Ti) et les résultats obtenus avec la simulation dont la simulation de croissance (SRIM, SIMTRA et Simul3D). D'abord, nous ferons une étude comparative des microstructures des couches métalliques obtenues après observation au MEB des sections transversales des différents revêtements et celles obtenues par simulation avec le logiciel Simul3D.

#### IV.6. Microstructure finale simulée des couches métalliques

La microstructure finale de la couche métallique simulée a été obtenue avec le logiciel Simul3D en utilisant les données de sortie du logiciel SIMTRA. Les atomes simulés de la couche occupent un volume  $(150 \times 150 \times 150)$  pixels<sup>3</sup>. Le nombre d'atomes simulés maximum est environ de  $3.2 \cdot 10^{+6}$  particules. Ce nombre correspond à l'épaisseur maximale de la couche obtenue. Puis, le nombre maximum d'atomes a été multiplié par le nombre d'atomes normalisés obtenu par SIMTRA afin d'avoir le gradient en épaisseur qui a été constaté en fonction de la position et de l'orientation du substrat. La surface du substrat est considérée comme une surface lisse et sans site de nucléation. L'énergie de collage a été fixée à 4 eV. Lorsqu'une particule atteint la surface du film, deux cas ont été étudiés :

- 1<sup>er</sup> cas (sans diffusion) : l'atome prend une position sur la surface du substrat et il reste dans cette position sans diffusion,
- 2<sup>ème</sup> cas (avec diffusion) : l'atome prend une position sur la surface du substrat puis, il a le pouvoir de se déplacer dans un rayon de 5 unités dans le cas des atomes de chrome et de titane, qui peuvent être répétées 5 fois. Pour les atomes d'aluminium, ils ont le pouvoir de se déplacer dans un rayon de 10 unités, qui peuvent être répétées 10 fois. Le critère de la mobilité des atomes sur la surface du substrat a été évoqué dans la partie bibliographique. En effet, étant plus légers, les atomes d'aluminium ont le pouvoir de se déplacer plus que les atomes de chrome ou de titane [47].

L'objectif de simuler la croissance de la couche mince sans diffusion est de déterminer l'influence de la direction préférentielle du flux d'atomes incidents sur la croissance de la couche.

Dans notre étude, nous avons comparé la microstructure de la couche métallique observée sur des images MEB des différents revêtements avec les images obtenues par la simulation. La comparaison a été réalisée en fonction de la position et de l'orientation du substrat par rapport à la cible. La valeur de l'angle des colonnes ( $\beta$ ) est déduite de mesures réalisées sur les images obtenues par MEB et sur les images obtenues par simulation. Une moyenne de cinq valeurs est ainsi réalisée. L'angle  $\beta$  est mesuré par rapport à la normale au substrat.

Dans ce qui suit, nous présentons les images MEB des sections transversales des différents revêtements et celles correspondant aux images obtenues avec simul3D pour chaque couche métallique.



#### **IV.6.1. Microstructure finale simulée de la couche d'aluminium**

Le **tableau IV-4** regroupe les images MEB des sections transversales de la couche d'aluminium, les images obtenues par la simulation dans les deux cas de diffusion et les angles d'inclinaison des colonnes en fonction de la position et de l'orientation du substrat par rapport à la cible.

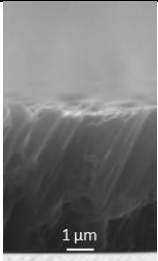
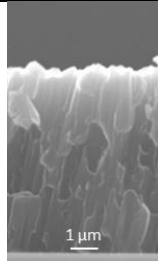
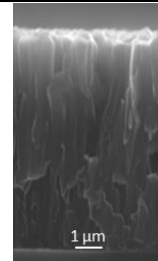
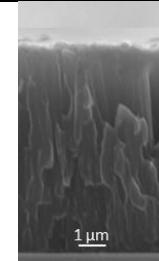
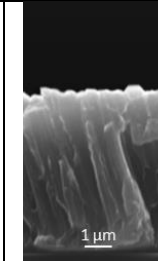
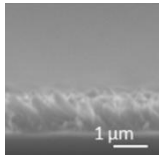
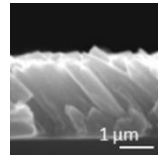
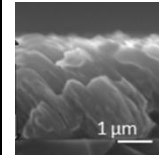
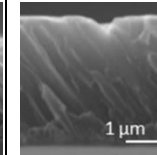
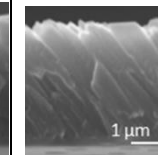

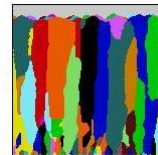
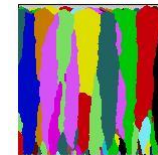
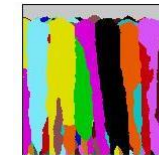
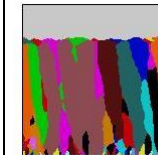





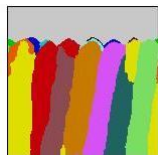
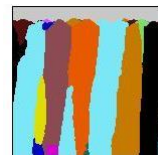
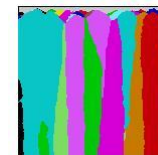
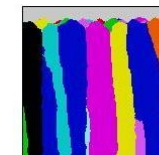
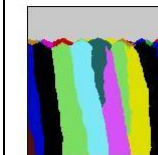


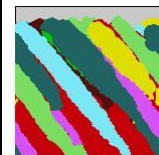


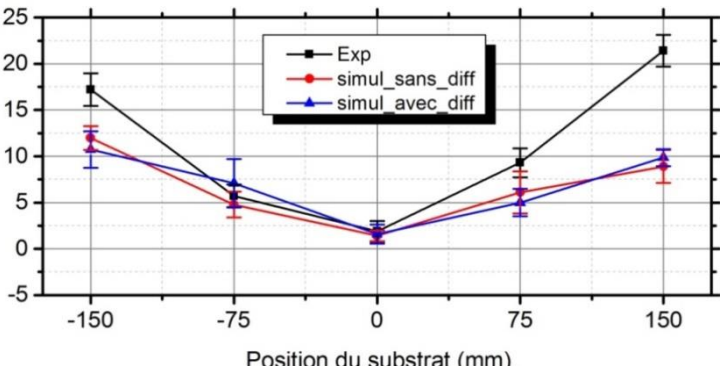
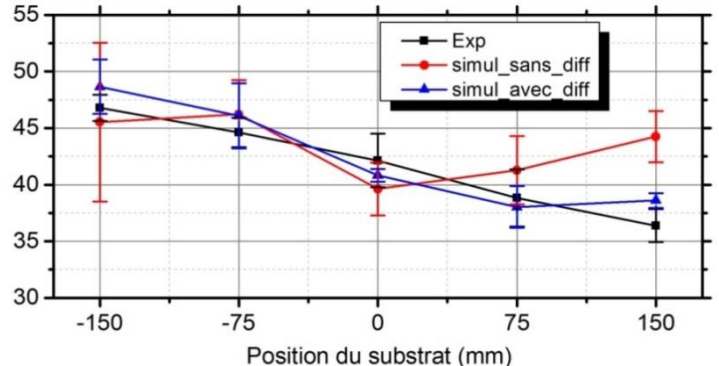
Angle $\alpha$ ( $^\circ$ )	0					85																																																				
Position (mm)	(-150)	(-75)	0	(+75)	(+150)	(-150)	(-75)	0	(+75)	(+150)																																																
MEB																																																										
Simul3D Sans diffusion																																																										
Simul3D Avec diffusion																																																										
Angle d'inclinaison des colonnes $\beta$ ( $^\circ$ )	 <table border="1"> <caption>Data for 0 degrees orientation graph</caption> <thead> <tr> <th>Position (mm)</th> <th>Exp (<math>^\circ</math>)</th> <th>simul_sans_diff (<math>^\circ</math>)</th> <th>simul_avec_diff (<math>^\circ</math>)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>-150</td> <td>17</td> <td>12</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>-75</td> <td>5</td> <td>4</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>0</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>75</td> <td>9</td> <td>5</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>150</td> <td>21</td> <td>9</td> <td>9</td> </tr> </tbody> </table>					Position (mm)	Exp ( $^\circ$ )	simul_sans_diff ( $^\circ$ )	simul_avec_diff ( $^\circ$ )	-150	17	12	10	-75	5	4	5	0	1	1	1	75	9	5	4	150	21	9	9	 <table border="1"> <caption>Data for 85 degrees orientation graph</caption> <thead> <tr> <th>Position (mm)</th> <th>Exp (<math>^\circ</math>)</th> <th>simul_sans_diff (<math>^\circ</math>)</th> <th>simul_avec_diff (<math>^\circ</math>)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>-150</td> <td>46</td> <td>45</td> <td>48</td> </tr> <tr> <td>-75</td> <td>45</td> <td>45</td> <td>46</td> </tr> <tr> <td>0</td> <td>41</td> <td>39</td> <td>41</td> </tr> <tr> <td>75</td> <td>38</td> <td>41</td> <td>38</td> </tr> <tr> <td>150</td> <td>36</td> <td>44</td> <td>38</td> </tr> </tbody> </table>					Position (mm)	Exp ( $^\circ$ )	simul_sans_diff ( $^\circ$ )	simul_avec_diff ( $^\circ$ )	-150	46	45	48	-75	45	45	46	0	41	39	41	75	38	41	38	150	36	44	38
Position (mm)	Exp ( $^\circ$ )	simul_sans_diff ( $^\circ$ )	simul_avec_diff ( $^\circ$ )																																																							
-150	17	12	10																																																							
-75	5	4	5																																																							
0	1	1	1																																																							
75	9	5	4																																																							
150	21	9	9																																																							
Position (mm)	Exp ( $^\circ$ )	simul_sans_diff ( $^\circ$ )	simul_avec_diff ( $^\circ$ )																																																							
-150	46	45	48																																																							
-75	45	45	46																																																							
0	41	39	41																																																							
75	38	41	38																																																							
150	36	44	38																																																							

Tableau IV-4. Images MEB des sections transversales de la couche d'aluminium, images obtenues par la simulation et angles d'inclinaison des colonnes en fonction de la position et de l'orientation du substrat.

L'observation au MEB des sections transversales de la couche d'aluminium révèle une variation de la microstructure colonnaire en fonction de la position et de l'orientation du substrat, comme prédit par l'étude précédente. Pour  $\alpha = 0^\circ$ , les colonnes sont bien inclinées et orientées vers le centre de la cible. Pour  $\alpha = 85^\circ$ , les colonnes sont inclinées dans la même direction sur le substrat puisque la surface du substrat incliné de  $85^\circ$  est orientée dans le même sens. Le phénomène de compétition entre les colonnes qui se produit lors des premiers stades de croissance est surtout observé sur les dépôts inclinés de  $85^\circ$ . De petites colonnes sont orientées dans la même direction générale de la croissance d'une couche inclinée à  $85^\circ$ . Sur les images de la simulation sans diffusion, on observe également clairement ce phénomène. Ces colonnes sont verticales dans les premiers nanomètres puis commencent à s'incliner quand le phénomène d'ombrage commande la croissance dans les deux cas,  $\alpha = 0^\circ$  et  $\alpha = 85^\circ$ . Lors de l'arrivée de la vapeur de flux métallique, la formation des îlots est un processus aléatoire sur la surface du substrat. Puis, les îlots croissent en colonnes ce qui conduit à un effet d'ombrage. En conséquence, un certain nombre de colonnes ne reçoivent plus d'atomes et leur croissance s'arrête [179]. Une des conséquences majeures de l'effet d'ombrage est la diminution de la densité des films [180]. En revanche, sur les images de la simulation avec diffusion, le phénomène de compétition entre les colonnes qui se produit lors des premiers stades de croissance a été évité pour  $\alpha = 0^\circ$ . Toutefois, ce phénomène est toujours observable pour les grands angles d'inclinaison ( $\alpha = 85^\circ$ ). Le diamètre des colonnes est plus large et plus constant dans le cas de la simulation avec diffusion par rapport à la simulation sans diffusion à cause de la mobilité accrue des atomes à la surface du substrat. La microstructure colonnaire change avec l'épaisseur, notamment dans les premiers stades de croissance. On peut en déduire que la microstructure de la couche simulée avec diffusion est plus proche des images MEB ce qui correspond à la forte mobilité de l'aluminium rapportée précédemment.

Pour  $\alpha = 0^\circ$ , l'angle d'inclinaison des colonnes de la microstructure simulée avec et sans diffusion est presque équivalent. On peut en déduire que la mobilité des atomes intervient uniquement dans la première phase de la croissance de la couche et qu'elle n'influe pas sur l'angle d'inclinaison des colonnes. Par contre, elle peut avoir un effet sur le diamètre des colonnes. La comparaison entre la simulation et l'expérience montre que les angles d'inclinaison des colonnes sont bien vérifiés pour les positions 0, (+75) et (-75) mm ainsi que pour les substrats inclinés ( $\alpha = 85^\circ$ ). Cependant, on constate un écart entre les angles d'inclinaison des colonnes mesurés expérimentalement et simulés pour les substrats positionnés à (+150) et (-150) mm. Ceci est probablement dû au modèle simple qui a été intégré dans le logiciel Simul3D. L'effet de gradient en épaisseur sur la couche simulée en fonction de la position et de l'orientation du substrat par rapport à la cible a été observé sur les images obtenues par la simulation.

#### IV.6.2. Microstructure finale simulée de la couche de chrome

Le **tableau IV-5** regroupe les images MEB des sections transversales de la couche de chrome, les images obtenues par la simulation dans les deux cas de diffusion et les angles d'inclinaison des colonnes en fonction de la position et de l'orientation du substrat par rapport à la cible.

Angle $\alpha$ (°)	0					85																																																				
Position (mm)	(-150)	(-75)	0	(+75)	(+150)	(-150)	(-75)	0	(+75)	(+150)																																																
MEB																																																										
Simul3D Sans diffusion																																																										
Simul3D Avec diffusion																																																										
Angle d'inclinaison des colonnes $\beta$ (°)	<table border="1"> <caption>Data for Graph 1: <math>\alpha = 0^\circ</math></caption> <thead> <tr> <th>Position (mm)</th> <th>Exp (°)</th> <th>simul_sans_diff (°)</th> <th>simul_avec_diff (°)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>-150</td> <td>10</td> <td>19</td> <td>19</td> </tr> <tr> <td>-75</td> <td>6</td> <td>7</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>0</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>75</td> <td>3</td> <td>7</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>150</td> <td>5</td> <td>18</td> <td>18</td> </tr> </tbody> </table>					Position (mm)	Exp (°)	simul_sans_diff (°)	simul_avec_diff (°)	-150	10	19	19	-75	6	7	7	0	0	1	1	75	3	7	7	150	5	18	18	<table border="1"> <caption>Data for Graph 2: <math>\alpha = 85^\circ</math></caption> <thead> <tr> <th>Position (mm)</th> <th>Exp (°)</th> <th>simul_sans_diff (°)</th> <th>simul_avec_diff (°)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>-150</td> <td>50</td> <td>48</td> <td>48</td> </tr> <tr> <td>-75</td> <td>42</td> <td>39</td> <td>39</td> </tr> <tr> <td>0</td> <td>38</td> <td>37</td> <td>37</td> </tr> <tr> <td>75</td> <td>35</td> <td>35</td> <td>35</td> </tr> <tr> <td>150</td> <td>33</td> <td>34</td> <td>34</td> </tr> </tbody> </table>					Position (mm)	Exp (°)	simul_sans_diff (°)	simul_avec_diff (°)	-150	50	48	48	-75	42	39	39	0	38	37	37	75	35	35	35	150	33	34	34
Position (mm)	Exp (°)	simul_sans_diff (°)	simul_avec_diff (°)																																																							
-150	10	19	19																																																							
-75	6	7	7																																																							
0	0	1	1																																																							
75	3	7	7																																																							
150	5	18	18																																																							
Position (mm)	Exp (°)	simul_sans_diff (°)	simul_avec_diff (°)																																																							
-150	50	48	48																																																							
-75	42	39	39																																																							
0	38	37	37																																																							
75	35	35	35																																																							
150	33	34	34																																																							

**Tableau IV-5.** Images MEB des sections transversales de la couche de chrome, images obtenues par la simulation et angles d'inclinaison des colonnes en fonction de la position et de l'orientation du substrat.

Les images MEB des sections transversales de la couche de chrome montrent une variation de la microstructure colonnaire en fonction de la position et de l'inclinaison du substrat par rapport à la cible. Pour  $\alpha = 0^\circ$ , la microstructure colonnaire de la couche déposée sur les substrats positionnés en haut ((+75) et (+150) mm) et en bas ((-75) et (-150) mm) du porte-substrats est symétrique. Ceci s'explique par la position des substrats par rapport aux barycentres de la source d'émission des atomes qui a été évoquée dans le paragraphe IV-4.3. De même, pour  $\alpha = 85^\circ$ , les colonnes sont orientées dans la même direction que le flux d'incidence.

On constate que quelle que soit la position et l'orientation du substrat par rapport à la cible, le phénomène de compétition entre les colonnes lors des premiers stades de croissance est observable sur les sections transversales de la couche de chrome. Les petites colonnes sont orientées dans la même direction générale de la croissance d'une couche mais ce n'est pas le cas de la simulation. La simulation sans diffusion montre de petites colonnes perpendiculaires à la surface du substrat. En revanche, la simulation avec diffusion permet de mettre en évidence des petites colonnes légèrement orientées dans la direction de la croissance de la couche. Dans ce cas, les atomes ont la possibilité de se déplacer sur la surface du substrat puis dans la couche de chrome en cours de croissance, ce qui permet à ces derniers de rejoindre les atomes au cours du processus de croissance. La comparaison entre les images MEB et les images de la simulation permet de déduire que la microstructure de la couche simulée avec diffusion est relativement en accord avec les observations faites par MEB.

L'angle d'inclinaison des colonnes de la microstructure simulée avec et sans diffusion est très proche pour  $\alpha = 0^\circ$  et pour  $\alpha = 85^\circ$ . De même, on peut déduire que la mobilité des atomes intervient uniquement dans la première phase de la croissance de la couche et qu'elle n'influe pas sur l'angle d'inclinaison des colonnes. En revanche, elle a un effet sur le diamètre des colonnes. On observe cette tendance sur l'image de la microstructure de la couche déposée sur un substrat incliné de  $85^\circ$  et positionné à (-150) mm. Pour  $\alpha = 0^\circ$ , les angles d'inclinaison des colonnes simulés avec et sans diffusion sont supérieurs à ceux des angles mesurés sur les images MEB. Pour  $\alpha = 85^\circ$ , les angles d'inclinaison des colonnes simulés avec et sans diffusion sont en accord avec les angles mesurés sur les images MEB.

On remarque que l'effet de gradient en épaisseur sur la couche simulée en fonction de la position et de l'orientation du substrat par rapport à la cible est observable sur les images obtenues par simulation.

#### IV.6.3. Microstructure finale simulée de la couche de titane

Le [tableau IV-6](#) regroupe les images MEB des sections transversales de la couche de titane, les images obtenues par la simulation dans les deux cas de diffusion et les angles d'inclinaison des colonnes en fonction de la position et de l'orientation du substrat par rapport à la cible.

Angle $\alpha$ (°)	0					85																																																				
Position (mm)	(-150)	(-75)	0	(+75)	(+150)	(-150)	(-75)	0	(+75)	(+150)																																																
MEB																																																										
Simul3D Sans diffusion																																																										
Simul3D Avec diffusion																																																										
Angle d'inclinaison des colonnes $\beta$ (°)	<table border="1"> <caption>Data for 0° substrate angle graph</caption> <thead> <tr> <th>Position (mm)</th> <th>Exp (°)</th> <th>simul_sans_diff (°)</th> <th>simul_avec_diff (°)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>-150</td> <td>21</td> <td>21</td> <td>21</td> </tr> <tr> <td>-75</td> <td>7</td> <td>13</td> <td>13</td> </tr> <tr> <td>0</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>75</td> <td>11</td> <td>10</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>150</td> <td>26</td> <td>20</td> <td>20</td> </tr> </tbody> </table>					Position (mm)	Exp (°)	simul_sans_diff (°)	simul_avec_diff (°)	-150	21	21	21	-75	7	13	13	0	2	2	2	75	11	10	10	150	26	20	20	<table border="1"> <caption>Data for 85° substrate angle graph</caption> <thead> <tr> <th>Position (mm)</th> <th>Exp (°)</th> <th>simul_sans_diff (°)</th> <th>simul_avec_diff (°)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>-150</td> <td>46</td> <td>46</td> <td>46</td> </tr> <tr> <td>-75</td> <td>35</td> <td>43</td> <td>36</td> </tr> <tr> <td>0</td> <td>29</td> <td>37</td> <td>35</td> </tr> <tr> <td>75</td> <td>28</td> <td>36</td> <td>34</td> </tr> <tr> <td>150</td> <td>24</td> <td>33</td> <td>31</td> </tr> </tbody> </table>					Position (mm)	Exp (°)	simul_sans_diff (°)	simul_avec_diff (°)	-150	46	46	46	-75	35	43	36	0	29	37	35	75	28	36	34	150	24	33	31
Position (mm)	Exp (°)	simul_sans_diff (°)	simul_avec_diff (°)																																																							
-150	21	21	21																																																							
-75	7	13	13																																																							
0	2	2	2																																																							
75	11	10	10																																																							
150	26	20	20																																																							
Position (mm)	Exp (°)	simul_sans_diff (°)	simul_avec_diff (°)																																																							
-150	46	46	46																																																							
-75	35	43	36																																																							
0	29	37	35																																																							
75	28	36	34																																																							
150	24	33	31																																																							

Tableau IV-6. Images MEB des sections transversales de la couche de titane, images obtenues par la simulation et angles d'inclinaison des colonnes en fonction de la position et de l'orientation du substrat.

Les images MEB montrent que le revêtement de titane développe une microstructure colonnaire plus au moins dense. Les colonnes des dépôts de titane sont dirigées vers le centre de la cible pour  $\alpha = 0^\circ$ . Pour  $\alpha = 85^\circ$ , les colonnes de tous les dépôts de Ti sont orientées dans la même direction. Ceci a été bien prédit par la simulation. De même que pour les revêtements d'aluminium et de chrome, le phénomène de compétition entre les colonnes lors des premiers stades de croissance est observable sur les sections transversales de la couche de titane quelle que soit la position et l'orientation des substrats par rapport à la cible. La comparaison entre la simulation avec et sans diffusion révèle que les microstructures simulées les plus proches des images MEB sont les images de la simulation avec diffusion. Les angles d'inclinaison des colonnes de la microstructure simulée avec et sans diffusion sont semblables, et ils sont en accord avec les images MEB pour  $\alpha = 0^\circ$ . Pour  $\alpha = 85^\circ$ , les angles d'inclinaison des colonnes de la microstructure simulée avec et sans diffusion sont légèrement supérieurs aux angles des colonnes mesurés sur les images MEB. Ceci est probablement dû à la cristallisation de la couche de titane qui n'est pas encore prise en compte dans la simulation.

De même, l'effet de gradient en épaisseur sur la couche simulée en fonction de la position et de l'orientation du substrat par rapport à la cible a été observé sur les images obtenues par la simulation.

On peut conclure que l'angle d'inclinaison des colonnes dépend principalement de l'angle d'incidence du flux, de l'effet d'ombrage et de la nature du matériau de dépôt. La direction de l'angle d'inclinaison des colonnes prédit par le calcul de l'angle d'incidence barycentre a été vérifiée avec les images Simul3D. L'écart entre l'angle des colonnes obtenu expérimentalement et numériquement peut être expliqué par la cristallinité des couches (non prise en compte dans la simulation). La simulation avec Simul3D avec diffusion montre que la mobilité des atomes n'a pas d'influence marquée sur l'angle d'inclinaison des colonnes. Néanmoins, elle a un effet sur le diamètre des colonnes. Le phénomène de compétition entre les colonnes qui se produit lors des premiers stades de croissance a été bien observé dans le cas de la simulation avec Simul3D sans diffusion. La simulation avec Simul3D permet de prédire le profil et le gradient de l'épaisseur en fonction de la position et de l'orientation du substrat par rapport à la cible.

Dans ce qui suit, nous nous sommes intéressés à l'épaisseur des dépôts. À partir des sections transversales de la couche simulée et celle obtenue expérimentalement (MEB), nous déduisons l'épaisseur normalisée de la couche. Ensuite, nous les comparons avec le nombre d'atomes normalisés obtenu avec SIMTRA.

#### **IV.7. Epaisseur et nombre de particules**

La mesure de l'épaisseur expérimentale des dépôts métalliques (Al, Cr et Ti) s'effectue à l'aide du MEB par l'observation de la coupe transverse de chaque revêtement. Trois mesures ont été effectuées pour déterminer une valeur moyenne de l'épaisseur de chaque dépôt. Il a été constaté que l'épaisseur de dépôts élaborés sur un substrat en face de la cible est relativement homogène sur toute la surface du substrat. En revanche, les dépôts obtenus sur un substrat incliné se caractérisent par une inhomogénéité en épaisseur. Les films sont d'autant plus épais

que la distance cible-substrat est faible [181]. L'épaisseur moyenne d'une couche inclinée a été calculée à partir de la différence en épaisseur entre deux extrémités et le milieu d'une couche ( $e_1$ ,  $e_2$  et  $e_3$ ) (Figure IV-19). Pour cela, l'incertitude dans les mesures de l'épaisseur de la couche sur substrat incliné est plus marquée que l'incertitude dans les mesures de l'épaisseur de la couche obtenue en face de la cible.

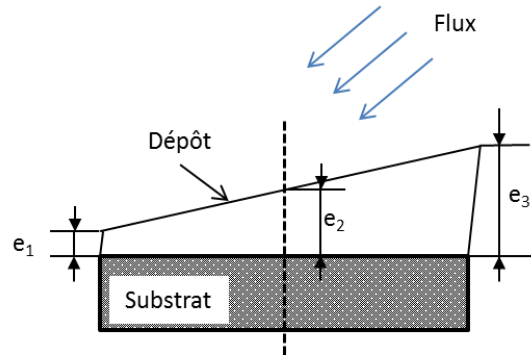


Figure IV-19. Différence en épaisseur entre deux extrémités et le milieu d'une couche inclinée.

La comparaison de l'épaisseur de la couche a été effectuée entre :

- le profil de l'épaisseur normalisée de la couche obtenue expérimentalement (MEB),
- le profil de l'épaisseur normalisée de la couche simulée obtenue avec Simul3D,
- le profil du nombre d'atomes normalisé obtenu avec SIMTRA.

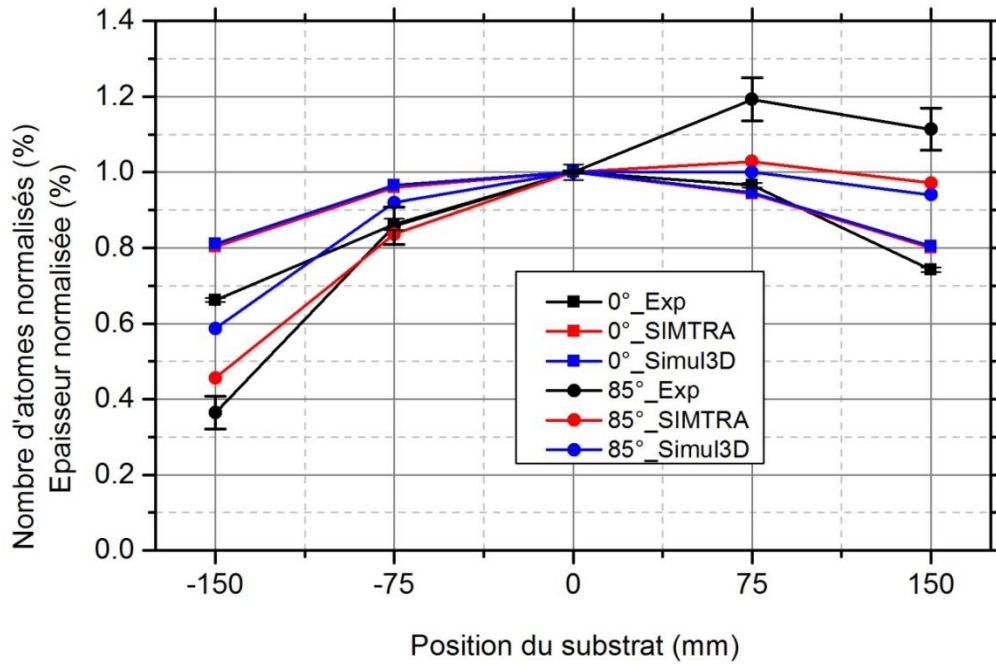
L'épaisseur de la couche obtenue expérimentalement avec les observations de la section transverse de la couche représente l'épaisseur réelle de la couche. Elle prend en compte le nombre d'atomes déposés sur la surface du substrat, les vides inter-colonnaires (effet d'ombrage), la cristallinité du dépôt, la distance cible/substrat et la nature du matériau (taux de pulvérisation). L'épaisseur de la couche simulée avec Simul3D prend en compte le nombre de particules injectées dans le volume de la couche simulée et des vides inter-colonnaires. Mais elle ne prend pas en compte, ni la cristallinité du dépôt, ni la nature du matériau. En revanche, le nombre d'atomes obtenu avec SIMTRA représente uniquement le nombre d'atomes arrivant sur la surface du substrat.

L'épaisseur utilisée dans cette étude est normalisée par rapport à l'épaisseur d'une couche déposée sur un substrat positionné au milieu du porte-substrats ( $P = 0$  mm). Le nombre d'atomes normalisé est égal au rapport du nombre d'atomes détectés par la surface du substrat sur le nombre d'atomes interceptés par la surface du substrat positionné au milieu du porte-substrats ( $P = 0$  mm).

#### IV.7.1. Epaisseur normalisée du dépôt d'Al / nombre d'atomes normalisés

La figure IV-20 présente une comparaison entre l'épaisseur normalisée du dépôt d'Al obtenue avec MEB, avec Simul3D et le nombre d'atomes d'aluminium normalisés en fonction de la position et de l'orientation de la surface du substrat par rapport à la cible.





**Figure IV-20.** Épaisseur normalisée du dépôt d'Al et nombre d'atomes d'aluminium normalisé en fonction de la position et de l'orientation de la surface du substrat par rapport à la cible.

A partir des images MEB de la coupe transverse, l'épaisseur du dépôt d'Al déposé sur un substrat en face de la cible et au milieu du porte-substrats ( $P = 0$  mm) est environ de  $(8.1 \pm 0.1) \mu\text{m}$ . De même, l'épaisseur du dépôt d'Al déposé sur un substrat incliné de  $85^\circ$  par rapport à la cible et au milieu du porte-substrats est environ de  $(2.7 \pm 0.1) \mu\text{m}$ . L'épaisseur du dépôt d'Al déposé sur un substrat en face de la cible et au milieu du porte-substrat est plus élevée que l'épaisseur du dépôt d'Al déposé sur un substrat incliné de  $85^\circ$ . L'influence de l'angle d'incidence du flux sur la variation de l'épaisseur a été constatée dans plusieurs travaux scientifiques [182] [183] [184] [185].

Pour  $\alpha = 0^\circ$ , les deux profils de la simulation (SIMTRA et Simul3D) sont équivalents. On constate que le profil de l'épaisseur mesuré expérimentalement et le profil du nombre d'atomes normalisés sont semblables dans le cas où la position du substrat est égale à 0, 75 et 150 mm. En revanche, dans le cas où le substrat est positionné à (-75) et (-150) mm, le profil de l'épaisseur mesurée est inférieur à celui du nombre d'atomes normalisés. Ceci est probablement dû à la trace d'usure de la cible et à la présence de la zone dite « coin croix ». Les substrats en face de cette zone reçoivent plus d'atomes par rapport aux autres substrats.

Pour  $\alpha = 85^\circ$ , l'épaisseur de la couche diminue avec la position du substrat puisque la surface du substrat incliné de  $85^\circ$  et positionné à 150 mm peut recevoir une grande quantité d'atomes venant de flux obliques par rapport à une surface du substrat inclinée de  $85^\circ$  et positionnée à (-150) mm. On peut en déduire que l'épaisseur de la couche dépend principalement de l'orientation et de la position de la surface du substrat par rapport à la trace d'érosion de la cible. Les deux profils de la simulation (SIMTRA et Simul3D) sont équivalents dans le cas où le substrat est positionné à +75 et +150 mm. En revanche, on

observe un écart entre les deux profils dans le cas (-75) et (-150) mm. Cela veut dire que les couches déposées sur le substrat positionné à (-75) et (-150) mm sont plus poreuses que les couches déposées sur le substrat positionné à (+75) et (+150) mm. On obtient la même conclusion dans le cas de la comparaison entre les profils de la simulation et le profil de l'épaisseur obtenue expérimentalement.

#### IV.7.2. Epaisseur normalisée du dépôt de Cr / nombre d'atomes normalisés

La figure IV-21 présente une comparaison entre l'épaisseur normalisée du dépôt de Cr obtenue expérimentalement, avec les images de la couche simulée (Simul3D) et le nombre d'atomes de chrome normalisé obtenu avec SIMTRA en fonction de la position et de l'orientation de la surface du substrat par rapport à la cible.

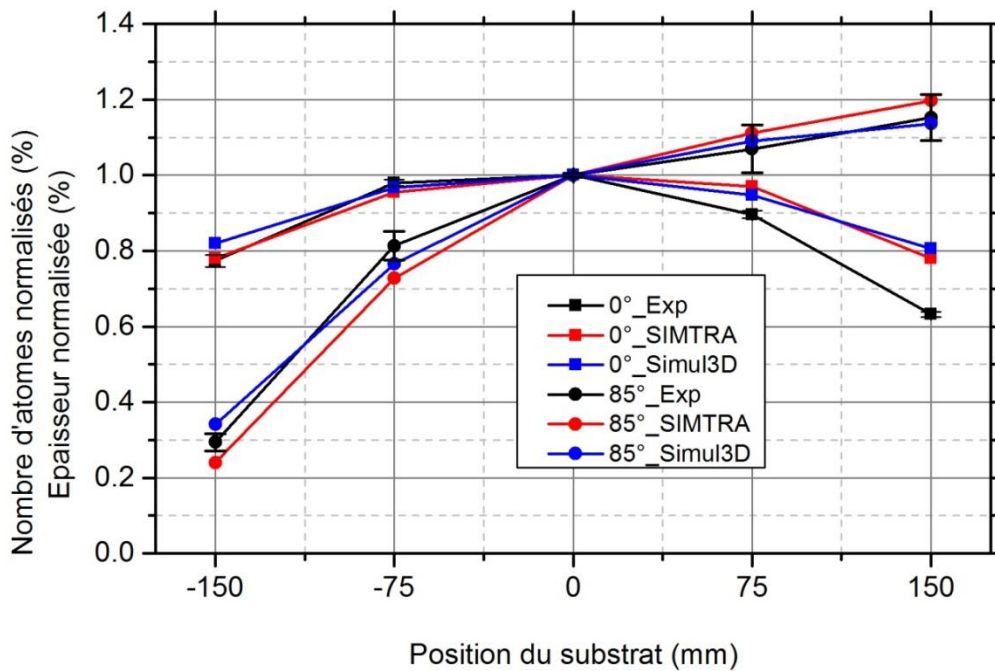


Figure IV-20. Epaisseur normalisée du dépôt de Cr et nombre d'atomes de chrome normalisés en fonction de la position et de l'orientation de la surface du substrat par rapport à la cible.

Expérimentalement (MEB), l'épaisseur du dépôt de chrome déposé sur un substrat en face de la cible et au milieu du porte-substrats ( $P = 0$  mm) est environ de  $(8.5 \pm 0.01) \mu\text{m}$ . De même, l'épaisseur du dépôt de chrome déposé sur un substrat incliné de  $85^\circ$  par rapport à la cible et au milieu du porte-substrats est environ de  $(3.5 \pm 0.02) \mu\text{m}$ .

Dans le cas  $\alpha = 0^\circ$ ,  $P = (-75)$  et  $P = (-150)$ , les deux profils de la simulation correspondent bien au profil de l'épaisseur mesurée expérimentalement. Dans le cas où  $P = (+75)$  et  $P = (+150)$  mm, le profil de l'épaisseur est légèrement inférieur aux deux profils de la simulation (SIMTRA et Simul3D). Cela est dû à la trace d'usure (zone « coin croix »).

Pour  $\alpha = 85^\circ$ , l'épaisseur de la couche diminue avec l'augmentation de la position du substrat. Les explications précédentes dans le cas de la couche d'aluminium sont valables dans ce cas.

L'épaisseur de la couche dépend principalement de l'orientation et de la position de la surface du substrat par rapport à la trace d'érosion de la cible.

Dans le cas où  $P = (-75)$  et  $P = (-150)$ , le profil de la simulation SIMTRA (nombre d'atomes) est légèrement inférieur à celui de l'épaisseur, et inversement dans le cas  $P = (+75)$  et  $P = (+150)$ . Cela veut dire que la couche déposée sur le substrat positionné à  $P = (-75)$  et  $P = (-150)$  est plus poreuse que la couche déposée sur le substrat à  $P = (+75)$  et  $P = (+150)$ .

#### IV.7.3. Epaisseur normalisée du dépôt de Ti / nombre d'atomes normalisés

La figure IV-22 présente une comparaison entre l'épaisseur normalisée du dépôt de Ti obtenue expérimentalement, avec Simul3D et le nombre d'atomes de titane normalisé en fonction de la position et de l'orientation de la surface du substrat par rapport à la cible.

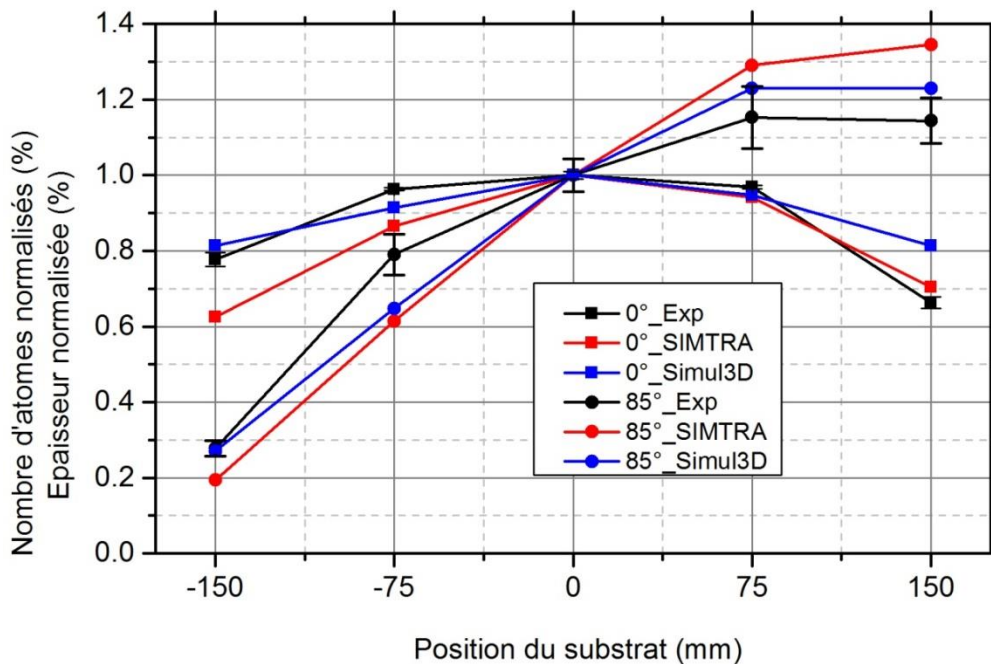


Figure IV-21. Epaisseur normalisée du dépôt de Ti et nombre d'atomes de titane normalisé en fonction de la position et de l'orientation de la surface du substrat par rapport à la cible.

L'épaisseur déterminée expérimentalement du dépôt de titane déposé sur un substrat en face de la cible et au milieu du porte-substrats ( $P = 0$  mm) est environ de  $(6.8 \pm 0.1) \mu\text{m}$ . L'épaisseur du dépôt de titane déposé sur un substrat incliné de  $85^\circ$  par rapport à la cible et au milieu du porte-substrats est environ de  $(3.5 \pm 0.2) \mu\text{m}$ .

Dans le cas  $\alpha = 0^\circ$ , l'épaisseur de la couche déposée sur le substrat positionné à  $P = (+75)$  et  $P = (+150)$  est supérieure à celle pour  $P = (-75)$  et  $P = (-150)$ . Cela est dû à la trace d'usure de la cible. Les deux profils de la simulation (SIMTRA et Simul3D) sont assez différents. On constate le même phénomène pour  $\alpha = 85^\circ$ . Cette dispersion des valeurs est due à l'érosion inhomogène de la cible.

On peut conclure que le profil de l'érosion de la cible rectangulaire joue un rôle dominant sur l'épaisseur de la couche finale. L'épaisseur de la couche métallique est influencée par la position et l'orientation de la surface du substrat, donc par le flux incident. Les mesures expérimentales de l'épaisseur de la couche permettent de déterminer l'influence de la zone dite « coin croix ». Le nombre d'atomes normalisé obtenu par SIMTRA permet de prédire les revêtements les plus poreux par rapport au plus denses. La simulation donne des résultats particulièrement cohérents avec la variation d'épaisseur du chrome. Pour l'aluminium et le titane des variations sont présentes. Même si les caractéristiques du flux expliquent beaucoup de points, un effet « matériau » est notable.

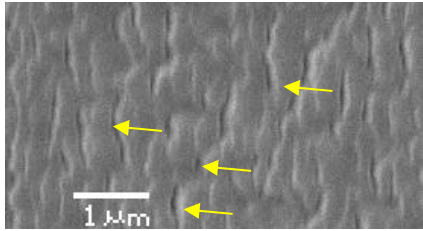
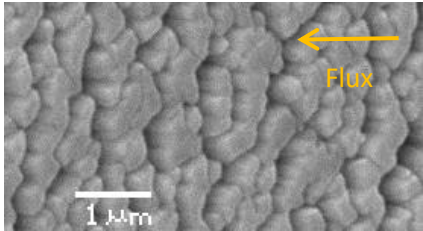
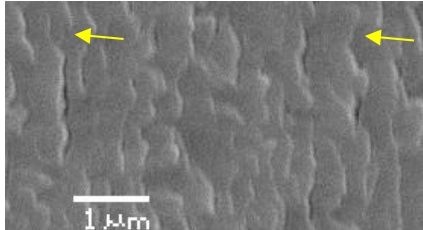
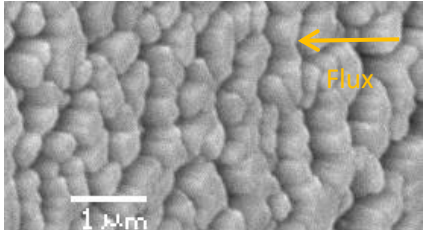
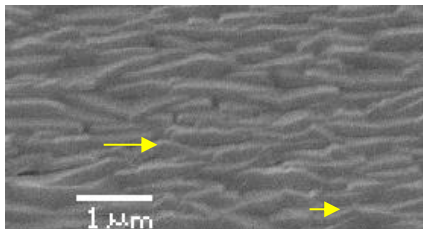
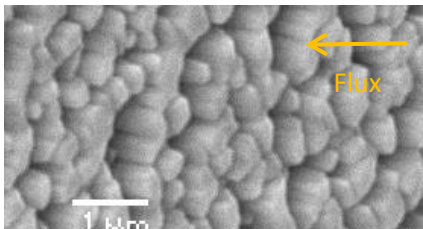
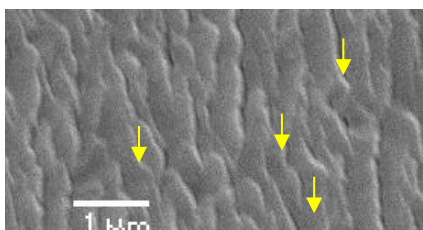
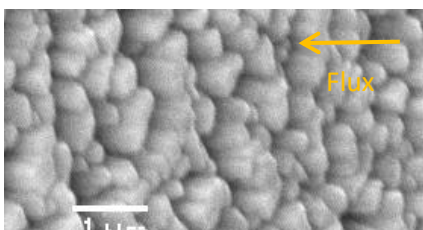
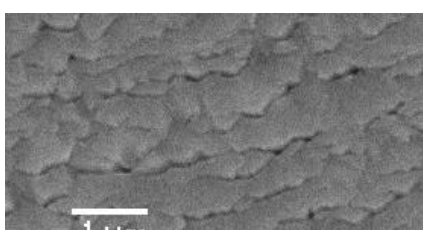
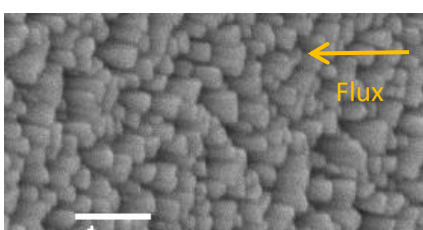
Dans ce qui suit, nous nous sommes intéressés à l'aspect de la surface des couches obtenues expérimentalement. Sont également quantifiés le taux de porosité et la rugosité des couches simulées avec Simul3D.

## **IV.8. Analyse de la surface des dépôts métalliques**

### **IV.8.1. Analyse de la surface des dépôts métalliques expérimentaux (Al, Cr et Ti)**

Afin de vérifier la présence de porosités dans nos couches, nous examinons à titre d'exemple les images MEB des surfaces des films de Cr déposés sur des substrats en face et inclinés par rapport à la cible en fonction de la position du substrat ([Tableau IV-7](#)). Les images MEB des surfaces des films d'Al et de Ti sont présentées dans les [Annexes 5](#) et [6](#).

IV. Etude la position et l'orientation du substrat par rapport à la cible rectangulaire

Position du substrat (mm)	Orientation du substrat par rapport à la cible $\alpha$ ( $^{\circ}$ )	
	$\alpha = 0^{\circ}$	$\alpha = 85^{\circ}$
P = (+150)		
P = (+75)		
P = 0		
P = (-75)		
P = (-150)		

**Tableau IV-7.** Images MEB des surfaces des films de Cr déposés sur des substrats en face ou inclinés de  $85^{\circ}$  par rapport à la cible.

Pour  $\alpha = 0^{\circ}$ , le dépôt de Cr déposé sur un substrat en face de la cible (P = 0 mm) présente une microstructure en forme de grains allongés. La longueur moyenne des grains est d'environ

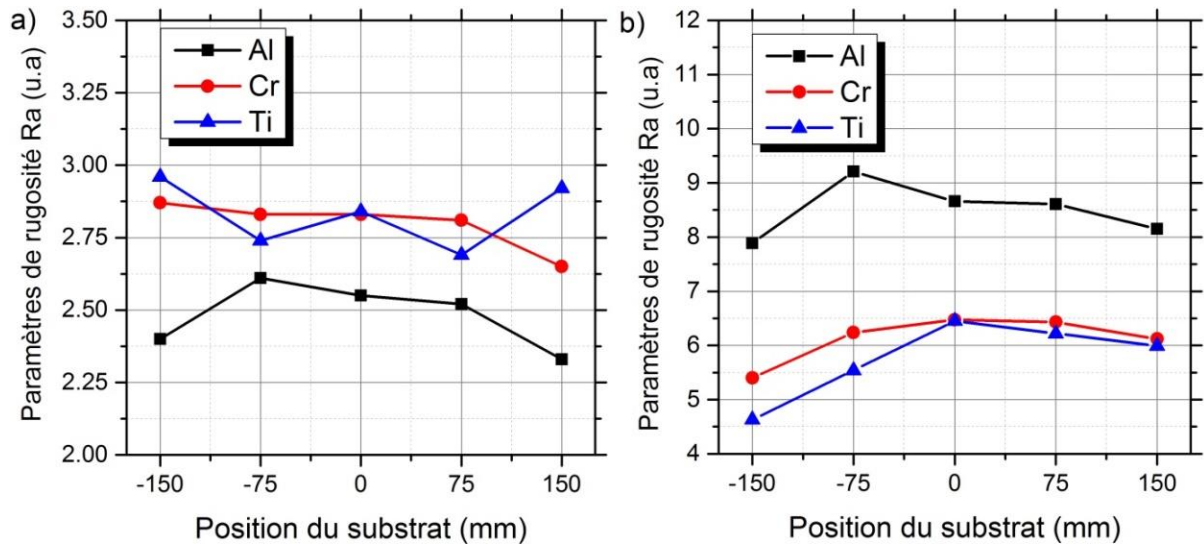
( $1.7 \pm 0.4$ )  $\mu\text{m}$ . On constate l'existence de vide (porosité) entre les extrémités des grains. On aperçoit que plus on s'éloigne du centre du porte-substrats ( $P = \pm 75$  et  $P = \pm 150$ ) mm, plus les porosités deviennent nombreuses et ouvertes. Les grains deviennent également de plus en plus larges. Les dépôts de chrome déposés sur les substrats positionnés à  $P = +75$  mm,  $P = -75$  mm et  $P = +150$  mm,  $P = -150$  mm sont assez proches en apparences. Ceci s'explique par la position des substrats par rapport à la source d'émission d'atomes. Les substrats reçoivent simultanément un flux normal et une quantité d'atomes venant de tous les points de la piste d'érosion. Pour  $\alpha = 85^\circ$ , les dépôts présentent une surface rugueuse et poreuse. On constate que la taille des grains augmente avec la position des substrats. Le dépôt obtenu sur un substrat placé à (-150) mm se caractérise par des petites colonnes. Ceci s'explique par la diminution de l'épaisseur de dépôts en fonction de la position du substrat incliné de  $85^\circ$  par rapport à la cible (le dépôt obtenu à -150 mm est bien moins épais et constitué de plus petites colonnes que celui obtenu à + 150 mm cf. Tab IV-5).

Les observations et explications précédentes sont valables pour l'évolution de la microstructure des dépôts d'aluminium et de titane en fonction de la position et de l'orientation du substrat (Annexe 5 et 6). Pour  $\alpha = 0^\circ$ , le dépôt d'Al déposé sur un substrat en face de la cible ( $P = 0$  mm) présente une microstructure relativement dense à gros cristaux répartis sur la surface et séparés par des pores. Les revêtements de titane sont caractérisés par une morphologie nodulaire dense. À  $\alpha = 85^\circ$ , la microstructure des couches d'aluminium présente une surface rugueuse avec de grands cristaux. Ces gros cristaux ne sont évidemment pas présents dans la simulation. La taille des cristaux augmente avec la position du substrat tout comme la présence de vide inter colonnaires. Pour le titane, des petits cristaux hexagonaux et une rugosité relativement importante ont été observés en surface. Dans la littérature, il a été constaté que le taux de porosité et la rugosité de la surface du dépôt GLAD (Cr [132], ZnS [184],  $\text{ZrO}_2$ -4 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [185],  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  [186]) augmentent avec l'angle d'incidence de flux.

Dans ce qui suit, nous déterminons le paramètre de rugosité «  $R_a$  » de la surface des dépôts métalliques.

#### IV.8.2. Rugosité de la surface des dépôts métalliques simulés (Al, Cr et Ti)

La figure IV-22 présente les profils de la rugosité de dépôts métalliques (Al, Cr et Ti) obtenus avec le logiciel Simul3D en fonction de la position et de l'orientation du substrat par rapport à la cible. Seules les couches simulées avec diffusion ont été étudiées.

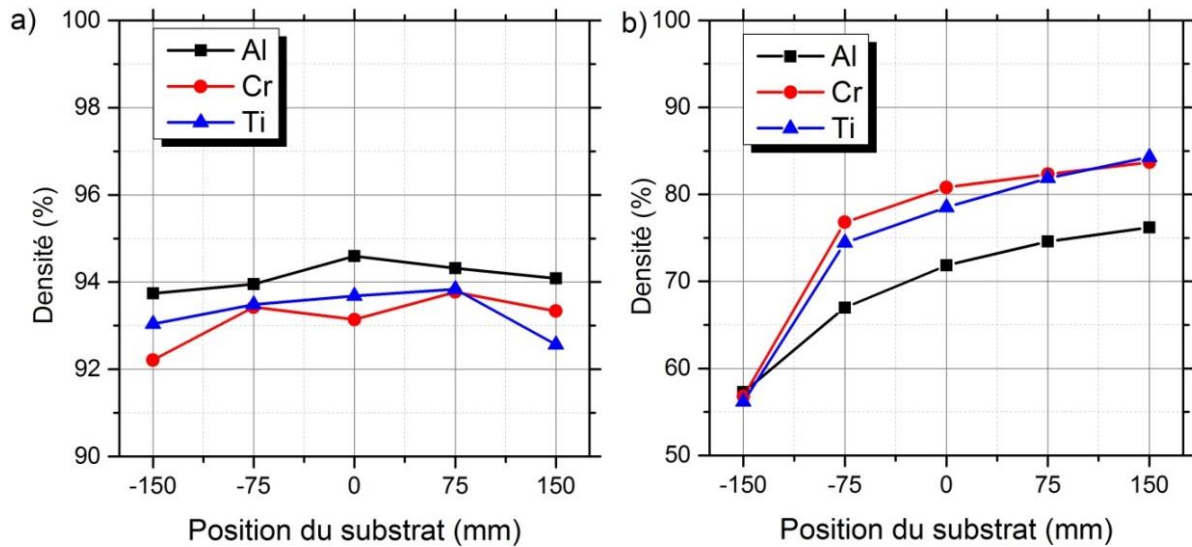


**Figure IV-22.** Profils de la rugosité Ra obtenus par la simulation de croissance avec diffusion grâce à Simul3D pour les dépôts obtenus sur des substrats : a) en face et b) inclinés de  $85^\circ$  par rapport à la cible.

Pour  $\alpha = 0^\circ$ , on constate que les dépôts métalliques (Cr et Ti) se caractérisent par une faible rugosité de surface de l'ordre de  $(2.8 \pm 0.07)$  u.a. Pour Al, le paramètre de la rugosité est environ de  $(2.5 \pm 0.09)$  u.a. Pour  $\alpha = 85^\circ$ , la rugosité de surface des dépôts de titane et de chrome sont similaires. En revanche, la surface des dépôts d'Al est plus rugueuse et de l'ordre de  $(8.5 \pm 0.5)$  u.a, soit trois fois celle de Cr et Ti. Ce qui concorde avec les observations qualitatives réalisées par MEB de la surface des dépôts d'Al déposés sur des substrats inclinés.

#### IV.8.3. Densité des dépôts métalliques simulés (Al, Cr et Ti)

La figure IV-23 présente les profils de la densité des dépôts métalliques (Al, Cr et Ti) obtenus avec le logiciel Simul3D en fonction de la position et de l'orientation du substrat par rapport à la cible. Seules les couches simulées avec diffusion ont été étudiées.



**Figure IV-23.** Profils de densité obtenus par la simulation de croissance avec diffusion grâce à Simul3D pour les dépôts obtenus sur des substrats : a) en face et b) inclinés de 85° par rapport à la cible.

On remarque que la variation de la densité des couches métalliques en fonction de la position des substrats est faible quand ces derniers sont en face de la cible et reste relativement dense (93 % en moyenne). Néanmoins, les couches d'aluminium sont plus denses que les couches de chrome et de titane. Ceci est dû probablement à la grande mobilité des atomes d'aluminium. Pour  $\alpha = 85^\circ$ , on constate que la densité augmente avec la position des substrats. Cependant, les couches sont moins denses (densité maximale de 85 %). Ceci est dû à l'effet d'ombrage qui a été constaté sur les images MEB.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'analyse chimique de nos couches dans le but de vérifier les types de contamination de nos dépôts métalliques (Al, Cr et Ti).

## IV.9. Analyse chimique

Les dépôts obtenus par pulvérisation sont souvent contaminés par de l'oxygène. La présence de porosité dans la couche permet et facilite l'insertion de l'oxygène de l'air entre les colonnes du dépôt. De plus, l'oxygène peut se combiner avec les éléments du dépôt pour former des oxydes en surface. C'est pour cette raison que des analyses chimiques par EDS/WDS ont été réalisées sur nos dépôts métalliques (Al, Cr et Ti). Des analyses complémentaires par XPS ont été effectuées sur les dépôts de Cr afin d'évaluer la teneur en oxygène en surface et en profondeur de la couche en fonction de la position et de l'orientation du substrat par rapport à la cible.

### IV.9.1. Analyse chimique par EDS-WDS

La **figure IV-24** regroupe la teneur en oxygène des films d'Al, de Cr et de Ti déposés sur des substrats en face et inclinés de 85° par rapport à la cible en fonction de la position du substrat.



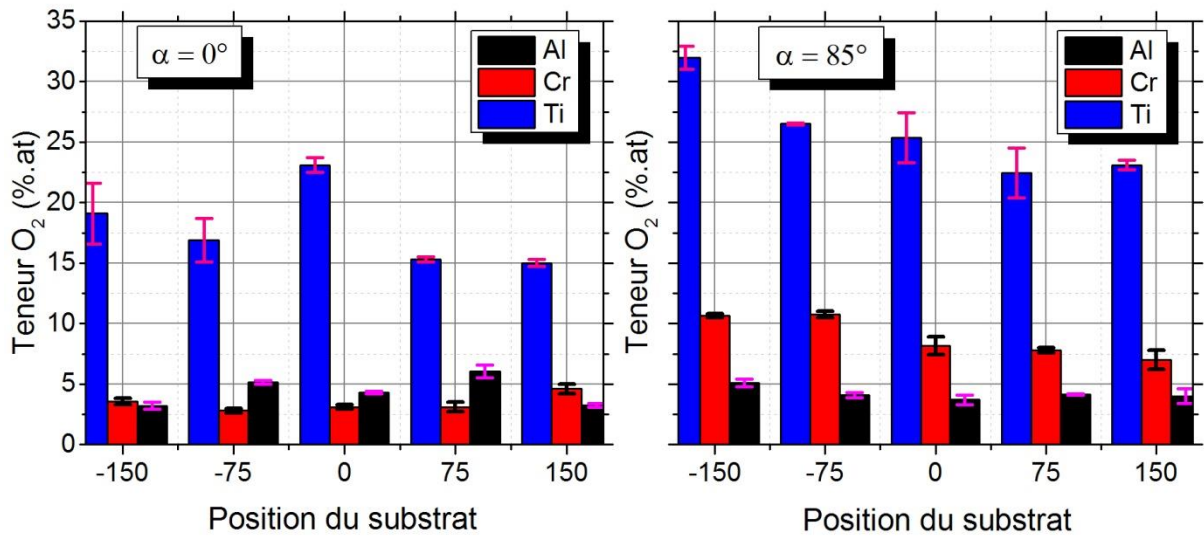


Figure IV-24. Teneur en oxygène des films d'Al, de Cr et de Ti en fonction de la position et de l'orientation du substrat.

Pour  $\alpha = 0^\circ$ , la teneur en oxygène déterminée dans les dépôts d'Al et de Cr est environ de  $(4 \pm 2)$  % at. La teneur d'oxygène dans les dépôts de Ti varie de  $(15 \pm 1)$  à  $(23 \pm 1)$  % at. La teneur en oxygène dans les dépôts de titane est donc beaucoup plus élevée par rapport à celle des dépôts d'Al et de Cr. En effet, le titane a une grande affinité pour l'oxygène par rapport à l'aluminium et le chrome.

Pour  $\alpha = 85^\circ$ , la teneur en oxygène des dépôts métalliques (Al, Cr et Ti) diminue progressivement lorsque la position des substrats augmente. On remarque aussi que la teneur en oxygène dans les couches métalliques déposées sur des substrats inclinés est plus élevée que celle des dépôts obtenus sur des substrats en face de la cible, sauf pour l'aluminium. Ceci s'explique par l'augmentation de la surface de contact avec l'oxygène de l'air grâce à l'augmentation du taux de porosité et de la rugosité de surface des dépôts réalisés sur des substrats inclinés de  $85^\circ$  par rapport à la cible (voir paragraphe IV.8.2 et IV.8.3).

#### IV.9.2. Analyse élémentaire par XPS

Les analyse XPS ont été réalisées uniquement sur les dépôts de chrome obtenus sur des substrats en face de la cible et inclinés de  $85^\circ$  aux différentes positions ((-150), (-75), 0, (+75), (+150) mm). La durée de chaque essai est environ de 18 minutes. Après le décapage ionique des échantillons, la profondeur de décapage a été mesurée par profilométrie optique. Pour calculer la vitesse d'érosion, la profondeur de décapage est divisée par la durée de chaque essai. La figure IV-25 présente la variation de la vitesse d'érosion lors du décapage ionique du dépôt de Cr en fonction de la position et de l'orientation du substrat.

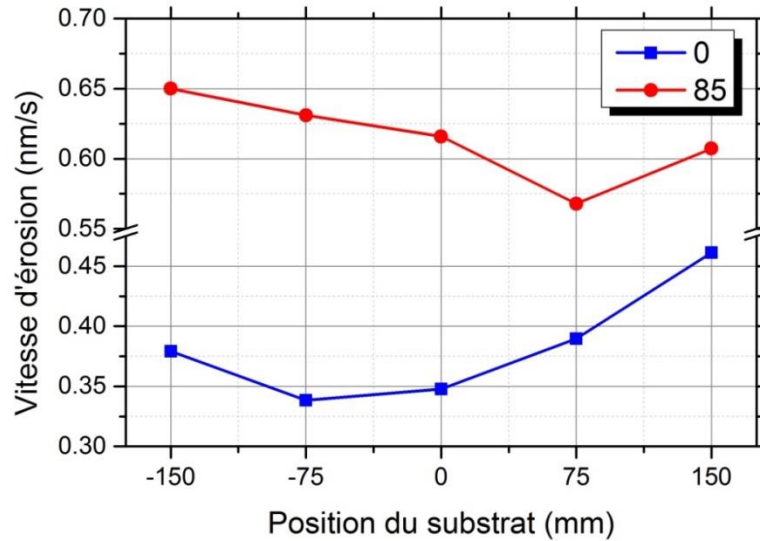


Figure IV-25. Vitesse de décapage ionique du dépôt de chrome en fonction de la position et de l'orientation du substrat.

Pour  $\alpha = 0^\circ$ , la vitesse d'érosion lors du décapage du dépôt sur le substrat positionné à (-150) mm est environ de 0.379 nm/s. Elle diminue ensuite à 0.338 nm/s dans le cas du dépôt sur le substrat à (-75) mm puis elle augmente progressivement avec la position du substrat jusqu'à 0.461 nm/s. Pour  $\alpha = 85^\circ$ , la vitesse d'érosion lors du décapage du dépôt de chrome diminue avec la position du substrat de 0.650 à 0.568 nm/s pour des positions de (-150) à (+75) mm respectivement, puis elle augmente jusqu'à 0.607 nm/s lors du décapage du dépôt sur un substrat à (+150) mm. De manière générale, le profil de la vitesse d'érosion lors du décapage de dépôts de chrome déposés sur des substrats inclinés est supérieur à celui des dépôts obtenus sur des substrats en face de la cible. Ceci s'explique par la variation de la profondeur d'analyse ( $z$ ) de la technique XPS. Elle est déterminée par le libre parcours moyen,  $\gamma$ , des photoélectrons dans la matière.  $\gamma$  est défini comme la distance moyenne qu'un photoélectron peut parcourir dans la matière entre deux chocs inélastiques. Il est défini par :

$$\gamma = 1/n\sigma \quad (\text{IV-2})$$

avec  $n$  la quantité de particules-cible par unité de volume et  $\sigma$  la section efficace de collision. Donc  $\gamma$  dépend principalement de l'énergie cinétique initiale des photoélectrons (donc de la source émettrice des rayons X) et de la nature du milieu traversé (composition, densité). Si un électron est créé à une distance,  $z$ , plus petite que  $\gamma$ , il peut sortir de l'échantillon. On admet en général que  $z = 3\Lambda$ , où  $\Lambda$  est la profondeur d'échappement des électrons définie par:

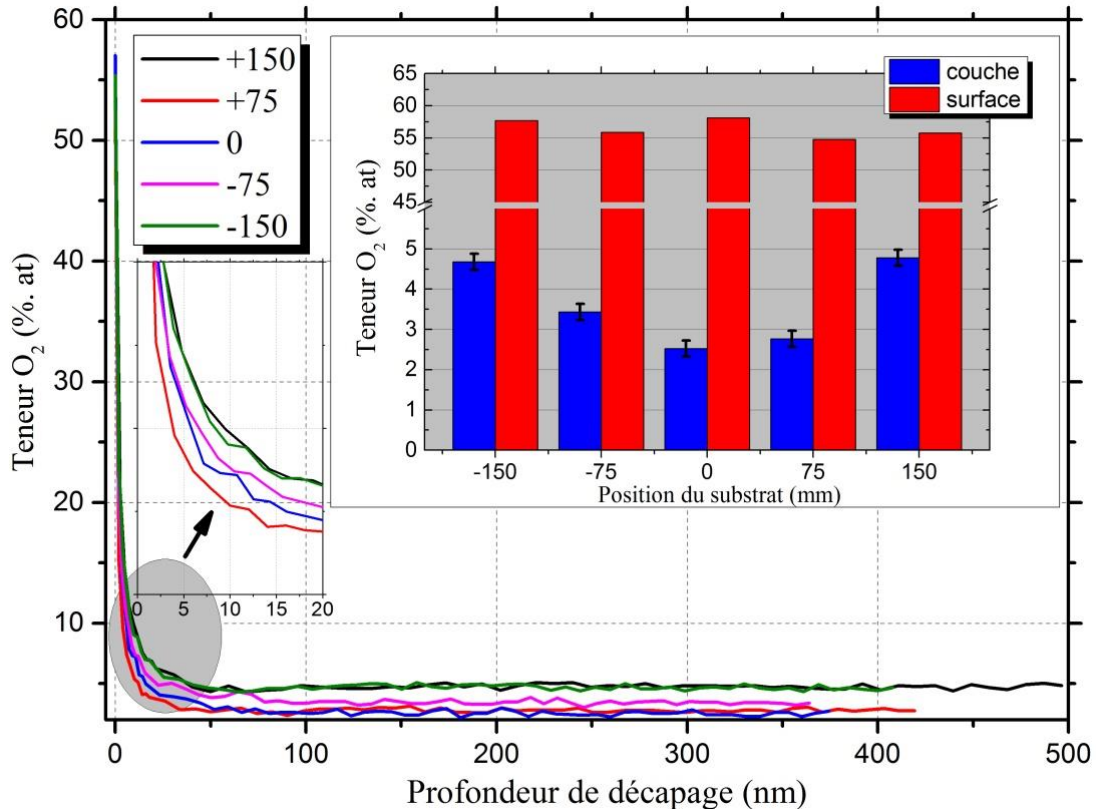
$$\Lambda = \gamma(E) \cos \theta \quad (\text{IV-3})$$

avec  $\Lambda$  la profondeur d'échappement,  $\gamma$  le libre parcours moyen et  $\theta$  l'angle d'émission par rapport à la normale de l'échantillon [187] [188].

On peut déduire que la vitesse d'érosion dépend de la rugosité de la surface puisqu'elle dépend de l'angle d'émission et de la densité du dépôt. On constate que le libre parcours

moyen augmente avec la diminution de la densité d'un matériau comme c'est le cas pour nos dépôts inclinés de  $85^\circ$  par rapport à la cible. En conséquence, une augmentation de la profondeur d'échappement puis une augmentation de la profondeur d'analyse induisent une augmentation de la vitesse d'érosion. Mais il est très difficile de dissocier l'influence de la densité et de la rugosité de dépôt sur la variation de la vitesse d'érosion.

La **figure IV-26** présente l'évolution de la teneur en oxygène du film de Cr déposé sur des substrats en face de la cible en fonction de la profondeur de décapage et de la teneur en oxygène en surface du dépôt en fonction de la position du substrat.



**Figure IV-26.** Evolution de la teneur en oxygène du dépôt de Cr déposé sur des substrats en face de la cible en fonction de la profondeur de décapage.

Au début de l'analyse et en surface : on note que l'épaisseur de la couche d'oxyde de chrome est environ de 2 nm. La teneur en oxygène dans cette couche est environ de  $(55 \pm 2)$  % at.

La teneur en oxygène diminue rapidement de la surface du dépôt jusqu'à une profondeur d'environ 75 nm. Dans cette zone (profondeur < 75 nm), le profil de la teneur en oxygène des dépôts obtenus sur des substrats positionnés à ( $P = +150$ ) et ( $P = -150$ ) mm est supérieur à celui de dépôts réalisés sur des substrats positionnés à ( $P = 0$ ), ( $P = +75$ ) et ( $P = -75$ ) mm. Le profil de la teneur en oxygène du dépôt de Cr déposé sur le substrat positionné à ( $P = 0$ ) mm est légèrement supérieur à celui du dépôt obtenu sur le substrat positionné à ( $P = +75$ ) mm. Cela veut dire que le dépôt de chrome déposé sur le substrat à ( $P = +75$ ) mm est plus dense par rapport aux autres dépôts. Le profil de la densité (**figure IV-23**) confirme ce point. Cette asymétrie est due soit à l'asymétrie de la piste d'usure, soit à un positionnement non

parfaitement centré des porte-substrats. La densité des dépôts de chrome augmente selon les positions suivantes (+150), (-150), (-75), (0) et (+75). La même évolution est constatée sur la courbe de la teneur en oxygène en fonction de la profondeur.

Au-delà de 75 nm, la teneur en oxygène se stabilise. Elle est environ de  $(4.7 \pm 0.2)$  % at. dans les couches déposées sur les substrats positionnés à (P = +150) et (P = -150) mm. La teneur minimale en oxygène a été mesurée pour le dépôt positionné sur le substrat situé au centre du porte-substrat. Elle est environ de  $(2.5 \pm 0.2)$  % at. Dans cette zone, les atomes d'oxygène proviennent de l'oxygène résiduel dans l'atmosphère de l'enceinte pendant le processus d'élaboration. Il y a donc une oxydation en cours de dépôt dans la masse et un post-dépôt en surface.

Le type d'oxyde de chrome formé à la surface de la couche de chrome a été déterminé grâce à la quantification des énergies de liaison du Cr et de l'O (Figure IV-27).

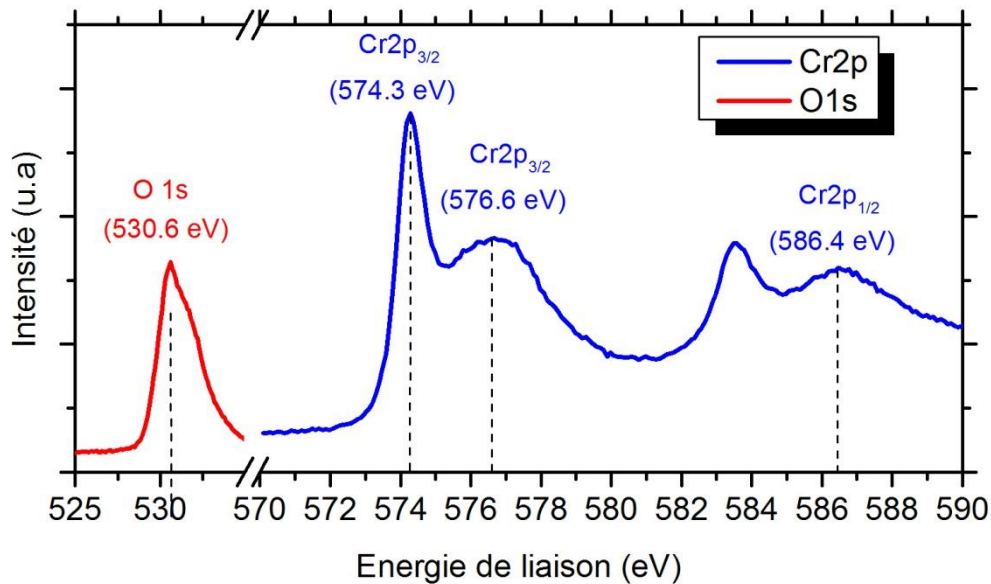
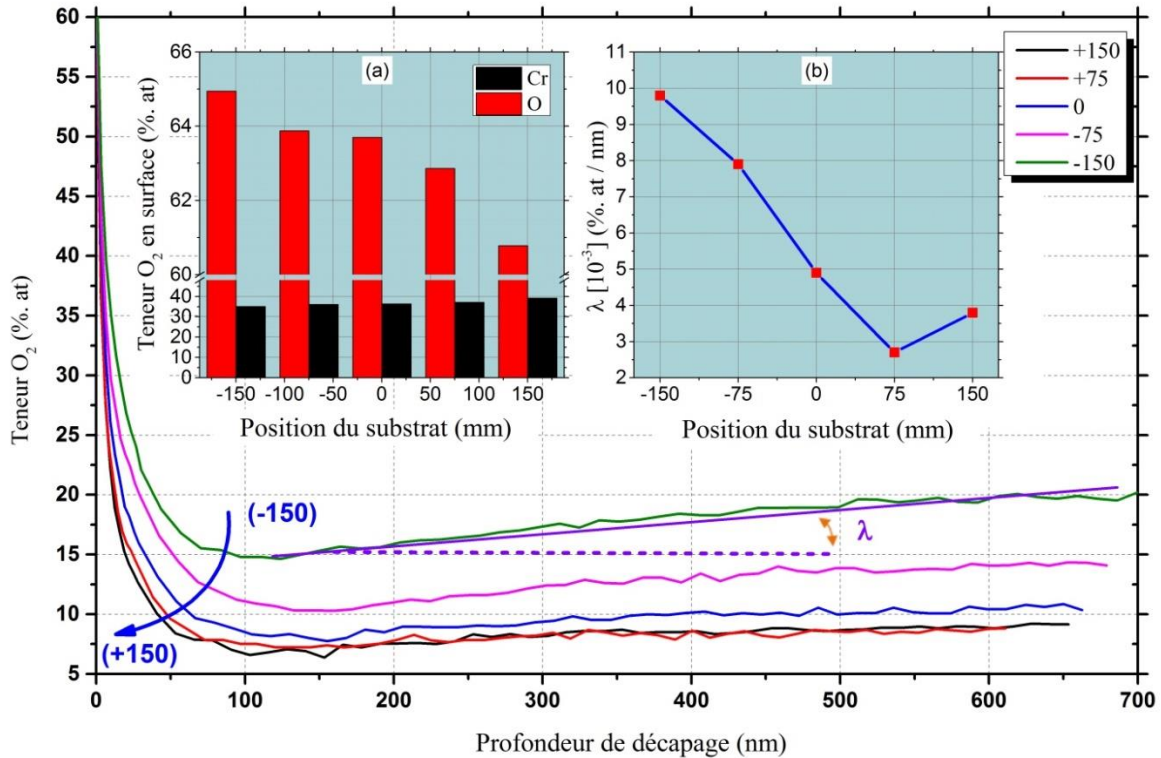


Figure IV-27. Énergie de liaison par XPS des éléments : Cr 2p et O 1s présents dans le film de Cr déposé sur un substrat en face de la cible.

Le pic observé à une énergie de 530.6 eV correspond à l'énergie de liaison de l'oxygène O 1s provenant de la phase  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [189]. Le pic présent à 574.3 eV correspond à la raie Cr  $2p_{3/2}$  [190]. Ce pic est attribué au chrome métallique Cr(0) [190]. Les pics présents à 576.6 eV et 586.4 eV correspondent aux raies Cr  $2p_{3/2}$  et Cr $2p_{1/2}$  [191]. Ces deux raies proviennent de la phase  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [191].

La figure IV-28 présente l'évolution de la teneur en oxygène du film de Cr déposé sur des substrats inclinés de  $85^\circ$  par rapport à la cible en fonction de la profondeur de décapage.



**Figure IV-28.** Evolution de la teneur en oxygène du dépôt de Cr déposé sur des substrats inclinés de 85° par rapport à la cible en fonction de la profondeur de décapage : a) Teneur en oxygène en surface du dépôt en fonction de la position du substrat, b) Rapport de la variation de la teneur en oxygène sur la variation de la profondeur ( $\lambda$ ) en fonction de la position du substrat.

D'après l'analyse de la surface du substrat, l'épaisseur de la couche d'oxyde de chrome est d'environ 3 nm. La teneur en oxygène dans cette couche diminue progressivement avec l'augmentation de la position du substrat (figure IV-28-a). On constate que la teneur en oxygène diminue depuis la surface du dépôt jusqu'à une profondeur d'environ 100 nm. On remarque aussi que dans cette zone, le profil de la teneur en oxygène se déplace vers la gauche, la teneur en oxygène diminue avec l'augmentation de la position du substrat. Au-delà de 100 nm, la teneur en oxygène augmente d'une façon linéaire avec la profondeur de décapage. Le rapport de la variation de la teneur en oxygène sur la variation de la profondeur est défini par le taux de variation  $\lambda$  (figure IV-28-b). On observe que le taux de variation ( $\lambda$ ) diminue lorsque la position du substrat augmente. Il est à noter que le taux de porosité et la rugosité de la surface du dépôt augmente avec l'angle d'incidence du flux. Donc, le taux de variation  $\lambda$  augmente avec le taux de porosité et la rugosité du film. C'est-à-dire qu'avec l'augmentation de l'angle d'incidence du flux, on risque de contaminer la couche pendant l'élaboration. On note que cette contamination vient probablement de l'oxygène résiduel dans l'atmosphère de l'enceinte lors du processus d'élaboration.

La figure IV-29 représente une comparaison entre des profils translétés à 0 de la teneur en oxygène mesurée dans les couches obtenues sur les substrats en face et inclinés de 85° par

rapport à la cible. La translation des courbes à 0 a été faite dans le but de simplifier la comparaison entre les différents profils d'oxygène.

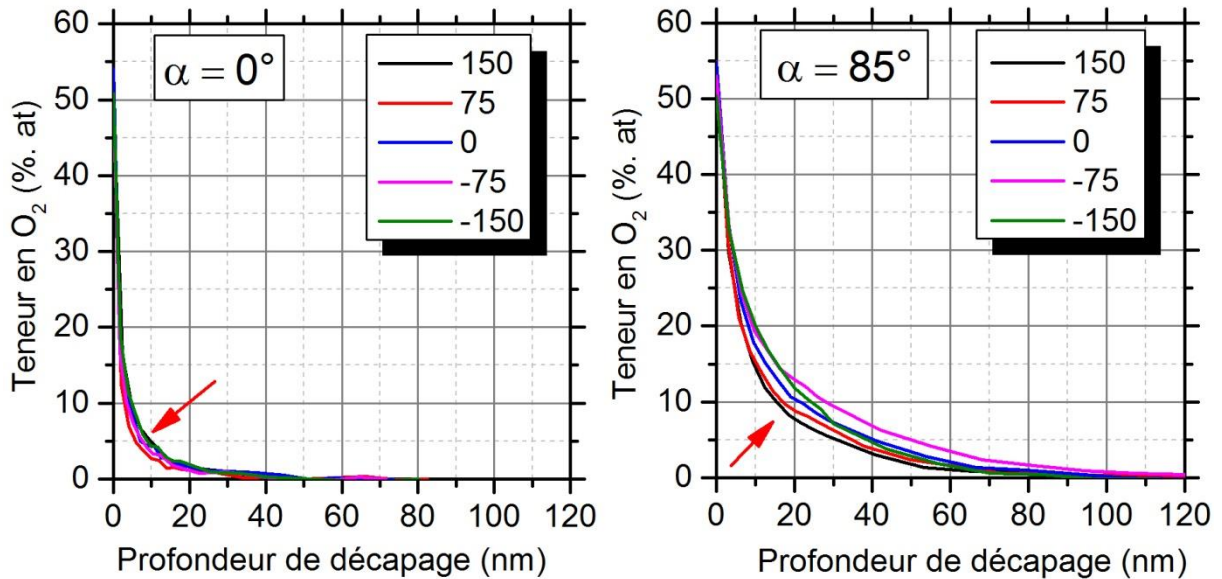


Figure IV-29. Evolution de la teneur en oxygène du dépôt de Cr réalisé sur des substrats inclinés de 85°.

Pour  $\alpha = 0^\circ$ , on constate que l'insertion de l'oxygène est limitée à une profondeur de 40 nm. L'oxygène cumulé sur la surface du dépôt à une profondeur de 40 nm est probablement situé au niveau des creux de la surface du dépôt et entre les colonnes de la microstructure de la couche. Dans cette zone, la teneur en oxygène décroît rapidement avec l'augmentation de la profondeur et converge vers la teneur en oxygène observée entre les colonnes du dépôt. Pour  $\alpha = 85^\circ$ , la profondeur de la quantité d'oxygène cumulée au niveau des pores de la surface et entre les colonnes du dépôt peut atteindre 100 nm. Elle est plus importante dans le cas où  $\alpha = 0^\circ$ . Ceci s'explique par la surface rugueuse et la présence de porosités dans les dépôts inclinés de 85°.

On peut conclure qu'il existe deux types d'oxygène inséré dans la couche de chrome :

- 1- L'oxygène vient de l'air : ce type d'oxygène se cumule en surface du dépôt. Il forme un oxyde avec le matériau du dépôt. Il se situe principalement au niveau de la surface, au niveau des creux et entre les vides inter-colonnaires.
- 2- L'oxygène emprisonné dans la chambre de dépôts lors du processus d'élaboration : ce type d'oxygène entre dans la composition chimique de la couche. Le taux d'oxygène diminue en fonction de la profondeur de la couche.

Les dépôts inclinés se caractérisent par un fort taux de porosité. En conséquence, les porosités seront les endroits les plus favorables pour cumuler une grande quantité d'oxygène.

En plus d'avoir une influence sur la microstructure des couches, la variation de la position des substrats a une influence sur la composition des films et leur contamination à l'oxygène alors même que les films sont réalisés durant le même dépôt.

## IV.10. Conclusion

L'intérêt de cette étude a porté sur l'influence de la position des substrats par rapport à une cible rectangulaire. Une configuration de cinq supports du substrat en face de la cible et incliné de  $85^\circ$  a été développée. Cette configuration nous a permis de réduire l'influence des paramètres du système de pulvérisation, notamment la pression et la puissance de travail, la tension de la cible, la distance cible-substrat, la durée d'élaboration, etc. Pour effectuer cette étude, nous avons sélectionné trois matériaux selon le critère de la mobilité des atomes en surface. Les dépôts ont été effectués dans les mêmes conditions d'élaboration en DC. L'étude des paramètres du processus d'élaboration des dépôts permet de maîtriser les paramètres de la simulation. Le dépôt est réalisé sur deux substrats ( $\alpha = 0^\circ$  et  $\alpha = 85^\circ$ ). Les substrats ont été positionnés à différents endroits sur une plaque rectangulaire en face de la cible. Le flux incident a été étudié avec l'utilisation de trois logiciels en cascade (SRIM, SIMTRA et Simul3D). Chaque logiciel permet de simuler une étape du système de pulvérisation cathodique (SRIM : simule l'éjection de matière de la cible, SIMTRA : simule le transport des atomes et Simul3D permet de simuler la croissance des dépôts). La simulation est le support numérique de cette étude. Elle permet de déterminer et d'analyser les paramètres influents sur le système de pulvérisation.

Il a été montré que l'énergie des atomes déposés sur des substrats ( $\alpha = 0^\circ$ ) est relativement constante. En revanche, l'énergie moyenne des substrats inclinés de  $85^\circ$  varie nettement avec la position du substrat par rapport à la cible. La pression de travail permet d'avoir en moyenne une collision par atome sur le trajet cible-substrat, ce qui implique que le dépôt sur chaque substrat est en configuration balistique. Selon la configuration n°2 du porte-substrat, il a été trouvé que l'énergie reçue par les substrats est influencée non seulement par l'angle du substrat mais aussi par l'orientation et la position des substrats par rapport à la cible rectangulaire pour un angle donné. Les substrats peuvent recevoir deux types de flux : un flux normal venant de la trace d'usure en face de la surface du substrat, et un flux oblique venant de toute la surface de la trace d'érosion de la cible rectangulaire. Le calcul de la fréquence d'émission des atomes pulvérisés permet de définir deux types de source : une source principale et une autre secondaire. Le profil de la fréquence d'émission des atomes dépend essentiellement de la trace d'érosion de la cible.

Les coordonnées des barycentres des sources des atomes pulvérisés permettent de définir l'angle d'incidence barycentre ( $\theta_{\text{barycentre}}$ ) qui est l'angle d'inclinaison réel du substrat par rapport au centre de la cible équivalente.  $\theta_{\text{barycentre}}$  permet de prédire le sens d'orientation de l'angle des colonnes de la microstructure colonnaire de la couche. Les deux angles ( $\alpha$  et  $\theta_{\text{barycentre}}$ ) ne sont qu'une description géométrique du système avec différentes références et non l'angle d'incidence des particules atteignant le substrat par rapport à la normale du substrat. Ainsi, pour un substrat il y a une infinité d'angles d'incidence et un angle résultant a été défini pour travailler avec une seule valeur prenant en compte la dispersion.  $\alpha_{\text{rés}}$  est un paramètre essentiel pour prédire l'angle d'inclinaison des colonnes.

L'étude comparative des résultats des simulations et de ceux obtenus expérimentalement sur les trois dépôts métalliques aboutissent aux conclusions suivantes :

#### *IV. Etude la position et l'orientation du substrat par rapport à la cible rectangulaire*

- L'angle d'inclinaison des colonnes dépend principalement de l'angle d'incidence du flux, l'effet d'ombrage et la nature du matériau de dépôt (la cristallinité du dépôt),
- Le sens de l'angle d'inclinaison des colonnes a été vérifié avec les images de la simulation Simul3D,
- La simulation avec Simul3D avec diffusion montre que la mobilité des atomes n'a pas d'influence marquée sur l'angle d'inclinaison des colonnes,
- La simulation avec le logiciel Simul3D avec diffusion est mieux adaptée aux images MEB,
- La simulation Simul3D permet de prédire le profil et le gradient en épaisseur en fonction de la position et de l'orientation du substrat,
- La comparaison du profil du nombre d'atomes normalisés avec l'épaisseur du dépôt mesurée expérimentalement permet de distinguer les couches poreuses des couches denses,
- Le profil d'érosion de la cible rectangulaire joue un rôle dominant sur le profil de l'épaisseur des dépôts,
- La densité obtenue avec Simul3D permet d'expliquer la variation du taux d'oxygène en fonction de la profondeur des différents dépôts,
- L'analyse XPS montre l'existence de deux types d'oxygène insérés dans la couche de chrome : l'oxygène venant de l'air cumulé en surface du dépôt, au niveau des creux et entre les vides inter-colonnaires, et l'oxygène emprisonné dans la chambre de dépôts lors du processus d'élaboration,
- Enfin, la quantité d'oxygène emprisonnée dans les revêtements dépend essentiellement du taux de porosité de ces derniers.





## **V. Influence du transport des atomes sur la croissance de la couche métallique**



## V. Influence du transport des atomes sur la croissance de la couche métallique

### V.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous exposerons les résultats de l'étude d'un système particulier en utilisant une configuration spéciale du porte-substrat. L'objectif est d'étudier l'influence du transport des atomes dans la phase gazeuse sur la croissance de la couche métallique inclinée en réduisant le nombre de variables du système de pulvérisation cathodique. Les conditions de travail restent identiques pour chaque dépôt (Al, Cr et Ti). Un seul dépôt sera réalisé pour sept angles d'inclinaison du substrat. Les conditions d'élaboration seront étudiées pour alimenter les logiciels de simulation (SRIM, SIMTRA et Simul3D). La configuration du transport (énergie des atomes, source d'émission, positions des substrats par rapport à la source équivalente, etc.) sera étudiée. Le flux d'incidence sera caractérisé et analysé. Les résultats expérimentaux (analyse structurale, angles d'inclinaison des colonnes, épaisseur, etc.) des dépôts métalliques déposés sur des substrats inclinés seront analysés et comparés aux résultats obtenus par la simulation (SRIM, SIMTRA et Simul3D). Nous présenterons également les résultats d'essais complémentaires obtenus, soit avec la simulation (rugosité et densité de la couche), soit expérimentalement (contraintes résiduelles) pour approfondir et comprendre l'influence des paramètres du transport sur la croissance de la couche. Enfin, une conclusion partielle terminera ce chapitre.

### V.2. Elaboration des couches d'Al, de Cr et de Ti par pulvérisation cathodique DC

La simulation du système de pulvérisation cathodique (éjection des atomes, transport des atomes de la cible jusqu'au substrat puis croissance de la couche) permet de contrôler et de faire le lien entre les conditions opératoires et certaines propriétés de la couche notamment son épaisseur, l'angle d'inclinaison de ses colonnes, sa densité, sa rugosité, ses contraintes résiduelles, etc.

La simulation des trois étapes du procédé de pulvérisation cathodique a été faite en utilisant comme logiciels : SRIM, SIMTRA et Simul3D. Les dépôts ont une microstructure colonnaire orientée (du type « GLAD » : GLancing Angle Deposition) facilitant la comparaison expérimentale-numérique et garantissant des variations de propriétés de la couche. Pour cela, nous avons utilisé la configuration n°2 du porte-substrats ([figure V-1](#)) pour cette étude. La taille du porte-substrats (240 x 100) mm<sup>2</sup> permet de travailler uniquement sur la plage centrale de surface de la cible et d'éviter les zones d'érosion « coin croix » de la cible rectangulaire. Les substrats ont été positionnés au milieu du porte-substrat comme le montre la [figure V-1](#).

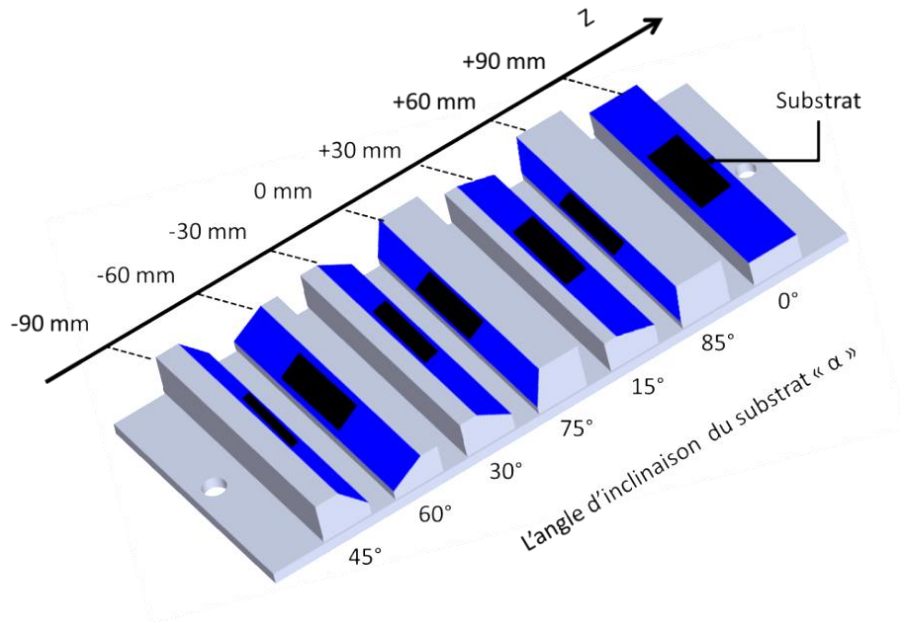


Figure V-1. Porte-substrats « configuration n°2 ».

Le porte-substrat « configuration n°2 » comporte sept orientations de la surface du substrat. Chaque porte-substrat se compose d'une surface inclinée par rapport à la cible d'un angle de  $\alpha = 0, 85, 15, 75, 30, 60$  et  $45^\circ$  du haut vers le bas de la plaque respectivement. On note que l'angle  $\alpha$  représente l'angle conventionnel (théorique) entre la normale de la cible et la normale de la surface du substrat. L'ordre de l'angle d'inclinaison des supports de substrat «  $\alpha$  » a été choisi pour réduire l'influence de l'effet d'auto-ombrage des porte-substrats entre eux sur la croissance de la couche avec une alternance de l'orientation. La largeur et la longueur des supports du substrat sont 20 et 100 mm respectivement. La distance de séparation entre deux supports a été fixée à 10 mm. Les substrats ont été placés par rapport au centre de la plaque porte-substrat aux positions suivantes : (-90), (-60), (-30), (0), (+30), (+60) et (+90) mm.

Les conditions d'élaboration des dépôts métalliques (Al (cfc, masse molaire = 26.98 g/mol,  $T_f = 933$  K), Cr (cc, masse molaire = 52 g/mol,  $T_f = 2130$  K) et Ti (hexagonal, masse molaire = 47.88 g/mol,  $T_f = 1933$  K)) sont celles décrites dans le chapitre IV, notamment une pression résiduelle dans la chambre d'environ  $3 \cdot 10^{-6}$  mbar et une puissance de travail fixée à 1500 W en DC. En revanche, le temps d'élaboration a été fixé à 17, 19 et 36 minutes pour le dépôt d'Al, de Cr et de Ti respectivement. Ces valeurs ont été déterminées expérimentalement afin d'avoir une épaisseur de dépôt de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$  pour un angle d'inclinaison de  $85^\circ$  du substrat par rapport à la cible rectangulaire. Ces valeurs ont été notamment choisies dans le but d'avoir des mesures de contraintes moins influencées par les variations d'épaisseur [192] et pour visualiser facilement les colonnes.

Le **tableau V-1** résume les conditions expérimentales (paramètres d'entrée et paramètres déterminés) de cette seconde étude.

Dépôt	Al	Cr	Ti
Paramètres d'entrée			
Pression de travail (Pa)	0.09 ± 0.005		
Gaz	Argon		
Puissance de travail (W)	1500		
Distance cible-substrat (mm)	105		
Température initiale (K)	297		
Angle d'inclinaison du substrat par rapport à la cible (°)	0, 15, 30, 45, 60, 75 et 85		
Temps de dépôt (min)	17	19	36
Paramètres déduits			
Polarisation de la cible (-V)	460	395	360
Courant électrique (A)	3.26 ± 0.01	3.73 ± 0.1	4.18 ± 0.01

**Tableau V-1.** Conditions opératoires des dépôts d'Al, Cr et de Ti obtenus par pulvérisation magnétron DC.

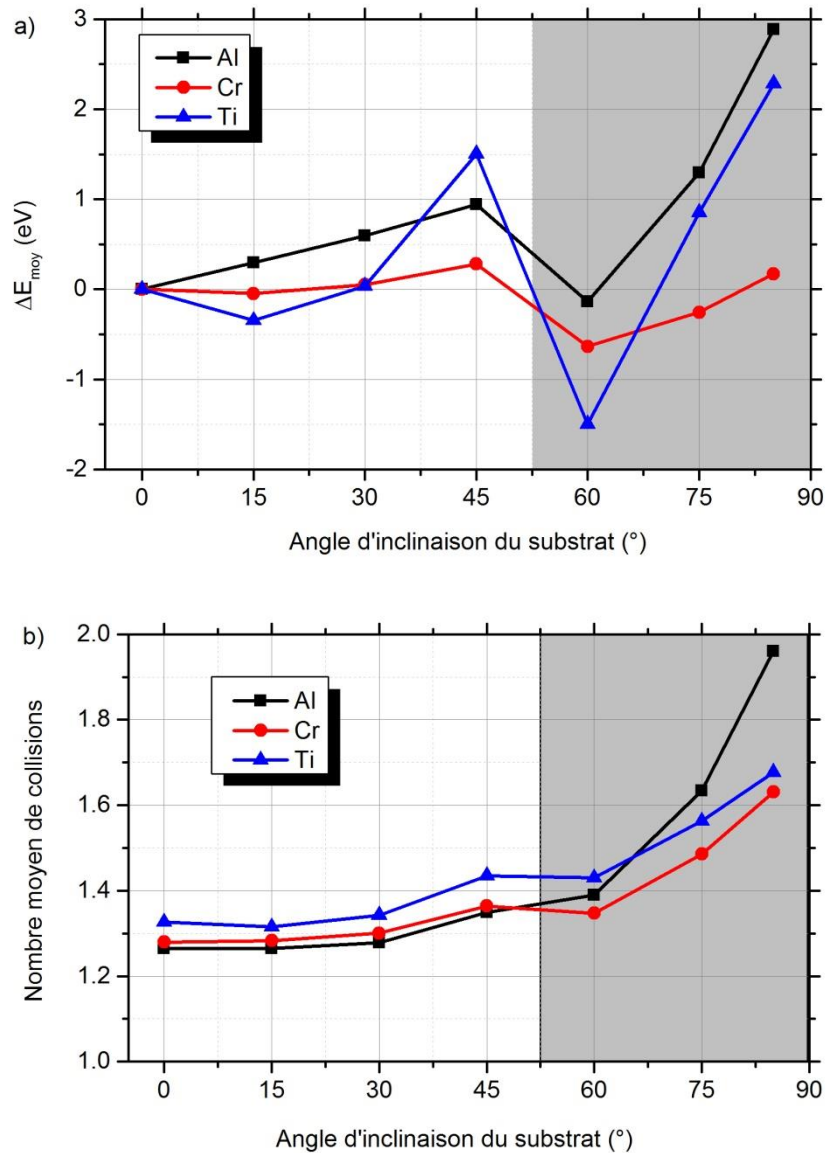
La pression de travail a été fixée à  $(0.09 \pm 0.005)$  Pa. Cette pression permet de réduire la dispersion des atomes éjectés pendant leur transport de la cible jusqu'au substrat. En effet, dans ces conditions, le libre parcours moyen est d'environ 74 mm. On note que la distance cible-substrat est de 105 mm ce qui permet d'avoir environ  $(1.1 \pm 0.1)$  chocs entre les atomes lors de leur transport entre la cible et le substrat en face et au milieu du porte-substrat. Les données du **tableau V-1** seront utilisées pour alimenter les logiciels de simulation SRIM et SIMTRA.

Dans ce qui suit, nous présentons le bilan énergétique des atomes d'aluminium, de chrome et de titane arrivant sur les substrats. Puis, l'énergie moyenne des atomes sera comparée au nombre moyen de collisions en fonction de l'angle d'orientation du substrat par rapport à la cible afin de déterminer l'évolution des contraintes résiduelles en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat.

### V.3. Bilan énergétique des atomes d'aluminium, de chrome et de titane

L'énergie moyenne et le nombre moyen de collisions des atomes d'aluminium, de chrome et de titane ont été calculés à partir des logiciels SRIM et SIMTRA en utilisant les données du **tableau V-1**.  $\Delta E_{\text{moy}}$  représente la quantité d'énergie moyenne ( $E_{\text{moy}}(\alpha) - E_{\text{moy}}(\alpha = 0^\circ)$ ) des atomes arrivant sur la surface des substrats. On note que pour  $\alpha = 0^\circ$ , l'énergie moyenne des atomes d'aluminium, de chrome et de titane déposés sur le substrat est de 15.9, 17.6 et 23.8 eV respectivement.

Les **figures V-2-a** et **V-2-b** présentent la variation de l'énergie moyenne ( $\Delta E_{\text{moy}}$ ) et du nombre moyen de collisions des atomes arrivant sur la surface du substrat en fonction de l'angle d'orientation du substrat par rapport à la cible.

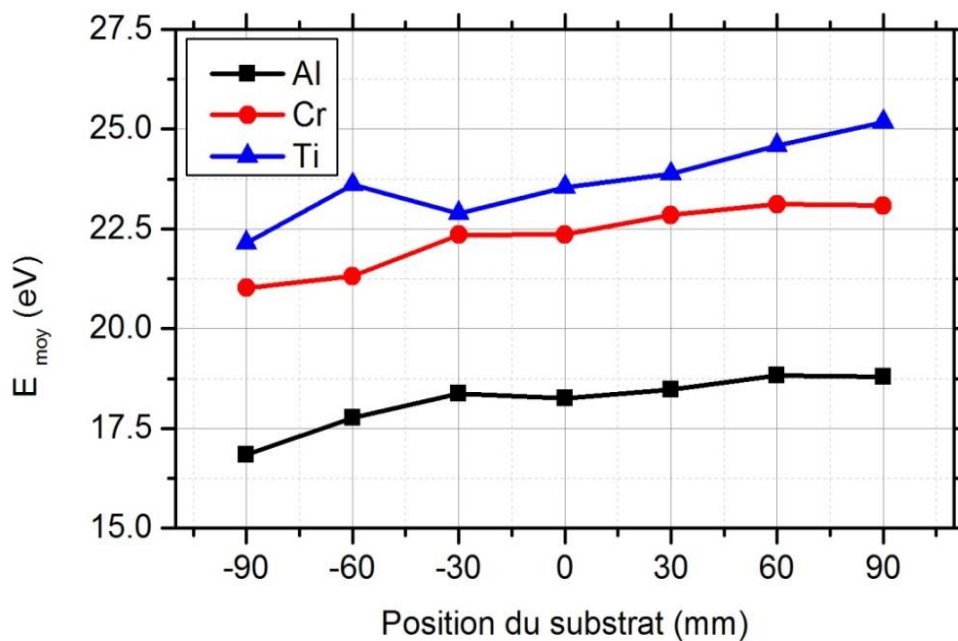


**Figure V-2.** a) Variation de l'énergie moyenne ( $\Delta E_{\text{moy}}$ ) et b) nombre moyen de collisions des atomes d'aluminium, de chrome et de titane arrivant à la surface du substrat en fonction de l'angle d'orientation du substrat par rapport à la cible.

Comme pour chaque matériau un seul dépôt a servi à réaliser toutes les inclinaisons du substrat, la distribution d'énergie initiale des atomes éjectés est donc la même pour chaque substrat. La figure V-2-a montre l'existence de deux zones séparées par une zone de transition. Pour  $\alpha \leq 45^\circ$ , l'énergie moyenne des atomes augmente progressivement avec l'angle d'orientation du substrat. Cette variation de l'énergie des atomes correspond à une variation presque nulle du nombre moyen de collisions ( $\sim 1.3$  collisions). Pour un angle d'orientation du substrat compris entre 45 et 60°, l'énergie moyenne des atomes diminue soudainement pour les trois matériaux (Al, Cr, et Ti), résultat plus marqué dans le cas du titane. En revanche, le nombre moyen de collisions reste de l'ordre de 1.4 chocs par atome. L'inclinaison de la surface du substrat à 60° et sa position sur la plaque support ont tendance à filtrer les atomes de forte énergie, augmentant la proportion d'atomes de faible énergie. On

note aussi que l'effet d'auto-ombrage a probablement une influence sur la variation de l'énergie moyenne des atomes. Au-delà de 60°, l'énergie moyenne et le nombre de collisions des atomes augmentent avec l'angle d'orientation du substrat. Si l'inclinaison du substrat est attendue (i.e. influence de sa position et de son orientation par rapport à la cible démontrée dans le chapitre IV), l'effet d'auto-ombrage qui devait être évité selon la conception du montage doit être vérifié.

Ainsi, nous avons réalisé des simulations avec une configuration porte-substrat comportant sept substrats orientés à 60°. Cette configuration est nommée « configuration n°7-60° ». Les substrats sont positionnés aux mêmes positions que dans la configuration n°2 (à (-90), (-60), (-30), 0, 30, 60 et 90 mm) et orientés de la même façon que celui du substrat à  $\alpha = 60^\circ$ , les substrats pointant vers le bas. La **figure V-3** présente l'évolution de l'énergie moyenne des atomes des trois matériaux (Al, Cr et Ti) arrivant à la surface des substrats inclinés à 60° par rapport à la cible en fonction de leur position par rapport à la cible.



**Figure V-3.** Evolution de l'énergie moyenne ( $E_{\text{moy}}$ ) des atomes d'aluminium, de chrome et de titane arrivant à la surface du substrat incliné à 60° en fonction de sa position par rapport à la cible.

D'après la **figure V-3**, on constate que l'énergie moyenne des atomes d'aluminium, de chrome et de titane augmente progressivement avec la position du substrat. Elle passe de 16.84 à 18.78 eV dans le cas des atomes d'aluminium, de 21.02 à 23.08 eV pour les atomes de chrome et de 22.14 à 25.17 eV pour les atomes de titane. Ceci montre que la surface du substrat inclinée à 60° est influencée par la position du substrat par rapport à la cible. On retrouve les résultats du chapitre précédent.

Ensuite, nous avons réalisé une autre simulation avec un seul substrat incliné à 60° selon la configuration « n°7-60° ». Cette configuration ne comporte qu'un seul substrat incliné à 60° et positionné à (-60) mm et sera nommée « n°1-60° ». Nous avons alors comparé l'énergie



moyenne des atomes arrivant sur le substrat incliné à 60° et positionné à (-60) mm des trois configurations étudiées (à savoir n°1-60°, n°7-60° et le substrat incliné à 60° et positionné à (-60) mm de la configuration n°2). La figure V-4 illustre l'énergie moyenne des atomes d'aluminium, de chrome et de titane arrivant à la surface du substrat incliné à 60° et positionné à (-60) mm selon les trois configurations du porte-substrats (n°1-60°, n°7-60° et n°2).

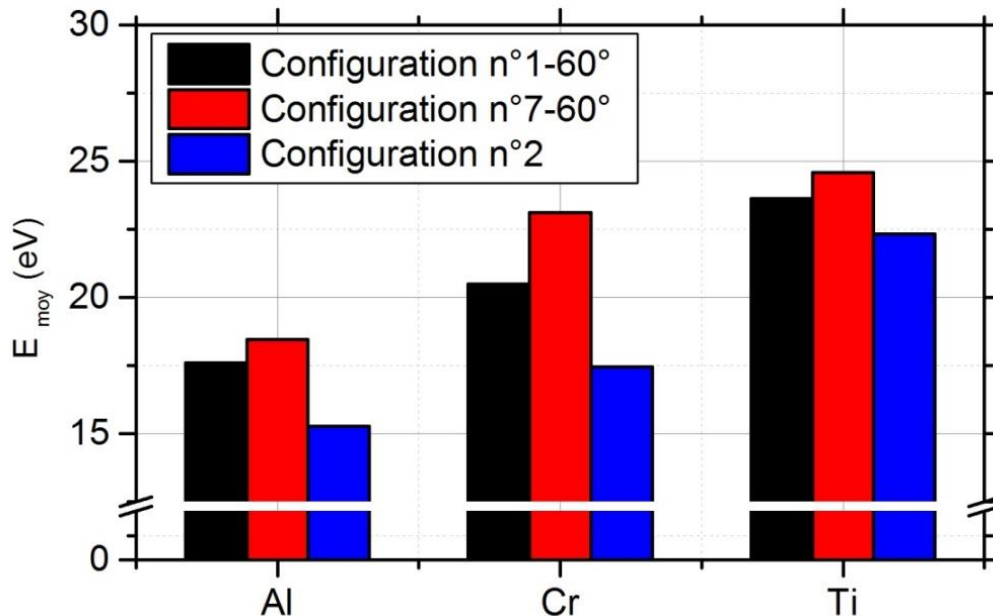


Figure V-4. Énergie moyenne ( $E_{moy}$ ) des atomes d'aluminium, de chrome et de titane arrivant à la surface du substrat incliné à 60° et positionné à (-60) mm selon les trois configurations du porte-substrats (n°1-60°, n°7-60° et n°2).

On constate que le substrat incliné à 60°, positionné à (-60) mm et fixé sur le porte-substrats de la configuration n°2 reçoit plus d'atomes de faible énergie que les substrats orientés à 60°, positionnés à (-60) mm et installés sur le porte-substrats selon les configurations n°1-60° et n°7-60°. La comparaison de l'énergie moyenne des atomes arrivant à la surface des substrats installés selon les configurations n°1-60° et n°7-60° montre l'existence d'un système de filtrage des atomes modifiant la distribution en énergie. En effet, le substrat selon la configuration n°7-60° reçoit des atomes légèrement plus énergétiques que celui de la configuration n°1-60°. De même, le substrat installé selon la configuration n°1-60° reçoit des atomes plus énergétiques que celui de la configuration n°2.

On peut conclure que les substrats installés selon la configuration n°2 ont été influencés par leur angle d'inclinaison, leur position et orientation par rapport à la cible et par l'effet d'auto-ombrage causé par les substrats voisins.

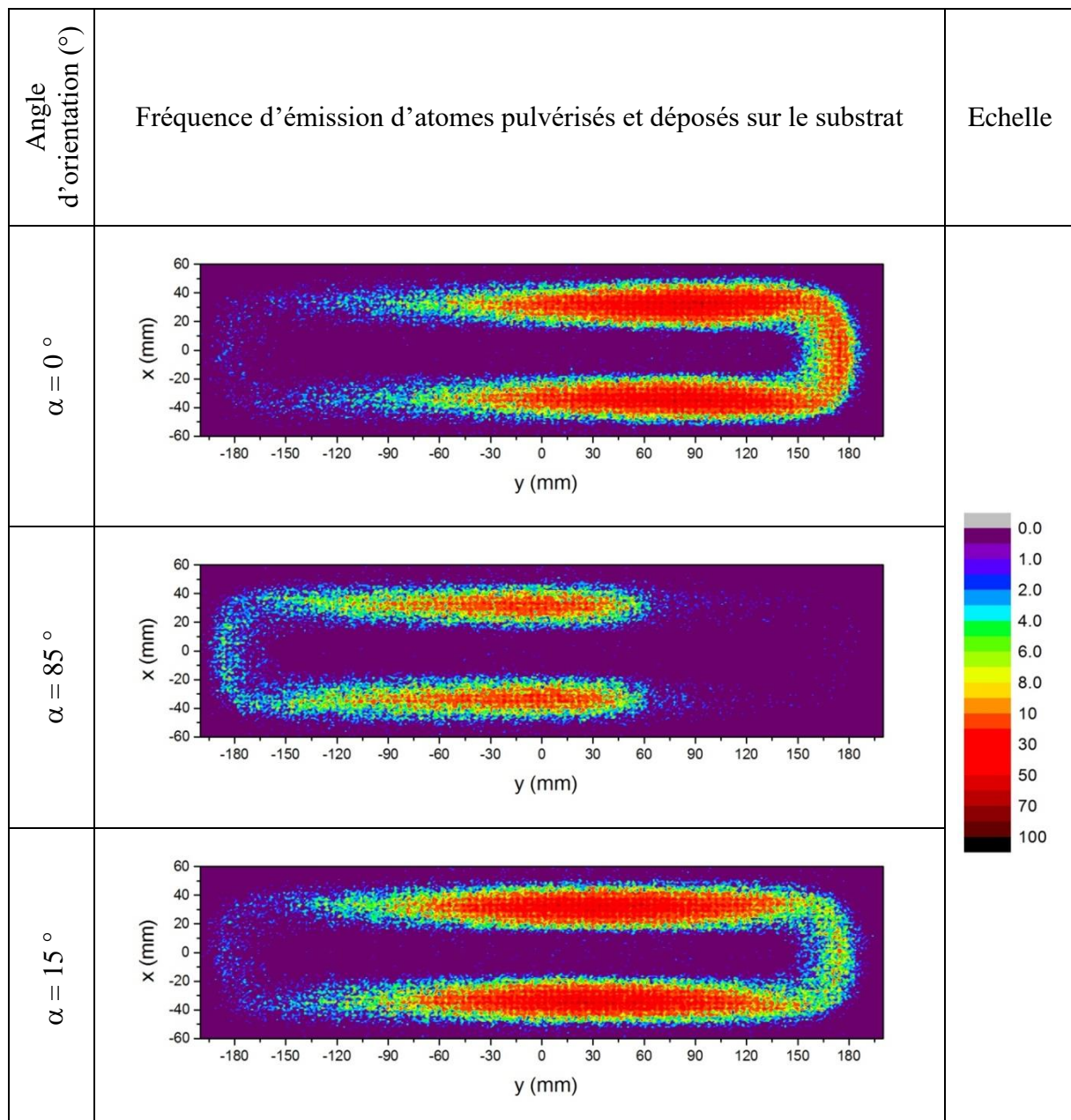
Dans ce qui suit, nous déterminons les différentes sources d'atomes arrivant à la surface du substrat afin de comprendre et de prédire certaines propriétés de la couche (épaisseur, sens d'orientation des colonnes, etc.). Puis, nous calculons les positions réelles des substrats par

rapport à la cible rectangulaire afin de prédire le sens d'orientation de l'angle d'inclinaison des colonnes.

## V.4. Source d'atomes pulvérisés

### V.4.1. Fréquence d'émission des atomes pulvérisés

De même que dans le [chapitre IV](#), la fréquence d'émission des atomes a été déduite par le calcul avec le logiciel SIMTRA. Par définition, la fréquence d'apparition normalisée représente le rapport entre le nombre d'atomes éjectés par unité de surface et le nombre d'atomes maximum éjectés par unité de surface. À titre d'exemple, nous présentons cette analyse dans le cas du chrome, déposé sur les sept substrats selon la configuration n°2 ([figure V-5](#)). Les Annexes 7 et 8 présentent les fréquences d'émission des atomes éjectés d'aluminium et de titane respectivement.



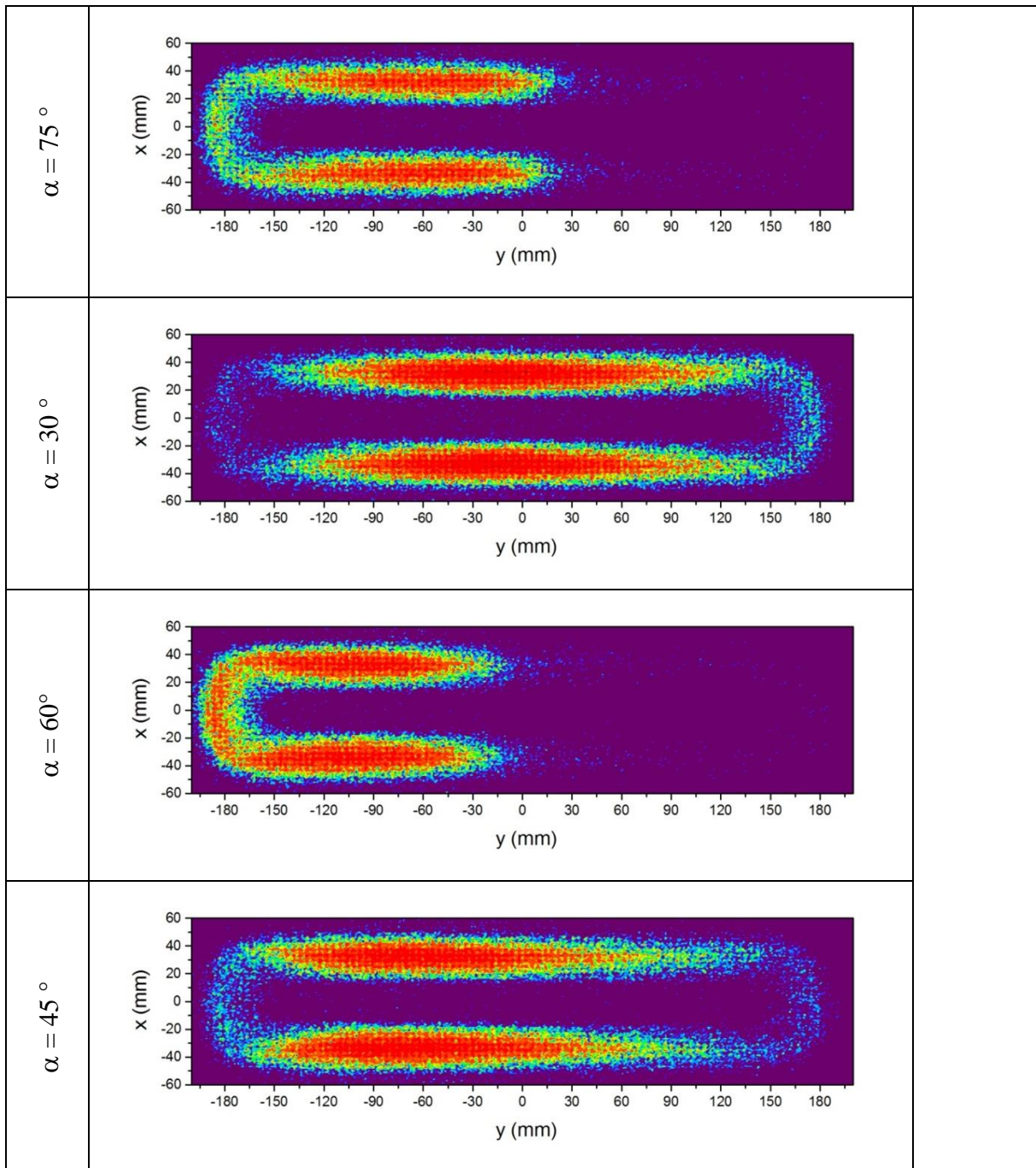
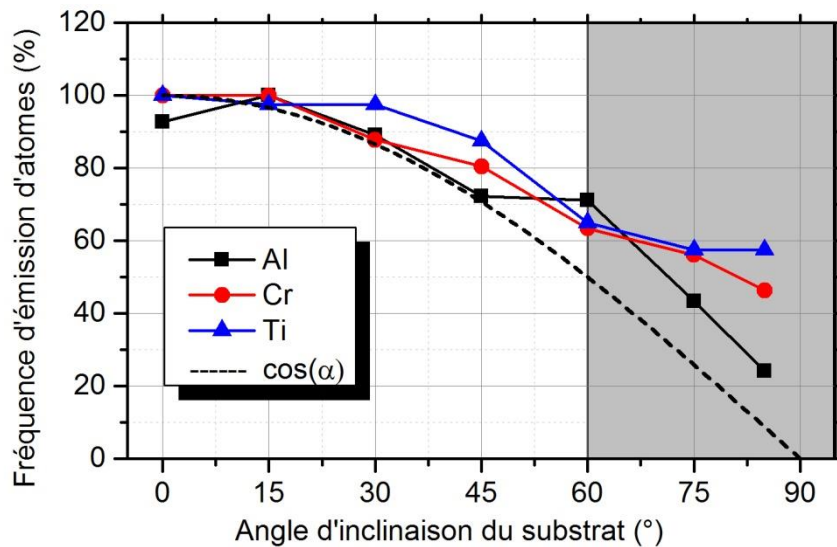


Figure V-5. Différentes sources d'atomes pulvérisés puis déposés sur les substrats à  $\alpha = 0, 85, 15, 75, 30, 60$  et  $45^\circ$  en face de la cible de chrome.

On constate que les deux sources principale et secondaire sont similaires puisque les substrats ont été positionnés au centre du porte-substrats. Les substrats reçoivent une quantité d'atomes identique des deux côtés de la racetrack, modulée éventuellement par son asymétrie. On note que les deux sources ont une même fréquence d'émission d'atomes. Ces résultats ont également été observés pour la cible d'aluminium. En revanche, on remarque qu'il existe des petites perturbations dans le cas du titane. Ceci s'explique par l'érosion hétérogène et la déformation de la cible lors du processus de dépôt.

La **figure V-6** présente les profils de la fréquence d'apparition **maximale** des atomes d'aluminium, de chrome et de titane en fonction de l'angle d'orientation du substrat. Les profils de la fréquence d'apparition **maximale** permettent de prédire l'allure des profils de l'épaisseur des dépôts métalliques. On rappelle que le profil de la fréquence maximale d'atomes éjectés ne présente pas réellement le profil de l'épaisseur en fonction de l'angle d'orientation du substrat à cause de la dispersion des atomes. L'épaisseur de la couche dépend du nombre d'atomes captés par la surface du substrat. Avec un substrat incliné, la variation de l'épaisseur du dépôt dépend de la surface projetée (surface parallèle au plan de la cible). Géométriquement, cette variation de l'épaisseur du dépôt en fonction de l'angle d'orientation du substrat est supposée gouvernée par la loi du cosinus,  $\cos(\alpha)$ , que l'on utilisera comme référence de comparaison avec le profil d'émission d'atomes.



**Figure V-6.** Profils de la fréquence d'émission maximale d'atomes d'aluminium, de chrome et de titane en fonction de l'angle d'orientation du substrat.

Pour  $\alpha < 60^\circ$ , la fréquence d'émission d'atomes d'aluminium, de chrome et de titane diminue progressivement lorsque l'angle d'orientation du substrat augmente. Elle suit relativement bien la forme de la loi cosinus. Au-delà de  $60^\circ$ , la fréquence d'émission d'atomes de titane se stabilise autour de 60 %. Pour l'aluminium et le chrome, le profil d'émission d'atomes est continu et un peu translaté vers le haut par rapport à la loi cosinus. Ceci explique bien que dans le cas de grands angles d'inclinaison du substrat, l'épaisseur de la couche est influencée par le système de filtrage induit par la surface inclinée, l'étalement de la source équivalente et l'effet d'auto-ombrage causé par les substrats voisins.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la position réelle entre la source équivalente et la position des substrats afin de prédire l'orientation des colonnes de la couche finale. Pour cela, nous avons déterminé l'angle d'incidence barycentre de la source des atomes pulvérisés.

#### V.4.2. Barycentre de la source des atomes pulvérisés/angle d'incidence ( $\theta_{\text{barycentre}}$ )

On note que les coordonnées du barycentre des sources des atomes et les coordonnées du barycentre du substrat ont été calculées à partir respectivement des coordonnées initiales et

finales des atomes éjectés de la cible et de ceux déposés sur le substrat. Les positions initiales et finales des atomes ont été obtenues avec le logiciel SIMTRA. La figure V-7 représente les coordonnées des barycentres de la source des atomes pulvérisés d'aluminium, de chrome et de titane ainsi que les barycentres des substrats dans le plan (yz) de la cible.

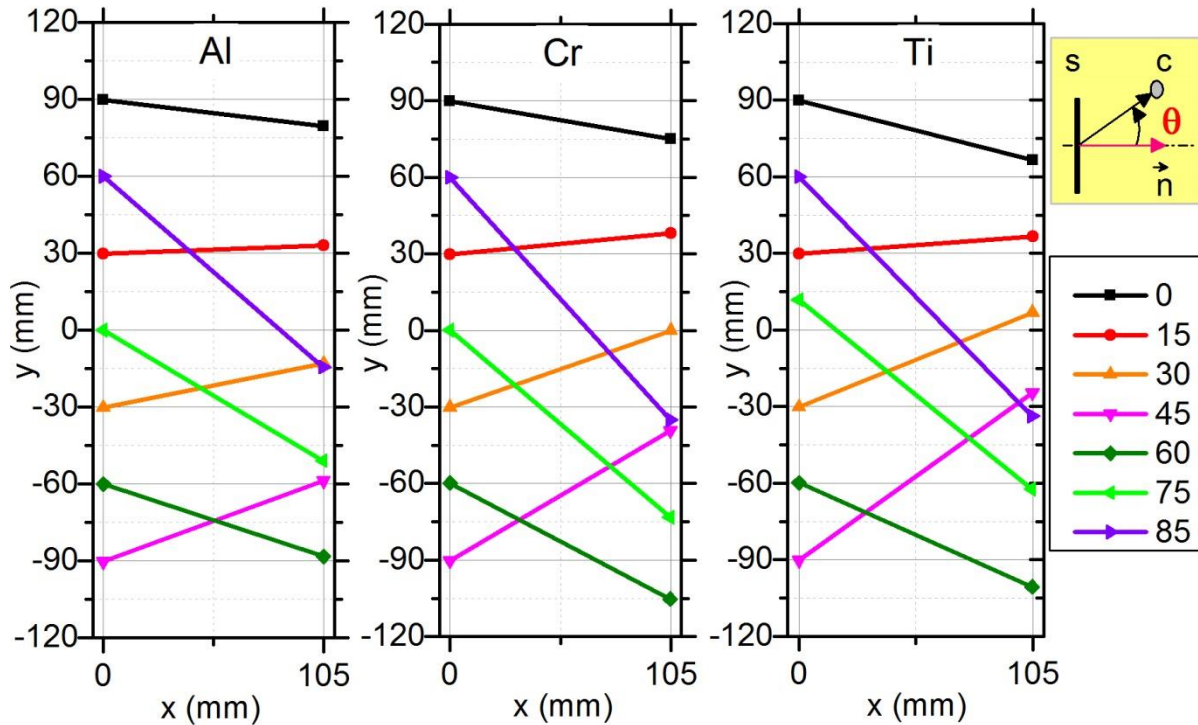
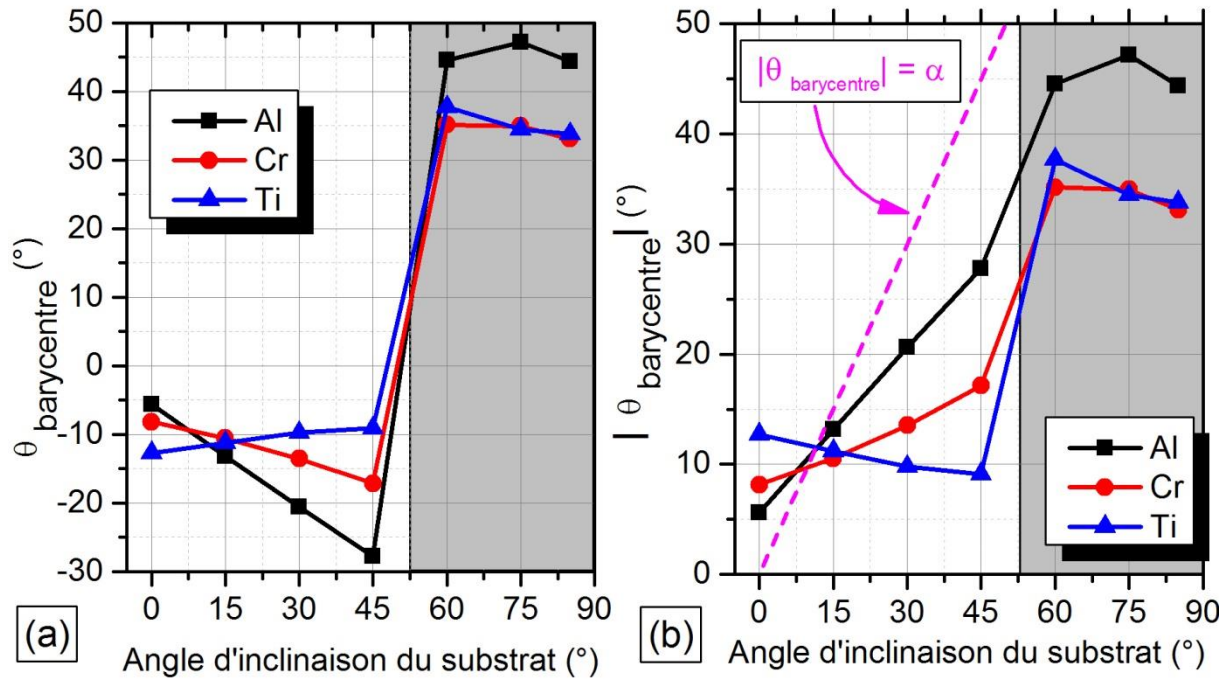


Figure V-7. Coordonnées des barycentres de la source des atomes pulvérisés d'aluminium, de chrome et de titane ainsi que les barycentres des substrats dans le plan (yz) de la cible.

On constate que les coordonnées des barycentres des substrats sont équivalentes aux coordonnées théoriques des substrats. L'épaisseur du substrat et des dépôts étant relativement minces ( $e_{\text{substrat}} \sim 400 \mu\text{m}$ ,  $e_{\text{dépôt}} \sim (1-4) \mu\text{m}$ ), on considère que les coordonnées des barycentres des substrats représentent les coordonnées des barycentres des films déposés. On note que l'angle d'incidence barycentre ( $\theta_{\text{barycentre}}$ ) représente l'angle entre la normale du substrat et la position de la source équivalente. On considère que le sens positif de l'angle d'incidence barycentre ( $\theta_{\text{barycentre}}$ ) est le sens trigonométrique.

Pour  $\alpha = 0^\circ$ , la position de la source équivalente est située dans le sens négatif de l'angle d'incidence barycentre ( $\theta_{\text{barycentre}}$ ), elle est plus basse que la position du substrat. En revanche, sur cette figure, il est difficile de visualiser le sens d'orientation de l'angle d'incidence barycentre par rapport à la normale du substrat pour  $\alpha = 15, 30, 45, 60, 75$  et  $85^\circ$ , les substrats n'étant pas représentés. Néanmoins, la figure V-7 permet de montrer la position de la source équivalente par rapport à la normale au porte-substrat. Les valeurs de l'angle d'incidence barycentre ( $\theta_{\text{barycentre}}$ ) ont ensuite été calculées numériquement et sont représentées sur la figure V-8 en fonction de l'angle d'orientation du substrat.



**Figure V-8.** a) Angle d'incidence barycentre ( $\theta_{\text{barycentre}}$ ) en fonction de l'angle d'orientation du substrat et b) valeur absolue de l'angle d'incidence barycentre ( $\alpha$  : angle théorique du substrat).

Sur la figure V-8-a, on constate que l'angle d'incidence barycentre en fonction de l'angle d'orientation du substrat change de signe. Pour  $\alpha \leq 45^\circ$ , l'angle d'incidence barycentre est négatif. Pour  $\alpha \geq 60^\circ$ , l'angle d'incidence barycentre est positif. Ce changement est dû à l'alternance de l'orientation des substrats pour réduire l'influence de l'effet d'auto-ombrage sur la croissance de la couche. On peut en déduire que la microstructure colonnaire prédite par le diagramme de Thornton [63] pour  $\alpha \leq 45^\circ$  sera l'opposé de la microstructure colonnaire induite par un angle d'inclinaison du substrat  $\alpha \geq 60^\circ$ . On note que pour le substrat à  $\alpha = 0^\circ$ , la microstructure colonnaire de la couche sera orientée dans le sens négatif de l'angle d'incidence barycentre.

La figure V-8-b représente la variation de la valeur absolue de l'angle d'incidence barycentre en fonction de l'angle d'orientation du substrat. On remarque que le seul substrat se trouvant dans une configuration proche de celle attendue est celui incliné de  $15^\circ$ .

On constate sur la figure V-8-b l'existence de deux zones séparées par une zone de transition. Pour  $\alpha < 45^\circ$ , on remarque que l'angle d'incidence barycentre augmente progressivement avec l'angle d'inclinaison du substrat dans le cas des atomes d'aluminium et de chrome alors que l'on observe le résultat inverse dans le cas des atomes de titane (l'angle diminuant légèrement de  $5^\circ$ , avec une valeur moyenne de  $12^\circ$ ). Pour  $\alpha > 60^\circ$ , l'angle d'incidence barycentre se stabilise autour de  $35^\circ$  dans le cas du chrome et du titane et est de l'ordre de  $45^\circ$  pour l'aluminium. La zone de transition, comprise entre  $45^\circ$  et  $60^\circ$ , est caractérisée par un saut brusque de l'angle d'incidence barycentre en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat. Ceci est dû probablement au sens d'orientation des substrats pour  $\alpha = 15, 30, \text{ et } 45^\circ$

par rapport à l'orientation des substrats pour  $\alpha = 60, 75, \text{ et } 85^\circ$  et donc à la surface de source équivalente. Dans le premier groupe, l'angle d'inclinaison augmente, diminuant la surface projetée, mais en même temps la portion de cible vue par le substrat augmente également. Le deuxième groupe, commence avec  $60^\circ$  et la surface de source équivalente la plus petite. Puis avec le déplacement, cette surface augmente mais l'angle également. Dans les deux cas, une compétition entre l'angle d'inclinaison du substrat et sa position et orientation par rapport à la cible a lieu.

La figure V-9 présente la variation de la distance source-substrat en fonction de l'angle d'orientation du substrat par rapport à la cible.

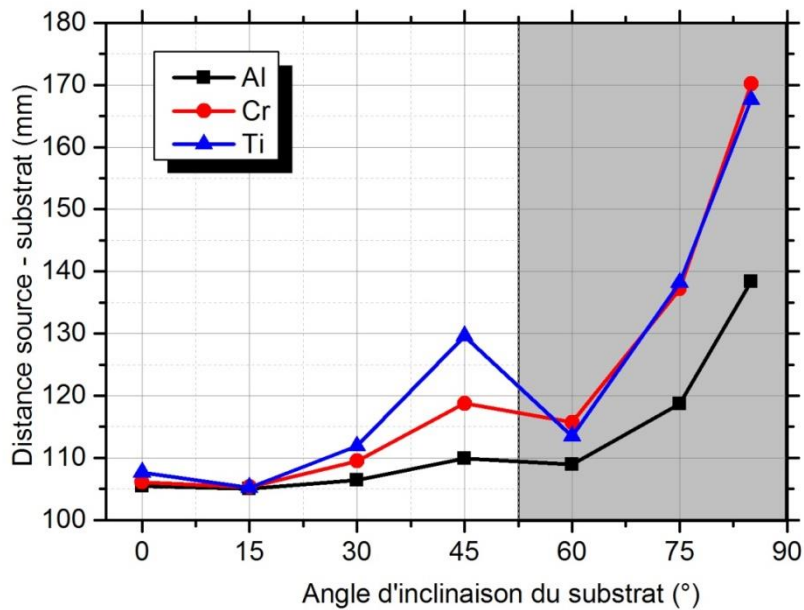


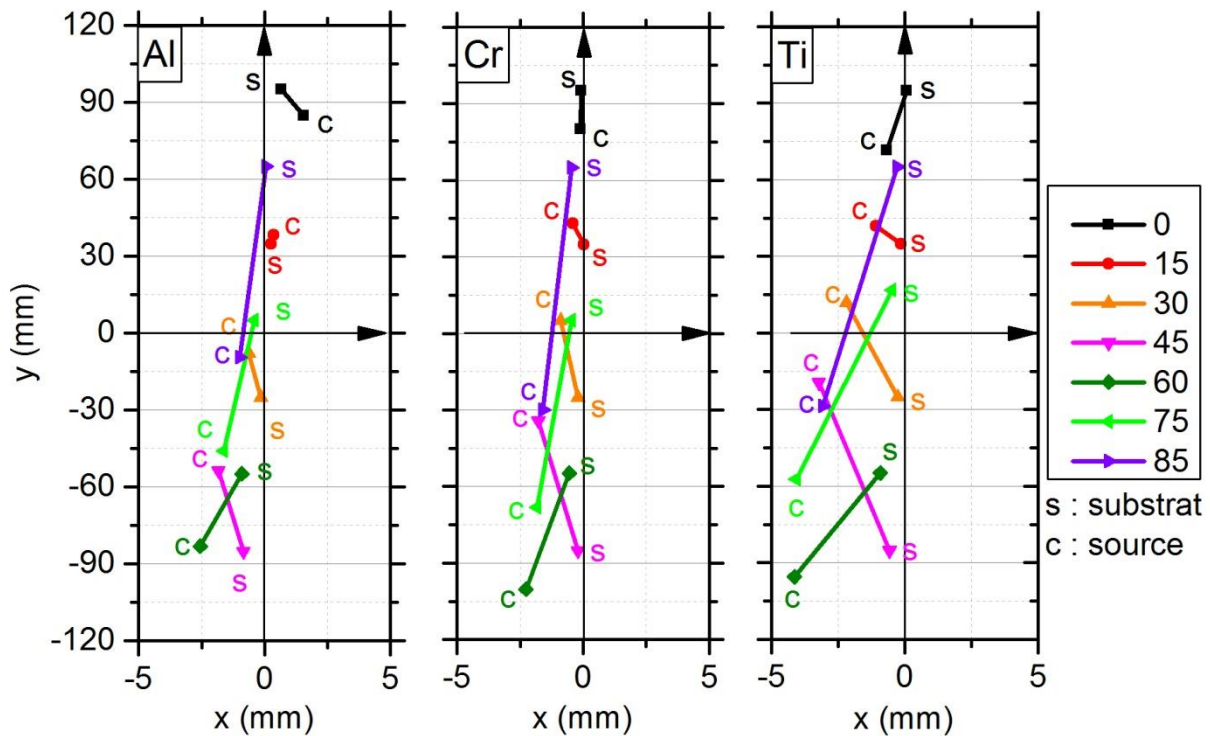
Figure V-9. Distance source équivalente-substrat en fonction de l'angle d'orientation du substrat par rapport à la cible.

De même que dans le cas de l'angle d'incidence barycentre, on constate l'existence d'une zone de transition entre les deux angles d'orientation du substrat  $\alpha = 45^\circ$  et  $\alpha = 60^\circ$ . D'une manière générale, la distance source-substrat augmente avec l'angle d'orientation du substrat.

Dans ce qui suit, nous présentons la projection des coordonnées de la source des atomes pulvérisés et du substrat dans le plan de la cible rectangulaire.

#### V.4.3. Barycentre de la source des atomes pulvérisés

La figure V-9 présente les coordonnées des barycentres de la source des atomes pulvérisés et les barycentres des substrats en fonction de la nature du matériau métallique (Al, Cr et Ti) et de l'angle d'inclinaison du substrat dans le plan de la cible.



**Figure V-10.** Coordonnées des barycentres des sources des atomes pulvérisés et barycentres des substrats des trois matériaux métalliques (Al, Cr et Ti) en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat dans le plan de la cible.

D'après la **figure V-10**, on constate que les coordonnées des barycentres de la source des atomes pulvérisés sont décalées au maximum de 4 mm à gauche de l'axe vertical de la cible. Cette petite variation est due à l'asymétrie de la piste d'érosion. La portion inférieure gauche est plus émettrice que la droite à cause du phénomène « coin-croix » reportée en chapitre 3. On peut cependant considérer que cette variation est négligeable devant les dimensions de la cible.

On peut conclure que les substrats reçoivent des atomes venant de deux sources équivalentes. Le profil de la fréquence d'émission maximum permet de visualiser le profil de l'épaisseur des couches métalliques prédictives en fonction de l'angle d'orientation du substrat  $\alpha$ . À partir de l'angle d'incidence barycentre  $\theta$  en fonction de l'angle d'orientation du substrat  $\alpha$ , on peut déduire que les angles des colonnes des dépôts déposés sur les substrats à  $\alpha = 0, 15, 30$  et  $45^\circ$  ont le même sens d'orientation mais qu'ils sont opposés à ceux des dépôts déposés sur les substrats à  $\alpha = 60, 75$  et  $85^\circ$ .

La conclusion du chapitre 4 sur l'influence de la position et de l'orientation des substrats sur la description de l'angle d'inclinaison se vérifie encore ici. L'analyse est cependant compliquée à cause de la variation de trois paramètres en même temps.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la distribution angulaire de l'angle d'incidence et de l'angle azimuthal en fonction de l'angle d'orientation du substrat. Puis, nous déterminons l'angle d'incidence résultant ( $\alpha_{R\acute{e}s}$ ) et l'angle azimuthal résultant ( $\varphi_{R\acute{e}s}$ ) du flux de vapeur



d'atomes arrivant sur le substrat afin de comprendre l'influence de la direction préférentielle du flux sur la croissance de la couche.

### **V.5. Caractérisation du flux d'incidence**

La distribution angulaire de l'angle d'incidence et de l'angle azimuthal a été déterminée à partir des coordonnées finales des atomes obtenues par SIMTRA. On rappelle que l'angle d'incidence  $\alpha$  prend des valeurs entre 0 et  $90^\circ$  par rapport à la normale du substrat et que l'angle azimuthal  $\varphi$  prend des valeurs entre (-  $180^\circ$ ) et (+  $180^\circ$ ) par rapport à l'axe normal du substrat. La **figure V-11** présente la distribution angulaire de l'angle d'incidence  $\alpha$  et de l'angle azimuthal  $\varphi$  en fonction du matériau et de l'angle d'orientation du substrat selon la configuration n°2 du porte-substrat.

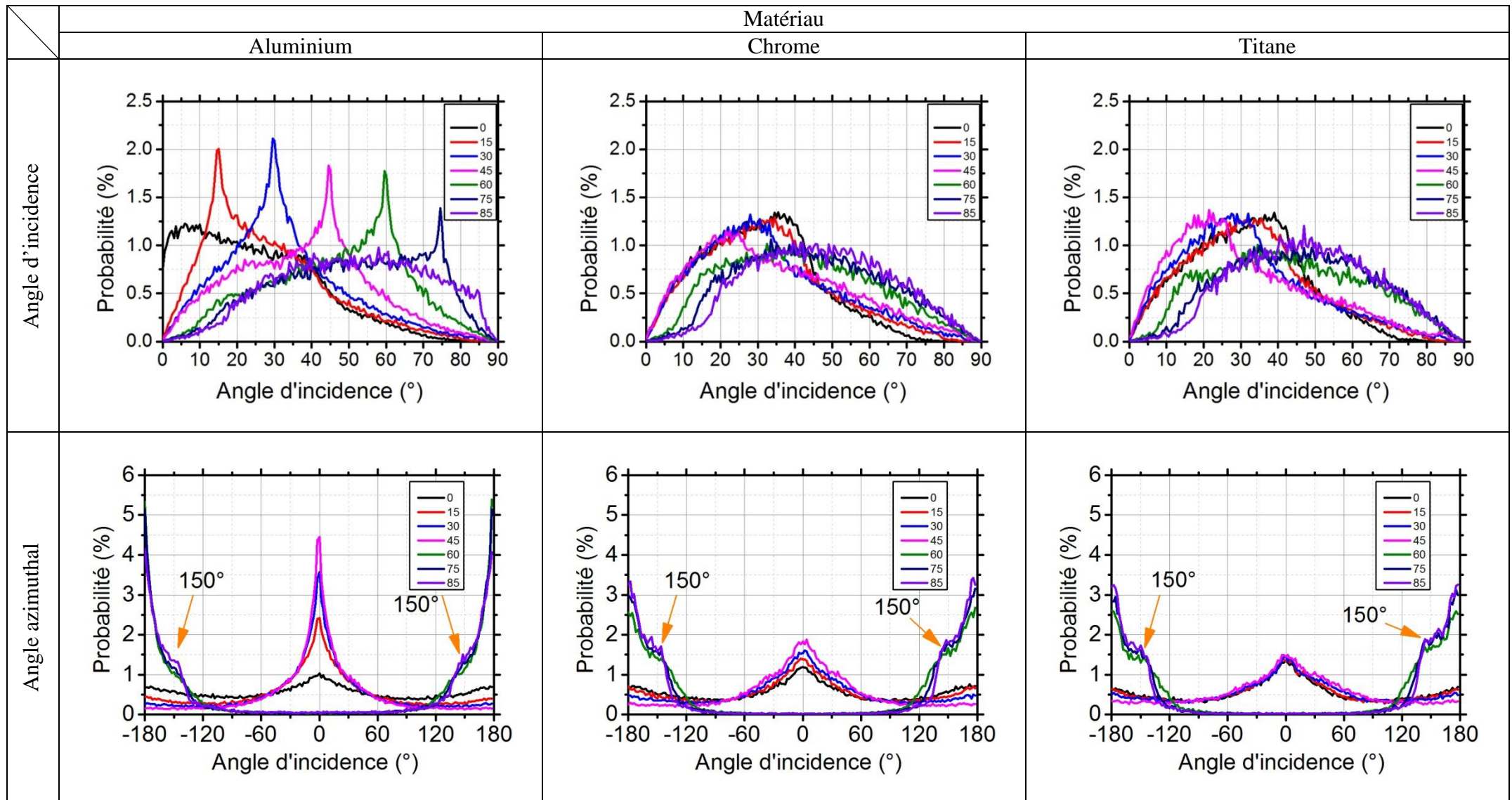


Figure V-11 : Distribution angulaire de l'angle d'incidence et de l'angle azimuthal en fonction du matériau et de l'angle d'orientation du substrat.

On constate que les distributions angulaires de l'angle d'incidence  $\alpha$  du flux d'atomes de chrome et de titane sont similaires (figure V-11), et que le flux d'atomes d'aluminium est plus directif. En effet, même si les distributions ont une base assez large, un pic est présent, favorisant un angle particulier. L'évolution de la forme des distributions avec l'angle du substrat est bien marquée dans le cas de l'aluminium, même si la différence entre 75 et 85° ne se résume qu'à la disparition du pic. Pour le chrome et le titane, la séparation en deux groupes ayant des profils de distribution proches est encore une fois présente : les substrats à 0, 15, 30 et 45° d'un côté et ceux à 60, 75 et 85° de l'autre. Dans tous les cas, malgré le faible nombre de collisions, la taille des sources équivalentes implique que le flux ne soit pas balistique.

En ce qui concerne la distribution d'angle azimuthal et pour un angle  $\alpha < 45^\circ$ , le flux d'atomes incident d'aluminium, de chrome et de titane présente un angle préférentiel égal à  $0^\circ$  ce qui correspond à la direction de la cible. En revanche, pour les angles  $\alpha > 60^\circ$ , le flux d'atomes incident d'aluminium, de chrome et de titane présente un angle préférentiel principal égal à  $180^\circ$  et un angle préférentiel secondaire égal à environ  $150^\circ$  (figure V-11). Cet angle préférentiel secondaire est dû à l'influence des parties droite ou gauche de la trace d'érosion de la cible. On note que les deux angles préférentiels de  $0^\circ$  et  $180^\circ$  donnent bien la direction de la cible : à cause du changement d'orientation des substrats, l'axe x, dans le référentiel local du substrat, qui est l'origine de l'angle azimuthal, pointe soit vers la cible, soit vers le centre de la chambre.

La figure V-12 présente l'angle d'incidence résultant et l'angle azimuthal résultant du flux d'atomes arrivant sur le substrat en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat.

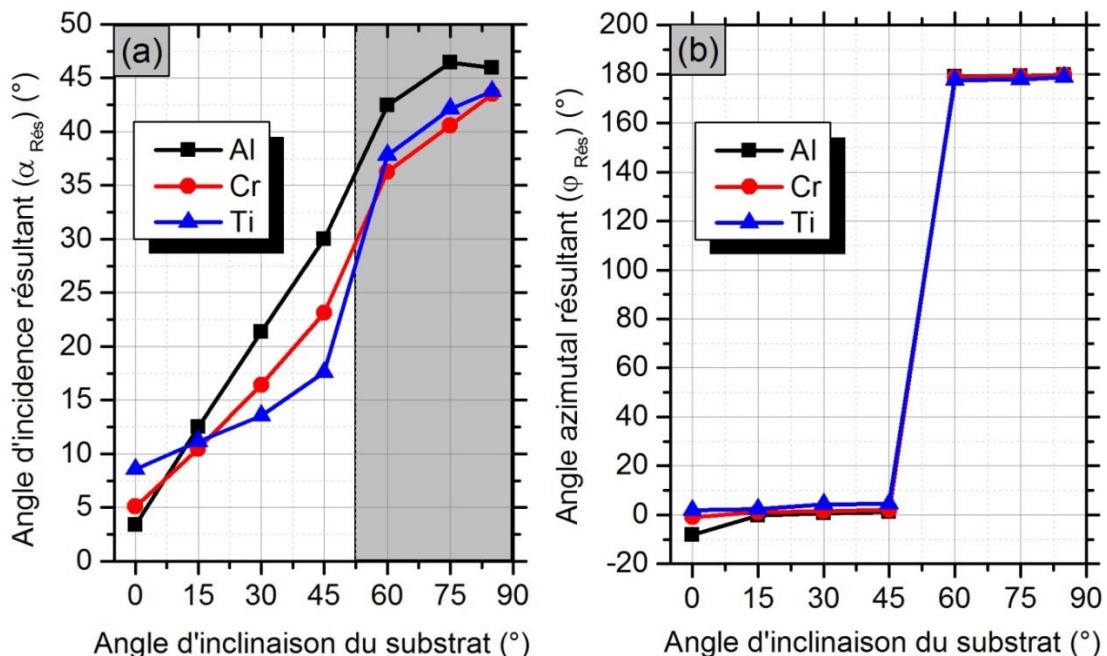


Figure V-12 : a) Angle d'incidence résultant ( $\alpha_{\text{Rés}}$ ) et b) angle azimuthal résultant ( $\phi_{\text{Rés}}$ ) du flux d'atomes arrivant sur le substrat selon la configuration n°2 du porte-substrats en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat.

Dans le cas où le substrat est en face de la cible ( $\alpha = 0^\circ$ ), l'angle d'incidence résultant est de  $3.4$ ,  $5.1$  et  $8.6^\circ$  respectivement pour un flux incident d'atomes d'aluminium, de chrome et de titane (figure V-12-a). Pour un angle d'inclinaison du substrat  $\alpha = 15^\circ$ , les flux d'atomes incidents d'aluminium, de chrome et de titane ont quasiment le même angle d'incidence résultant. Pour  $15 < \alpha \leq 45^\circ$ , l'angle d'incidence résultant augmente avec l'angle d'inclinaison du substrat. Il est plus élevé dans le cas de l'aluminium que dans le cas du chrome ou du titane. Pour un angle d'inclinaison du substrat entre  $45^\circ$  et  $60^\circ$ , l'augmentation de l'angle d'incidence est observée, comme lors de l'étude de l'angle d'incidence barycentre ( $\theta_{\text{barycentre}}$ ). Le saut étant plus prononcé dans le cas du titane. Au-delà de  $60^\circ$ , une légère stabilisation de l'angle d'incidence résultant est observée, notamment dans le cas de l'aluminium.

C'est à partir de cet angle résultant (différent de l'angle d'inclinaison du substrat et de l'angle d'incidence barycentre), que l'analyse des résultats expérimentaux doit se faire même si la description des échantillons est plus simple en utilisant l'angle d'inclinaison du substrat. Même extrait des distributions angulaires obtenues par simulation, cet angle a de plus un sens physique.

On note que l'angle azimuthal résultant ( $\varphi_{\text{Rés}}$ ) du flux d'atomes arrivant sur le substrat (figure V-12-b) reste identique quel que soit l'angle d'inclinaison du substrat selon la configuration n°2 du porte-substrats. L'angle azimuthal résultant est environ de  $0^\circ$  quel que soit l'angle d'orientation du substrat. Il dépend du repère orthogonal de référence qui a été choisi sur le substrat situé en face de la cible ( $\alpha = 0^\circ$ ) par rapport aux autres substrats.

Dans ce qui suit, nous faisons une étude comparative entre les résultats de caractérisation expérimentaux (analyse structurale, angles d'inclinaison des colonnes, épaisseur, etc.) des dépôts métalliques déposés sur des substrats inclinés selon la configuration n° 2 et les résultats obtenus avec la simulation (SRIM, SIMTRA et Simul3D).

D'abord, nous commençons par une étude comparative des microstructures des couches métalliques obtenues après observation au MEB des sections transversales et de la surface des différents revêtements par rapport à celles obtenues avec le logiciel Simul3D. Puis, nous exposons les différents résultats de l'angle d'inclinaison des colonnes en fonction de l'angle d'orientation du substrat en fonction de l'angle d'incidence des atomes. Nous poursuivons par une étude comparative entre l'épaisseur simulée de la couche métallique et celle obtenue expérimentalement. Enfin, nous présentons les résultats d'essais complémentaires soit obtenus avec la simulation (rugosité et densité de la couche), soit obtenus expérimentalement (contraintes résiduelles) en fonction de l'angle d'orientation du substrat pour une meilleure compréhension des nombreux aspects de notre étude.

### V.6. Microstructure finale simulée des couches métalliques

La microstructure de la couche métallique a été simulée avec Simul3D en utilisant les données de sortie des logiciels SRIM et SIMTRA. Concernant le volume de la couche simulée, nous avons gardé les mêmes paramètres que nous avons utilisés dans le chapitre

précédent (150 x 150 x 150) pixels<sup>3</sup>. Le nombre d'atomes simulés maximum est environ de  $3 \times 10^6$  particules. Ce nombre correspond à l'épaisseur maximale de la couche obtenue. Ensuite, le nombre maximum d'atomes a été multiplié par le nombre d'atomes normalisés obtenu par SIMTRA afin d'assurer le gradient en épaisseur qui a été constaté sur les images MEB en fonction de l'angle d'orientation du substrat. La surface du substrat est considérée comme lisse et sans site de nucléation. De plus, comme nous avons constaté dans le chapitre précédent que les images simulées avec diffusion correspondent bien aux images MEB, seules les couches simulées avec diffusion ont été étudiées dans ce qui suit. La mobilité de l'atome d'aluminium a été fixée à un rayon de 10 unités qui peuvent être répétées 10 fois. La mobilité de l'atome de chrome et de titane a été fixée à un rayon de 5 unités, qui peuvent être répétées 5 fois. On note que ces paramètres ont été choisis en fonction des critères de mobilité des atomes sur la surface du substrat évoqués dans le chapitre I. Les atomes d'aluminium diffusent davantage en surface que les atomes de chrome ou de titane [47].

Dans ce qui suit, nous présentons les images MEB des sections transversales des différents revêtements et celles correspondant aux images obtenues avec le logiciel simul3D en fonction du matériau et de l'angle d'orientation du substrat par rapport à la cible.

#### **V.6.1. Morphologie des couches métalliques**

Le **tableau V-2** regroupe les images MEB et les images obtenues avec Simul3D de la section transversale et de la surface des couches métalliques déposées sur des substrats inclinés à 0, 45 et 85°.

Angle $\alpha$ (°)		0		45		85	
		Section	Surface	Section	Surface	Section	Surface
Al	MEB						
	Simul3D						
Cr	MEB						
	Simul3D						
Ti	MEB						
	Simul3D						

**Tableau V-2.** Images MEB de la section transversale et de la surface des couches métalliques et celles correspondant aux imageries obtenues avec Simul3D en fonction de l'angle d'orientation du substrat.

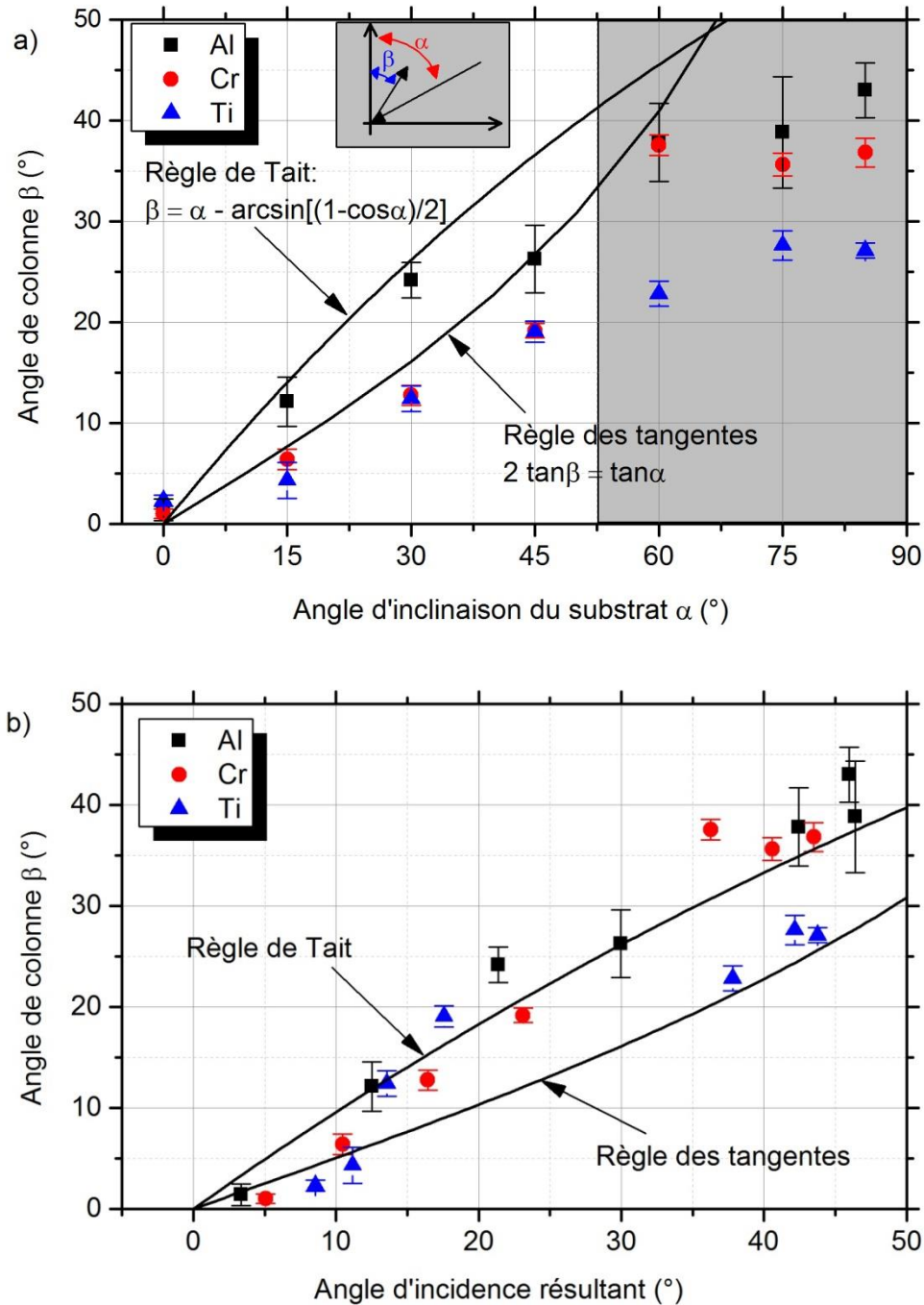
On constate que la morphologie de la couche métallique dépend de l'angle d'orientation du substrat et de la nature du matériau du revêtement. Pour  $\alpha = 0^\circ$ , le dépôt d'aluminium présente une microstructure relativement dense avec la présence de grandes cristallites réparties d'une manière aléatoire sur la surface (d'un diamètre d'environ 100 nm). Le dépôt de chrome montre une microstructure colonnaire et des grains allongés à sa surface. Les grains sont perpendiculaires à la direction du flux et à la position du substrat, ce qui pourrait à nouveau être justifié par l'influence de la trace d'usure de la cible rectangulaire. Le dépôt de titane se caractérise par une morphologie nodulaire dense. Pour  $\alpha = 45^\circ$ , les dépôts d'aluminium, de chrome et de titane montrent une microstructure plus développée que celle constatée à  $\alpha = 0^\circ$ . Pour  $\alpha = 85^\circ$ , l'aluminium présente une microstructure colonnaire inclinée et une surface rugueuse. Le diamètre des colonnes augmente de 100 à 300 nm. La mobilité des adatoms d'aluminium [47] pourrait expliquer la densité de ce dépôt, la formation de grands cristaux et une porosité élevée à  $\alpha = 85^\circ$ . Pour les films de chrome, on observe une microstructure colonnaire allongée perpendiculaire à la direction principale du flux incident. On note aussi davantage de vides inter-granulaires par rapport à ceux observés sur la couche déposée sur un substrat en face de la cible. Pour le titane, les colonnes sont orientées vers la source d'atomes incidents. Le dépôt de titane incliné à  $85^\circ$  présente des petites cristallites hexagonales en surface. Des morphologies similaires ont été décrites dans la littérature [52], [193], [194] et [195].

On note que la simulation Simul3D reproduit très bien les microstructures colonnaires. Encore une fois la compétition de croissance entre les colonnes qui a lieu lors des premiers stades de croissance de la couche de chrome et de titane est visible. On remarque également que la simulation a pris en compte l'effet de gradient en épaisseur en fonction de l'angle d'orientation du substrat.

Par contre, les images de la surface des dépôts obtenus avec MEB et les images simulées avec Simul3D ne sont pas aussi proches. Les différences sont dues en partie à la présentation des images elles-mêmes. Les images MEB donnent une sensation de relief alors que les images de la simulation présentent la projection de la surface des dépôts en 2D. De plus, Simul3D ne prend pas en compte l'effet de la cristallinité du dépôt qui peut être un paramètre important sur la forme des colonnes. De manière étonnante, l'angle des colonnes semble donc dépendre principalement de la configuration du flux d'atomes atteignant la surface, alors que la forme des colonnes serait plus en lien avec la cristallinité.

### V.6.2. Angle d'inclinaison des colonnes

L'angle d'inclinaison des colonnes ( $\beta$ ) est déduit de mesures réalisées sur les images obtenues par MEB et sur les images obtenues avec Simul3D. Une moyenne de cinq valeurs a ensuite été calculée. La **figure V-13** présente l'angle d'inclinaison des colonnes en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat en fonction de l'angle d'incidence résultant du flux arrivant sur le substrat obtenu avec SIMTRA.



**Figure V-13** : Angle d'inclinaison des colonnes des couches métalliques (Al, Cr et Ti) en fonction a) de l'angle d'inclinaison du substrat et b) de l'angle d'incidence résultant du flux obtenu avec SIMTRA.

L'angle d'inclinaison des colonnes a été comparé à deux modèles théoriques. Le premier est une loi semi-empirique nommée « règle des tangentes » [141] [149]. Cependant, cette formule empirique n'est validée par l'expérience que pour des angles d'incidence  $\alpha$  inférieurs à  $50^\circ$  [4]. Le second modèle est une relation purement géométrique qui dérive d'un modèle balistique proposé par Tait *et al.* [145]. La plupart du temps, les mesures expérimentales présentent des écarts importants par rapport aux lois théoriques [52] [150] [193] [196] [197]

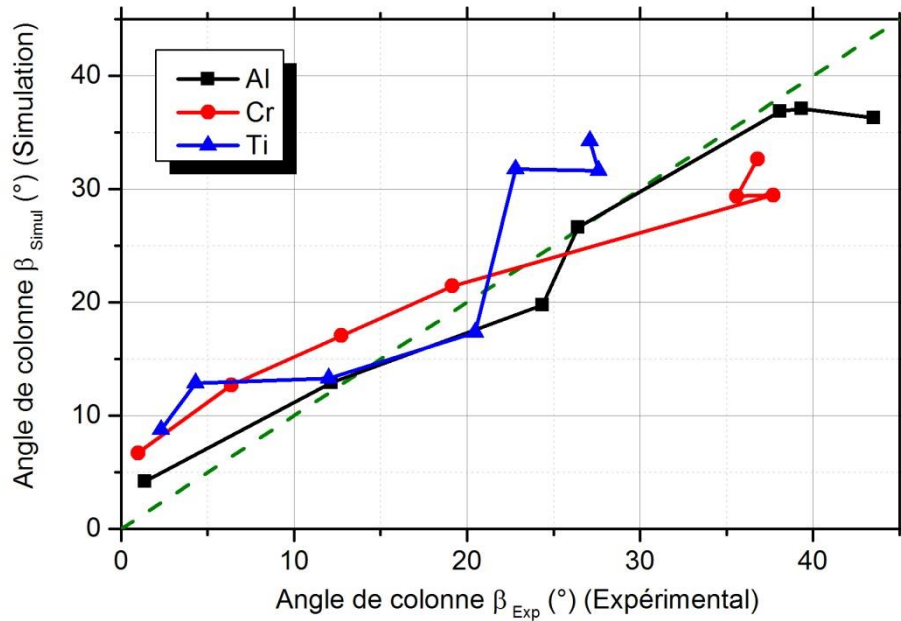


[198] [199]. D'après l'étude qui a été effectuée et selon la littérature, la relation réelle entre l'angle d'orientation du substrat «  $\alpha$  » et l'angle d'inclinaison des colonnes «  $\beta$  » est complexe. Elle dépend de plusieurs paramètres notamment la pression de travail, la température, la géométrie et les dimensions de la cible, la distance cible-substrat, la composition et la structure cristalline de la couche. En effet, dans cette étude de trois dépôts métalliques déposés à différents angles d'orientation du substrat, l'écart entre l'angle d'inclinaison des colonnes et l'angle d'orientation du substrat a été mis en évidence (figure V-13).

Deux zones peuvent être observées sur la figure V-13-a : en-dessous et au-dessus de l'angle d'environ  $50^\circ$ . Dans la première zone, en-dessous de  $50^\circ$ , l'angle des colonnes augmente avec l'angle d'orientation du substrat suivant la règle de Tait dans le cas des couches d'aluminium alors qu'il suit la règle des tangentes pour les couches de chrome et de titane. En d'autres termes, le matériau le plus léger (Al,  $A = 27$ ) présente des colonnes plus inclinées que les matériaux lourds ((Cr,  $A = 52$ ) et (Ti,  $A = 48$ )). Dans la seconde zone, au-delà de  $50^\circ$ , l'angle des colonnes se stabilise respectivement autour de  $40$ ,  $37$  et  $26^\circ$  pour une couche à base d'aluminium, de chrome et de titane. Si l'évolution pour les couches d'aluminium et de titane est continue avec l'angle d'orientation du substrat, l'angle des colonnes de la microstructure des dépôts de chrome présente un saut de  $15^\circ$  pour un angle d'inclinaison du substrat compris entre  $45$  et  $60^\circ$ . On note que ce comportement a été reproduit plusieurs fois avec des couches plus épaisses. Ce comportement reste difficile à comprendre et il n'a jamais été signalé auparavant.

Cette discussion confirme la conclusion de la partie V-5, à savoir que l'angle d'inclinaison du substrat ne peut pas expliquer correctement l'évolution d'un paramètre. Pour avoir un comportement physique, il faut utiliser l'angle résultant. En effet, l'évolution de l'angle d'inclinaison des colonnes en fonction de l'angle d'incidence du flux est en bon accord avec les lois théoriques sans prendre en compte de point critique ( $\alpha = 50^\circ$ ) (figure V-13-b). On peut en déduire que l'angle d'incidence est un paramètre local qui dépend de plusieurs paramètres macroscopiques. L'angle d'inclinaison du substrat est l'un de ces paramètres macroscopiques. Cependant, ces deux angles (d'incidence du flux et d'inclinaison du substrat) peuvent être fusionnés dans certaines conditions particulières (source ponctuelle, basse pression) car l'angle d'inclinaison du substrat est mesuré uniquement à partir de la position et de l'orientation du substrat par rapport à la source. Dans la littérature, on peut constater l'utilisation du terme « angle d'incidence » alors que visiblement c'est l'angle d'inclinaison du substrat qui est visé. Les écarts aux lois théoriques rapportées dans ces publications devraient de la même manière s'expliquer assez facilement avec la simulation du procédé.

La figure V-14 présente l'angle d'inclinaison des colonnes des couches métalliques simulées ( $\beta_{\text{Simul}}$ ) en fonction de l'angle d'inclinaison des colonnes des couches métalliques obtenues expérimentalement ( $\beta_{\text{Exp}}$ ).



**Figure V-14 :** Angle d’inclinaison des colonnes ( $\beta_{\text{Simul}}$ ) des couches métalliques simulées en fonction de l’angle d’inclinaison des colonnes ( $\beta_{\text{Exp}}$ ) des couches métalliques obtenues expérimentalement.

Selon les paramètres opératoires et la configuration particulière du système, on observe une bonne corrélation linéaire entre les angles des colonnes obtenus expérimentalement et les angles des colonnes obtenus par la simulation Simul3D pour les trois matériaux métalliques. Encore une fois, la simulation de la croissance de la couche métallique confirme l’influence du transport des atomes sur l’angle d’inclinaison des colonnes. On note également une certaine dispersion entre les angles des colonnes des films de chrome et de titane par rapport aux angles d’inclinaison des colonnes des films d’aluminium. Ceci peut s’expliquer par le fait que le flux d’atomes d’aluminium est plus directif que celui de chrome ou de titane, comme mentionné précédemment.

Dans le but de confirmer l’augmentation de la porosité et de la rugosité de nos couches observées sur les images MEB, nous exposons dans ce qui suit les résultats de calcul avec le logiciel Simul3D de la densité des couches métalliques ainsi que de leur rugosité de surface en fonction de l’angle d’inclinaison du substrat par rapport à la cible. Nous utiliserons toujours cet angle et non l’angle d’incidence par confort visuel. Par contre, dans les discussions, il pourra être fait appel à l’angle d’incidence.

### V.6.3. Densité des dépôts métalliques simulés

La figure V-15 présente les profils de la densité des dépôts métalliques obtenus avec le logiciel Simul3D en fonction de l’angle d’orientation du substrat par rapport à la cible.

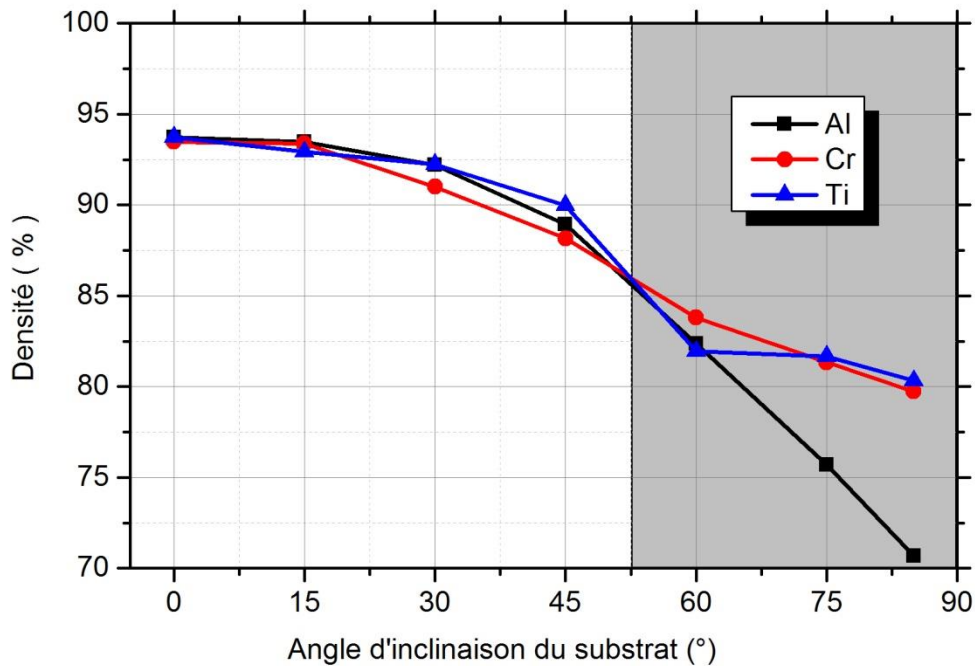


Figure V-15: Densité obtenue avec Simul3D des couches métalliques simulées en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat par rapport à la cible.

On remarque que les couches métalliques déposées sur des substrats en face de la cible se caractérisent par une densité d'environ 94 %. Dans la littérature [4] [183], il a été mentionné que la densité des films est influencée par la formation de porosités avec l'augmentation de l'angle d'inclinaison du substrat. La formation de porosités dans les dépôts inclinés est due principalement à l'effet d'ombrage. Dans cette étude, on observe deux zones décrivant l'évolution de la densité des couches en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat : en-dessous et au-dessus d'un angle d'environ 50°. Dans la première zone, en-dessous de 50°, on remarque que la densité diminue progressivement avec l'augmentation de l'angle d'inclinaison du substrat. Au-delà de cet angle critique ( $\alpha = 50^\circ$ ), la densité de la couche d'aluminium continue à décroître avec l'augmentation de l'angle d'orientation du substrat. En revanche, la densité des dépôts de chrome et de titane se stabilise autour de 82 %. Ceci est probablement dû à la forte mobilité des adatoms d'aluminium par rapport à celles des adatoms de chrome ou de titane mais surtout aux flux d'atomes. En utilisant l'angle d'incidence comme référence, tous les points sont translatés vers la gauche. Les trois dernières valeurs pour le titane et le chrome se confondent. Les profils entiers de densité du chrome et du titane sont confondus avec le profil de l'aluminium pour les échantillons de 0 à 60° et montrent une diminution régulière de la densité en fonction de l'angle d'incidence. Seul l'aluminium présente une différence avec une chute brutale de densité de près de 10 % sans variation notable de l'angle.

#### V.6.4. Rugosité de la surface des dépôts métalliques simulés

La figure V-16 présente les profils de la rugosité des dépôts métalliques obtenus avec le logiciel Simul3D en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat.

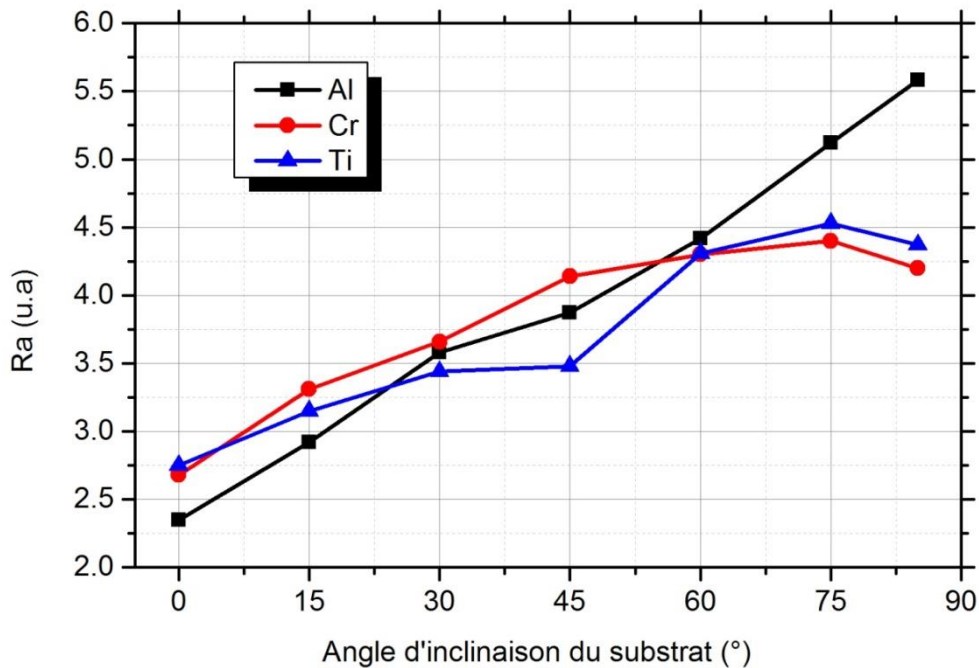


Figure V-16 : Rugosité obtenue avec Simul3D des couches métalliques simulées en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat par rapport à la cible.

La simulation avec le logiciel Simul3D montre que le paramètre de rugosité (Ra) des films d'aluminium augmente d'une façon linéaire avec l'angle d'orientation du substrat. Pour les dépôts de chrome ou de titane, le paramètre de la rugosité augmente linéairement avec l'angle d'inclinaison du substrat jusqu'à un angle  $\alpha = 50^\circ$  puis se stabilise au-delà de  $50^\circ$ . L'influence de l'angle d'inclinaison du substrat sur la rugosité de la surface des dépôts a également été observée dans la littérature [132], [185] et [186]. De la même manière avec l'angle d'incidence, les profils de rugosité ont tendance à être confondus et à augmenter avec l'angle, sauf pour les deux derniers points de l'aluminium qui augmentent brusquement.

Dans cette partie, les propriétés des morphologies des films varient en fonction de la variation de l'angle d'incidence (qui découle de l'angle d'inclinaison du substrat, de sa position et de son orientation par rapport au centre de la cible). Les angles des colonnes sont en bonne concordance avec les images MEB et avec les modèles théoriques si on prend comme référence l'angle d'incidence résultant. Les évolutions de densité et de rugosité sont à utiliser surtout comme reflétant une tendance.

Dans ce qui suit, nous nous sommes intéressés à étudier l'influence de l'angle d'orientation du substrat sur l'évolution de l'épaisseur des dépôts métalliques. Le profil de l'épaisseur normalisée de la couche sera comparé au profil de l'épaisseur de la couche simulée avec Simul3D puis avec le nombre d'atomes normalisés obtenu avec SIMTRA.

## V.7. Epaisseur de la couche métallique et nombre de particules

La mesure de l'épaisseur de la couche métallique s'effectue à l'aide du MEB par l'observation de la coupe transversale du revêtement. Trois mesures ont été effectuées pour

déterminer une valeur moyenne de l'épaisseur du dépôt incliné. On note que les dépôts réalisés sur un substrat incliné se caractérisent par un gradient des valeurs en épaisseur. Ces films sont d'autant plus épais que la distance cible-substrat est faible [181]. De même que dans le chapitre IV, l'épaisseur moyenne d'une couche inclinée a été calculée à partir de la différence en épaisseur entre deux extrémités et le milieu d'une couche ( $e_1$ ,  $e_2$  et  $e_3$ ) (figure IV-20). La relation entre l'épaisseur de la couche inclinée ( $e_\alpha$ ) et l'angle d'inclinaison du substrat est donnée par la relation suivante basée sur la variation de la surface projetée :

$$e_\alpha = e_0 \cos \alpha \quad (V-1)$$

avec  $e_\alpha$ : épaisseur de dépôt obtenu sur un substrat incliné d'un angle  $\alpha$ ,  $e_0$ : épaisseur de la couche déposée sur un substrat en face de la cible ( $\alpha = 0^\circ$ ),  $\alpha$  étant l'angle d'orientation du substrat par rapport à la cible. La relation V-1 servira comme référence de comparaison avec le profil d'épaisseur de la couche métallique. La figure V-17 présente l'épaisseur normalisée des couches d'aluminium, de chrome et de titane en fonction de l'angle d'orientation du substrat.

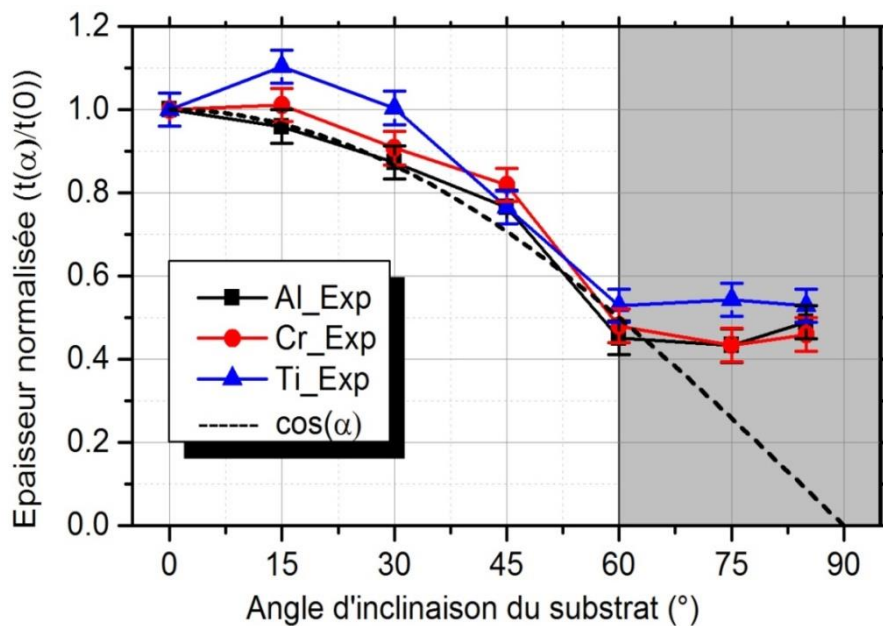


Figure V-17 : Epaisseurs normalisées des couches métalliques (Al, Cr et Ti) obtenues expérimentalement en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat.

L'épaisseur de la couche d'Al, de Cr et de Ti mesurée expérimentalement est respectivement de 2.5, 2.8 et 2.35  $\mu\text{m}$  pour  $\alpha = 0^\circ$ . Deux comportements peuvent être observés selon les données expérimentales (figure V-17) :

Pour  $\alpha \leq 60^\circ$ , l'épaisseur des films d'aluminium, de chrome et de titane diminue lorsque l'angle du substrat augmente. Généralement, le profil de l'épaisseur suit la loi du cosinus. Le profil de l'épaisseur de la couche d'aluminium est plus proche de la loi du cosinus, tandis que l'épaisseur de la couche de chrome est légèrement au-dessus de cette dernière. La variation en

épaisseur de la couche de titane commence quand à elle par une augmentation puis une diminution selon une pente supérieure à la loi du cosinus. Cela peut être expliqué par l'égalité entre l'angle  $|\theta_{\text{barycentre}}|$  et l'angle théorique du substrat  $\alpha$  (figure V-8). Ceci permet de recevoir une grande quantité d'atomes venant de la trace d'usure de la cible en face de la surface du substrat. La formule (V-1) a été déterminée géométriquement et elle dépend uniquement de l'angle d'inclinaison du substrat. Cette formule a été validée dans certains cas [182]. Mais de nombreux cas de déviations ont aussi été constatés. C'est pourquoi il existe une autre formule (V-2) pour déterminer la variation de l'épaisseur de la couche inclinée en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat [183].

$$e_{\alpha} = e_0 \cos^s \alpha \quad (\text{V-2})$$

Avec  $s$  un coefficient dépendant à la fois de la nature du matériau et des conditions d'élaboration, mais sans aucune signification physique directe. Woo *et al.* [183] ont validé la formule (V-2) lors de l'étude de dépôts de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{MgF}_2$  obtenus par GLAD en évaporation. La formule (V-2) peut être adaptée au profil de l'épaisseur de nos couches métalliques dans le cas où  $\alpha < 60^\circ$ .

Pour  $\alpha \geq 60^\circ$ , l'épaisseur des films reste à peu près constante. Pour expliquer cette stabilité de l'épaisseur au-delà de  $60^\circ$ , nous avons calculé le nombre de particules capté par la surface du substrat ainsi que l'épaisseur de la couche simulée avec Simul3D. La figure V-18 présente le profil du nombre d'atomes normalisé obtenu avec SIMTRA et le profil de l'épaisseur normalisée de la couche simulée avec Simul3D en fonction de l'angle d'orientation du substrat.

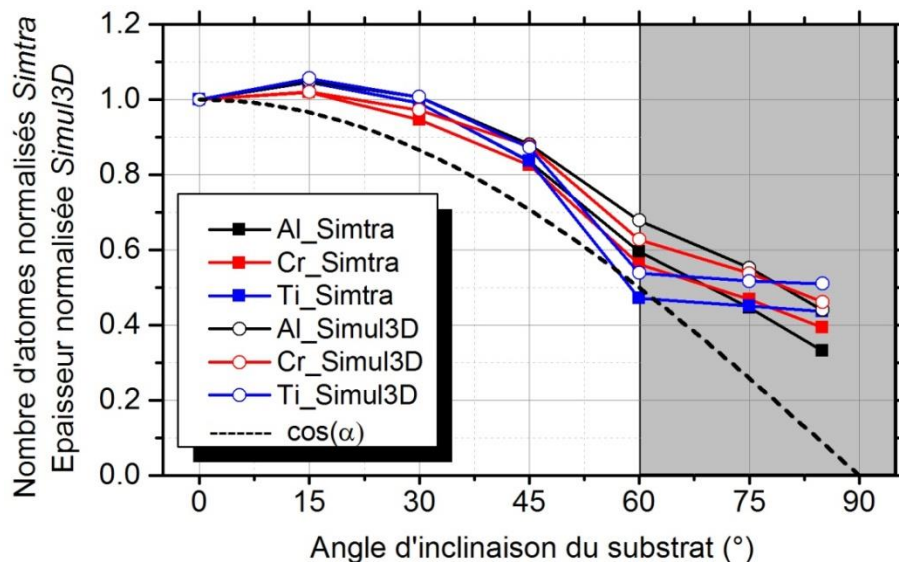
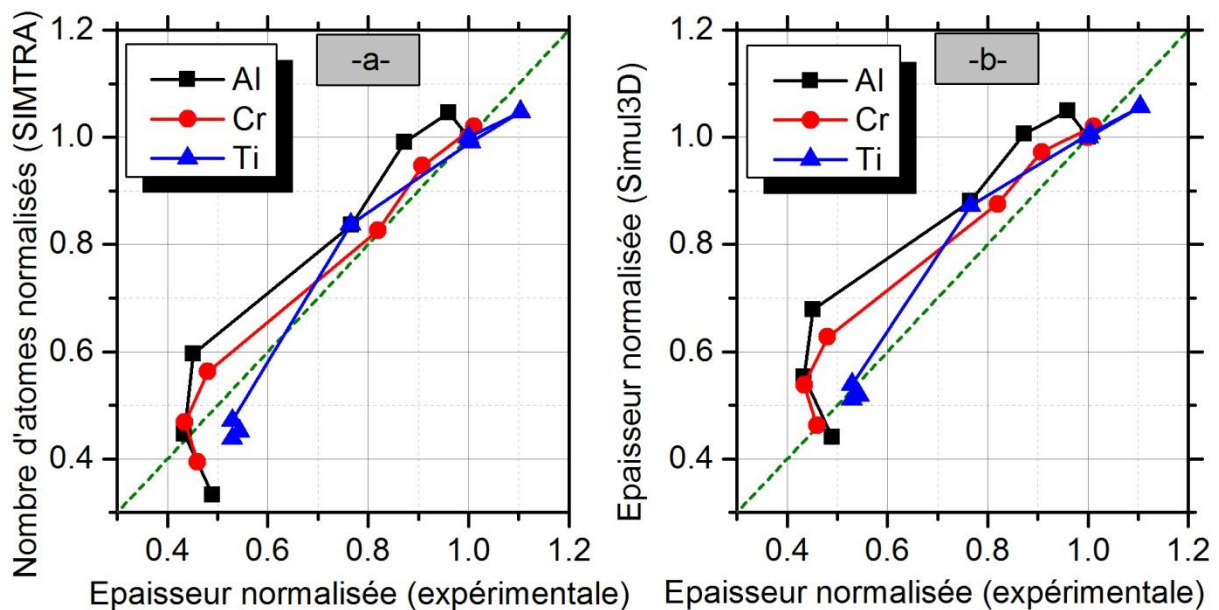


Figure V-18 : Nombre d'atomes normalisés obtenu avec SIMTRA et épaisseur normalisée des couches simulées avec Simul3D en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat.

Le profil du nombre d'atomes normalisé obtenu avec SIMTRA montre une tendance similaire à celle de la variation de l'épaisseur obtenue expérimentalement. Pour un angle d'inclinaison du substrat inférieur à  $60^\circ$ , on observe que l'évolution en épaisseur et en nombre d'atomes est

plus élevée que la loi du cosinus. On constate également que la surface du substrat inclinée à  $15^\circ$  reçoit plus d'atomes que celle non inclinée ( $\alpha = 0^\circ$ ) quelle que soit la nature du matériau déposé. Ceci a été vérifié expérimentalement pour le chrome et le titane ; dans le cas du titane une augmentation de 10 % par rapport à l'épaisseur de la couche déposée sur le substrat en face de la cible ( $\alpha = 0^\circ$ ) a bien été obtenue. Pour  $\alpha \geq 60^\circ$ , les valeurs calculées se stabilisent, résultat bien plus observable dans le cas du titane que dans le cas de l'aluminium ou du chrome. Par contre, la variation d'épaisseur des couches de Simul3D ne présente pas de palier à partir de  $60^\circ$ , alors que la première partie est confondue avec l'évolution donnée par SIMTRA. En utilisant l'angle d'incidence, les courbes sont translatées sous la loi cosinus sans qu'une logique n'en ressorte. On peut supposer que l'épaisseur dépend de plus de paramètres que juste l'angle d'incidence et qu'un modèle analytique simple ne peut pas représenter son évolution. Seule la simulation prenant en compte un grand nombre de facteurs et d'échelles de grandeurs peut s'approcher d'une prédiction.

La **figure V-19** présente le nombre d'atomes normalisé obtenu avec SIMTRA et l'épaisseur normalisée de la couche simulée avec Simul3D en fonction de l'épaisseur normalisée de la couche métallique obtenue expérimentalement.



**Figure V-19** : a) Nombre d'atomes normalisés obtenu avec SIMTRA et b) épaisseur normalisée de la couche simulée avec Simul3D en fonction de l'épaisseur expérimentale.

D'après la figure V-19, on remarque une très bonne corrélation linéaire entre les résultats expérimentaux et calculés avec SIMTRA et Simul3D pour tous les matériaux. En tenant compte de tous les paramètres opératoires mentionnés précédemment et selon la configuration particulière de notre système, la simulation avec le logiciel SIMTRA confirme l'influence du transport des atomes de la cible sur l'épaisseur des films (figure V-19-a). On observe une certaine dispersion entre le nombre d'atomes calculé et l'épaisseur de dépôt obtenue expérimentalement. Ceci s'explique par l'influence de la morphologie du film, en particulier, l'angle d'inclinaison des colonnes, la densité et la nature du matériau déposé [144] [200]

[201]. Sur la figure V-19 b, on constate que les courbes sont déplacées vers la gauche. Ceci veut dire que l'épaisseur normalisée de la couche simulée est plus élevée que le nombre d'atomes normalisés. En effet, la simulation de la croissance de la couche avec Simul3D prend en compte l'effet d'ombrage. Etant donné que la corrélation avec les résultats de SIMTRA est plutôt bonne et que la limite du nombre de particules dans Simul3D suit l'évolution du nombre d'atomes de SIMTRA, cela implique que la quantité de vides intercolonnaires dans les simulations de croissance est surestimée.

Comme les couches ont été obtenues avec des conditions d'élaboration identiques pour tous les dépôts, et notamment la température, la dernière partie s'intéresse à l'évolution des contraintes résiduelles intrinsèques en fonction de l'angle d'orientation du substrat.

### V.8. Contraintes résiduelles

La figure V-20 présente la variation de l'état de contrainte résiduelle dans les films d'aluminium, de chrome et de titane en fonction de l'angle d'orientation du substrat. En effet, on aurait pu utiliser l'angle d'incidence calculé ou l'angle d'inclinaison expérimental des colonnes, mais ils n'auraient donné qu'une translation des valeurs de contrainte sans apporter d'information complémentaire. L'angle d'inclinaison du substrat est par contre un paramètre pratique pour décrire facilement les substrats.

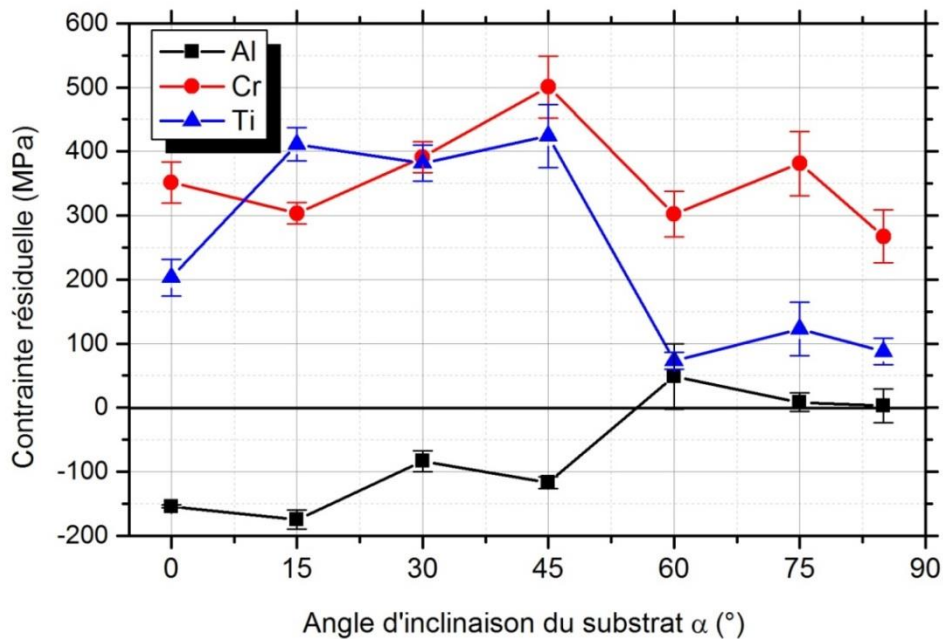


Figure V-20 : Contraintes résiduelles des couches métalliques (Al, Cr et Ti) en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat.

Les niveaux de contrainte pour les substrats en face de la cible ( $\alpha = 0^\circ$ ) sont compatibles avec des résultats trouvés dans la littérature : la couche d'aluminium présente une contrainte en compression, de l'ordre de -150 MPa (-60 à -80 MPa [202]). Le dépôt de chrome présente une



contrainte en tension, de l'ordre de 350 MPa (200 - 400 MPa [195]). La contrainte du dépôt de titane est également en tension avec une valeur de 200 MPa (50 MPa [202]).

Avec l'augmentation de l'angle d'inclinaison du substrat, un angle critique situé entre 45 et 60° est observé, en particulier pour l'aluminium et le titane.

En effet, pour  $\alpha > 60^\circ$ , les contraintes des dépôts de titane chutent brusquement. Pour l'aluminium, la variation observée correspond à une transition de contraintes en compression à des contraintes en traction. Pour le chrome, ce comportement est moins évident et une autre description aurait pu être que la contrainte reste constante selon la précision des mesures. Toutefois, nous allons supposer que la décomposition précédente de l'évolution des contraintes en fonction de l'angle d'orientation du substrat en deux zones distinctes est correcte et justifiée par les observations des profils de contrainte des dépôts d'aluminium et de titane.

Le changement de comportement de la contrainte (compression/tension) ou la diminution de la valeur absolue de la contrainte en fonction de l'angle d'orientation du substrat ont déjà été observés [162] [203] [204]. La diminution du niveau de contrainte est expliquée par l'augmentation de la porosité, à savoir les vides inter-colonnaires [162] [179]. En effet, la densité des films GLAD est connue pour diminuer lorsque l'angle d'orientation du substrat augmente, et en particulier pour un angle supérieur à 60° [200] [205] [206].

Comme la contrainte induite dans les dépôts dépend en partie de l'énergie du flux incident puisque la contrainte dépend de la mobilité des adatoms [207] [208], la figure V-21 représentant la variation de l'énergie moyenne du flux incident en fonction de l'angle d'orientation du substrat sera employée pour expliquer l'état de contraintes dans les films.

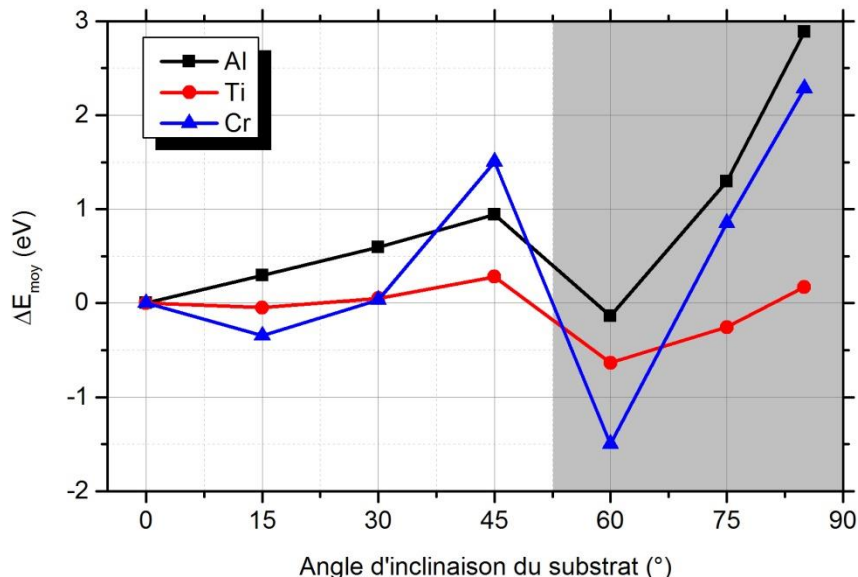


Figure V-21. Variation de l'énergie moyenne ( $\Delta E_{\text{moy}}$ ) du flux incident en fonction de l'angle d'orientation du substrat par rapport à la cible.

Dans cette étude, un seul dépôt a été effectué mais sur des substrats d'angle d'inclinaison différent. Cela signifie que la distribution initiale d'énergie d'éjection est la même pour chaque substrat et seule la configuration de transport avec les paramètres décrits dans les paragraphes V.2 et V.3 contrôlent l'énergie des particules arrivant sur les substrats.

Sur la figure V-21 on observe la variation de  $\Delta E_{\text{moy}}$  selon deux zones ( $\alpha < 60^\circ$  et  $\alpha \geq 60^\circ$ ) ce qui est en corrélation remarquable avec les mesures de contraintes expérimentales.

Dans la première zone ( $\alpha < 60^\circ$ ), l'augmentation de l'énergie moyenne des atomes avec l'angle d'orientation du substrat coïncide parfaitement avec les changements d'état de contraintes observés préalablement. En effet, pour le chrome et le titane, la contrainte en tension augmente à des valeurs plus élevées, tandis que pour l'aluminium, la valeur de contrainte en compression diminue et tend à devenir en tension. Ceci s'explique donc par l'augmentation de l'énergie des atomes incidents.

Entre 45 et 60°, l'énergie des atomes diminue soudainement. Expérimentalement, cette diminution de la valeur de l'énergie moyenne correspond à une diminution brusque de la contrainte en tension dans le cas du chrome et du titane, et un changement de signe (compression en tension) dans le cas de l'aluminium.

Au-delà de 60°, on observe l'augmentation de l'énergie des atomes, en particulier pour l'aluminium et le titane, tandis que la contrainte reste à peu près constante. La valeur de contrainte dépend essentiellement des propriétés des matériaux, de la distribution des espèces pulvérisées et rétrodiffusées [209] et en particulier de la densité du dépôt qui diminue avec l'augmentation de l'angle d'orientation du substrat (figure V-15).

Dans cette étude, le procédé de pulvérisation est maintenu constant, notamment l'inclinaison du substrat par rapport à la cible permettant d'influencer l'énergie des atomes et d'augmenter les vides inter-colonnaires provenant de l'effet d'ombrage lors de la croissance. Dans la première zone ( $\alpha < 60^\circ$ ) où la densité est encore élevée, le facteur principal de la variation des contraintes est l'augmentation de l'énergie des atomes incidents. Dans la seconde zone ( $\alpha \geq 60^\circ$ ), on constate une compétition entre deux phénomènes à deux niveaux : (i) au niveau des grains, l'augmentation de l'énergie des atomes conduit à une augmentation de la contrainte. On peut supposer qu'au niveau des colonnes polycristallines, le niveau de la contrainte est le même ; (ii) au niveau de la microstructure colonnaire, l'augmentation des vides inter-colonnaires permet une relaxation de la contrainte du film.

Des résultats précités, on peut déduire que les contraintes résiduelles ne sont pas influencées directement par l'angle d'inclinaison du substrat ou des colonnes. Par contre, les conditions de transport dans la phase gazeuse sont responsables de l'inclinaison des colonnes, de l'énergie des atomes incidents ainsi que de l'évolution de la porosité des couches. Ces conditions de transport dépendent de la géométrie de l'enceinte, et de la position dans l'espace des substrats par rapport à la source.

## V.9. Conclusion

Dans ce 5<sup>ème</sup> chapitre, l'étude est portée sur l'influence du transport des atomes incidents sur la croissance de la couche métallique inclinée. Le nombre de variables du système de pulvérisation cathodique a été réduit en utilisant une configuration spécifique du porte-substrat. Un seul dépôt a été élaboré pour sept angles d'inclinaison du substrat. En effet, l'orientation du substrat par rapport à la cible est la seule variable du système de pulvérisation pour chaque dépôt. Selon le critère de la mobilité des atomes, trois matériaux ont été sélectionnés pour cette étude (Al, Cr et Ti).

L'étude de la variation de l'énergie moyenne des atomes incidents nous a permis de déterminer les paramètres pertinents de la configuration du porte-substrat. Deux paramètres ont été identifiés :

- 1- la position du substrat (orientation et emplacement) par rapport à la cible,
- 2- l'effet d'auto-ombrage causé par les substrats voisins.

L'influence de ces deux paramètres est surtout prépondérante sur l'énergie des atomes incidents et sur d'autres propriétés de la couche.

Il a été démontré que les substrats peuvent recevoir une quantité d'atomes équivalente des deux côtés de la racetrack. Le signe de l'angle d'incidence barycentre ( $\theta_{\text{barycentre}}$ ) permet de prédire le sens d'orientation de la microstructure colonnaire.

La distribution angulaire de l'angle d'incidence montre que le flux d'atomes d'aluminium est plus directif que le flux d'atomes de chrome ou de titane. Il a été démontré que l'angle d'orientation du substrat  $\alpha$ , l'angle d'incidence résultant  $\alpha_{\text{rés}}$  des atomes et l'angle d'incidence barycentre sont complètement différents.

La comparaison entre les résultats de la simulation et ceux obtenus expérimentalement, a permis de révéler les points suivants :

- la simulation Simul3D reproduit très bien les microstructures colonnaires et elle prend en compte l'effet de gradient en épaisseur,
- la simulation avec Simul3D ne permet pas de prédire la surface du dépôt puisqu'elle ne prend pas en compte certains paramètres (notamment la cristallographie),
- la simulation de la croissance de la couche métallique confirme l'influence du transport des atomes incidents sur l'angle d'inclinaison des colonnes,
- la densité de la couche simulée pour les trois dépôts (Al, Cr et Ti) diminue avec l'augmentation de l'angle d'orientation du substrat,
- la rugosité des couches simulées d'Al, de Cr et de Ti augmente avec l'angle d'orientation du substrat,

Les propriétés des dépôts obtenus ont révélé plusieurs points ou zones critiques par rapport à l'angle d'inclinaison du substrat :

## V. Influence du transport des atomes sur la croissance de la couche métallique

- un angle critique à  $60^\circ$  a été défini lors de l'étude de l'évolution de l'épaisseur pour les trois matériaux (Al, Cr et Ti),
- un angle critique entre  $45$  et  $60^\circ$ , en particulier pour le chrome, a été déterminé au cours de l'étude de l'angle d'inclinaison des colonnes
- enfin, un angle critique à  $60^\circ$  a été déterminé après avoir étudié l'état des contraintes résiduelles dans les films métalliques.

Les conditions de transport des atomes de la cible jusqu'au substrat ont une influence forte sur la microstructure et les propriétés des films. Les paramètres impliqués étant nombreux et de différentes échelles de grandeur, cette influence est difficile à estimer facilement sans outils numériques. La simulation, quant à elle, permet de comprendre certaines évolutions voir d'en prédire certaines avec une bonne précision.



## **VI. Les couches d'oxydes**



## VI. Les couches d'oxydes

### VI.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous élargissons l'étude précédente sur les couches métalliques déposées sur des substrats positionnés selon la configuration n°2 aux oxydes de ces mêmes métaux. Au début de ce chapitre, nous présentons l'objectif de cette étude. Puis, nous exposerons les différents résultats de simulation (bilan énergétique des atomes et angles d'incidence du flux) obtenus par SRIM et SIMTRA avec les nouveaux paramètres. Ensuite, la composition chimique et la cristallinité de nos couches seront analysées. Des observations au MEB de la section transverse et de la surface des dépôts seront effectuées. L'angle d'inclinaison des colonnes et l'épaisseur de dépôts d'oxydes d'aluminium, de chrome et de titane seront déduits. L'analyse des contraintes résiduelles des dépôts d'oxydes d'aluminium, de chrome et de titane sera faite et discutée. Enfin, le chapitre se terminera par une conclusion.

### VI.2. Elaboration des oxydes d'Al, de Cr et de Ti par pulvérisation cathodique DC

L'objectif de ce chapitre est d'élargir l'étude que nous avons décrite précédemment aux oxydes de métaux (Al, Cr et Ti). Les conditions d'élaboration utilisées sont les mêmes (en termes de pression, puissance, distance cible/substrat, etc.) pour conserver les mêmes conditions de transport des atomes. La microstructure à étudier est une microstructure amorphe pour réduire l'effet de la cristallisation des dépôts sur l'angle d'inclinaison de leurs colonnes, Simul3D ne prenant pas en compte la cristallinité. Dans la littérature [210], l'angle des colonnes de la microstructure d'un dépôt de dioxyde de zirconium augmente avec un dopage par l'yttrium. Mais, ce n'est pas le seul facteur qui influe sur l'angle d'inclinaison des colonnes. Le logiciel de simulation Simul3D montre que l'angle d'inclinaison des colonnes est également influencé par le flux incident (i.e. position des cibles par rapport au substrat). Ce sera probablement le cas avec les dépôts d'oxydes par rapport aux dépôts de métaux purs s'ils ont une microstructure colonnaire. Comme la formation d'un film composé se produit principalement à la surface du substrat et non pas en phase gazeuse, l'analyse du transport peut se faire avec les atomes des métaux purs. De plus, le dioxygène ayant un diamètre à peu près équivalent à l'argon, la simulation avec SIMTRA peut se faire avec une atmosphère d'argon.

Cependant, la maîtrise de la pulvérisation réactive se révèle ardue car il s'agit d'un procédé non linéaire : la pression dans l'enceinte et la tension ne varient pas linéairement en fonction de la quantité de gaz réactif. En conséquence la vitesse de dépôt et la stœchiométrie des films présentent, elles aussi, des caractéristiques non linéaires. Pour cela, les essais d'élaboration des oxydes ( $\text{Al}+\text{O}_2$ ,  $\text{Cr}+\text{O}_2$  et  $\text{Ti}+\text{O}_2$ ) ont été menés au niveau point critique du cycle d'hystérésis (figure I-3). À la fin des essais, nous avons déterminé le taux d'oxygène nécessaire à injecter dans l'enceinte de dépôts pour élaborer des oxydes d'Al, de Cr et de Ti en mode métallique. Toutefois, nos conditions de dépôts étant très proches du point critique



combiné au contrôle par la puissance, ceci a provoqué le passage en mode composé de la cible. Néanmoins, le but étant uniquement d'obtenir des oxydes, ce point n'est pas critique. Les simulations SRIM, SIMTRA et Simul3D ont été refaites avec ces nouvelles conditions.

Le **tableau VI-1** présente les conditions opératoires lors de l'élaboration des oxydes.

Dépôt	Al+O <sub>2</sub>	Cr+O <sub>2</sub>	Ti +O <sub>2</sub>
<b>Paramètres d'entrée</b>			
Gaz (Ar/O <sub>2</sub> ) (sccm)	13/17	13/26	13/13
Puissance de travail (W)	1500		
Distance cible-substrat (mm)	105		
Angle d'inclinaison du substrat par rapport à la cible (°)	0, 15, 30, 45, 60, 75 et 85		
Temps de dépôt (h)	3	3	4
<b>Paramètres réduits</b>			
Pression de travail (Pa)	≈ 0.17	≈ 0.15	≈ 0.16
Polarisation de la cible (V)	231	404	420
Courant électrique (A)	6.50	3.71	3.57
Température (K)	~ 297		

**Tableau VI-1.** Conditions opératoires des dépôts d'oxydes d'aluminium, de chrome et de titane obtenus par pulvérisation magnétron DC.

Il a été remarqué que lors de la réalisation des oxydes, les conditions d'élaboration ont été modifiées. En effet, on a constaté que l'oxygène réagit avec la cible d'où sa contamination et l'augmentation de la pression de travail. On note que la pression a augmenté à 0.17, 0.15 et 0.16 Pa pour les oxydes d'Al, de Cr et de Ti respectivement. Les tensions de la cible ont également été modifiées. La durée d'élaboration des oxydes a été augmentée pour avoir une épaisseur de la couche de l'ordre de 1 µm pour un angle de 85° du substrat. Lors de cette dernière étude, nous avons utilisé la configuration n°2 du porte-substrats.

Dans ce qui suit, nous aborderons les nouveaux résultats de la simulation (SRIM et SIMTRA) en utilisant les nouveaux paramètres d'élaboration cités dans le **tableau VI-1**. Nous commencerons par le bilan énergétique des atomes, puis nous étudierons la variation de l'angle d'incidence du flux.

### VI.3. Bilan énergétique des atomes

Les simulations avec le logiciel SRIM ont été refaites puisque la tension de chaque cible a été modifiée lors du processus de dépôt. Ceci permet également de modifier l'énergie des ions incidents. Les autres paramètres (nature des ions, nombre total et angle d'incidence des ions) restent inchangés. Pour les simulations avec le logiciel SIMTRA, la pression est le seul paramètre qui a évolué. La phase gazeuse est uniquement composée d'argon puisque les molécules d'oxygène (O<sub>2</sub>) n'interviennent que dans la formation du film au niveau de la surface du substrat et que leur influence sur le transport des atomes est équivalente à celle de l'argon.

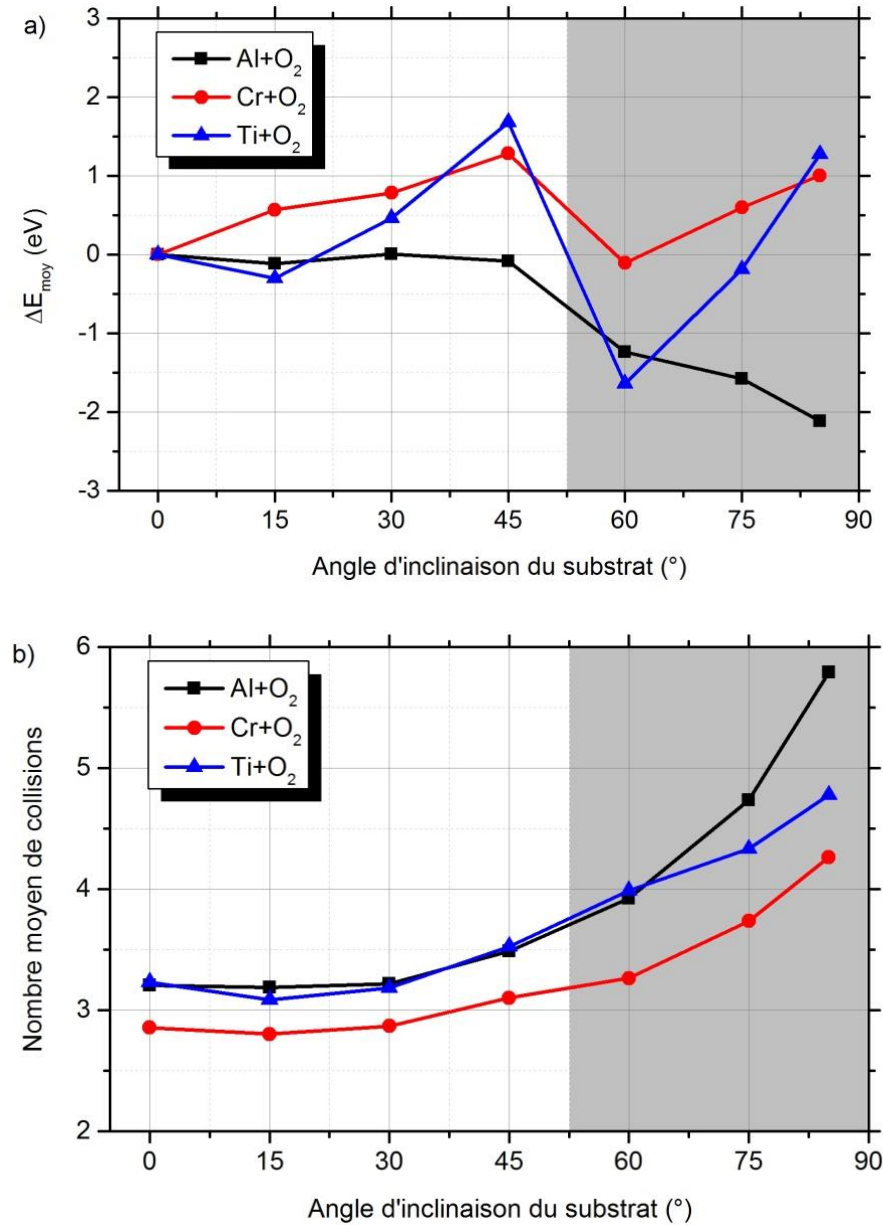
Le **tableau VI-2** présente une comparaison du bilan énergétique (énergie moyenne et le nombre moyen de collisions) des atomes d'aluminium, de chrome et de titane arrivant à la surface du substrat ( $\alpha = 0^\circ$ ) dans le cas où la pression augmente de 0.09 à 0.16 Pa.

Matériau (Pression : Pa)	Pression (Pa)	Energie moyenne des atomes calculée par :		Energie perdue lors du transport $\Delta E$ (%)	Nombre de collisions
		SRIM	SIMTRA		
Al	0.09	23.40	18.53	21	1.1
	0.16	19.13	12.49	35	3.2
Cr	0.09	30.07	22.24	26	1.2
	0.16	29.56	20.23	32	2.9
Ti	0.09	37.81	24.07	36	1.0
	0.16	37.79	18.95	50	3.2

**Tableau VI-2.** Bilan énergétique des atomes d'aluminium, de chrome et de titane arrivant à la surface du substrat en face de la cible et au milieu du porte-substrat (en gris, les paramètres des métaux, en blanc ceux des oxydes).

On constate qu'avec l'augmentation de la pression de 0.09 à 0.16 Pa, l'énergie perdue lors du transport a augmenté jusqu'à 35, 32 et 50 % dans le cas des atomes d'aluminium (21 % pour le métal), de chrome (26 % pour le métal) et de titane (36 % pour le métal) respectivement. Cette augmentation de l'énergie perdue lors du transport est due principalement à l'augmentation du nombre moyen de collisions ( $\sim 3$  chocs par atomes). On remarque également que l'aluminium et le chrome sont plus sensibles à la pression que le titane.

Dans ce qui suit, nous nous sommes intéressés à étudier la variation de l'énergie moyenne et du nombre moyen de collisions des atomes d'aluminium, de chrome et de titane en fonction de l'angle d'orientation du substrat selon la configuration n°2 lors de l'élaboration des oxydes. Les valeurs de l'énergie des atomes incidents nous permettent d'interpréter l'évolution des contraintes dans les films d'oxydes. La **figure VI-1** présente la variation de l'énergie moyenne et du nombre moyen de collisions des atomes en fonction de l'angle d'orientation du substrat par rapport à la cible.



**Figure VI-1.** a) Énergie moyenne et b) nombre moyen de collision des atomes d'aluminium, de chrome et de titane lors de l'élaboration des oxydes en fonction de l'angle d'orientation du substrat.

On note que  $\Delta E_{\text{moy}}$  (Figure VI-1-a) est le rapport entre l'énergie moyenne des atomes arrivant à la surface du substrat et l'énergie des atomes arrivant sur le substrat pour  $\alpha = 0^\circ$ . L'énergie moyenne des atomes d'aluminium, de chrome et de titane déposés sur le substrat en face de la cible est de 12.72, 19.46 et 19.21 eV.

Lors de l'élaboration des oxydes, la variation de  $\Delta E_{\text{moy}}$  en fonction de l'angle d'orientation du substrat se fait selon deux zones séparées par une zone de transition comme dans le cas des métaux. Pour un angle inférieur à  $45^\circ$ ,  $\Delta E_{\text{moy}}$  augmente avec l'angle d'inclinaison du substrat dans le cas des atomes de chrome et de titane. Pour le titane, une légère diminution a été constatée à  $\alpha = 15^\circ$ . Pour l'aluminium, la variation de  $\Delta E_{\text{moy}}$  reste relativement constante et

proche de 0 quel que soit l'angle d'inclinaison du substrat. Dans cette zone, le nombre moyen de collisions reste globalement constant (Figure VI-1-b). Au-delà de  $60^\circ$ ,  $\Delta E_{\text{moy}}$  augmente avec l'angle d'inclinaison du substrat pour les atomes de chrome et de titane arrivant à la surface du substrat. En revanche, l'aluminium se caractérise par une diminution du  $\Delta E_{\text{moy}}$ . La zone de transition ( $45^\circ < \alpha < 60^\circ$ ) se caractérise principalement par une diminution de  $\Delta E_{\text{moy}}$ . Ceci s'explique probablement par la sensibilité de l'aluminium vis-à-vis de la pression de travail.

Par rapport aux métaux, les deux zones sont toujours présentes mais l'allure de l'évolution de l'énergie est différente, ce qui aura une influence sur les propriétés en plus de la formation des oxydes.

Dans ce qui suit, nous étudierons l'influence de la pression de travail (lors de l'élaboration des oxydes) sur la variation de l'angle d'incidence résultant en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat.

#### VI.4. Angle d'incidence résultant

La figure VI-2 présente une comparaison de l'angle d'incidence résultant du flux calculé lors de l'élaboration des dépôts métalliques et des oxydes en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat.

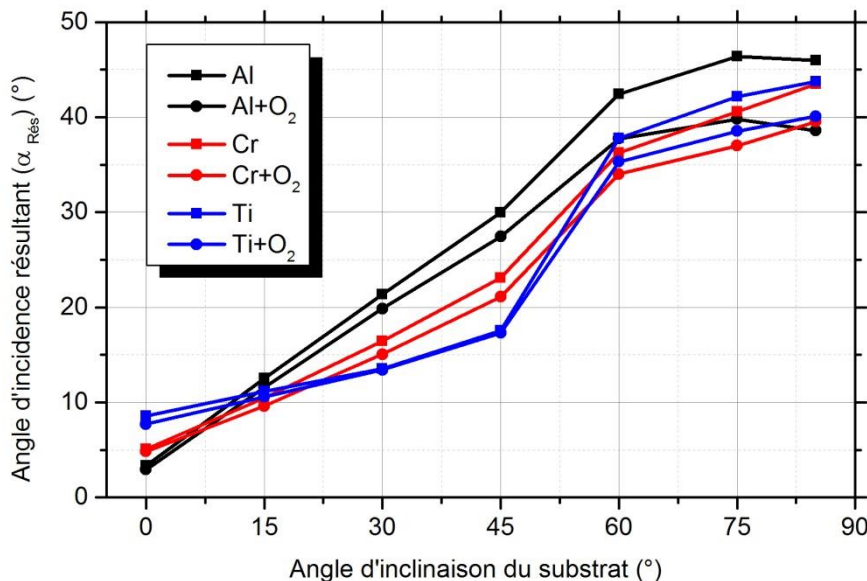


Figure VI-2 : Angle d'incidence résultant ( $\alpha_{\text{Rés}}$ ) du flux d'atomes arrivant sur le substrat selon la configuration n°2 du porte-substrat en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat.

Pour  $\alpha < 45^\circ$ , on remarque que l'angle d'incidence résultant du flux d'atomes de chrome et de titane est assez proche de l'angle calculé dans le cas de l'élaboration de dépôts métalliques. Au-delà de  $45^\circ$ , on observe un écart d'environ 2 à  $4^\circ$ . Cet écart est dû à l'augmentation de la pression de travail. En effet, ceci engendre une augmentation du nombre moyen de collisions et donc plus de dispersion au niveau de l'angle d'incidence résultant. Pour l'aluminium, l'écart au niveau de l'angle d'incidence résultant augmente à partir de  $\alpha = 15^\circ$ . Le profil de

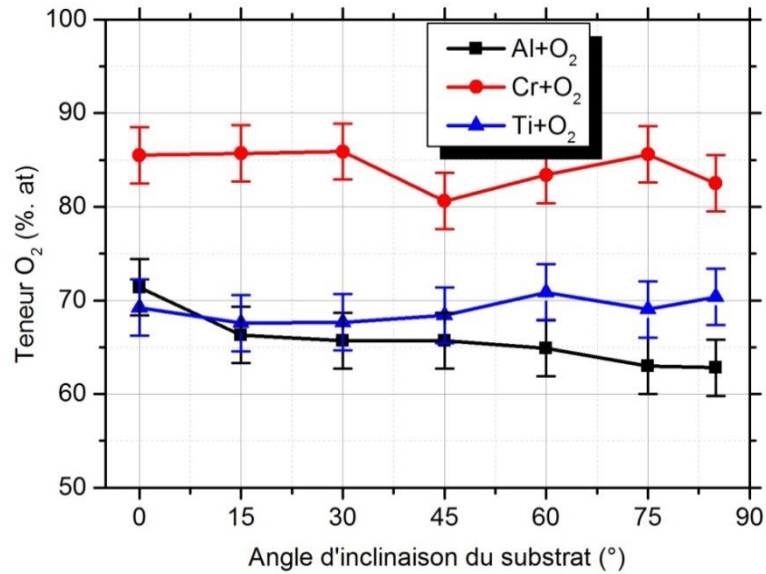
l'angle d'incidence résultant dans le cas de l'élaboration des oxydes est toujours inférieur au profil de l'angle d'incidence résultant dans le cas de l'élaboration des dépôts métalliques. L'angle d'incidence azimuthal n'a pas présenté de variation lors de l'élaboration des oxydes par rapport aux métaux.

On peut donc conclure que les paramètres de transport (énergie des atomes, nombre moyen de collisions, angle d'incidence résultant) ont légèrement évolué lors de l'élaboration des oxydes d'aluminium, de titane et de chrome. Les modifications des conditions de transport sont principalement dues à la pression de travail (injection de l'oxygène dans l'enceinte de dépôts et passage du point critique). L'énergie des atomes arrivant à la surface du substrat est plus faible ce qui risque de réduire la mobilité des atomes en surface du substrat et de modifier la morphologie de la couche d'oxyde. Néanmoins, les différentes propriétés chimiques, structurales et mécaniques seront déterminées dans le but d'étudier l'influence de la direction préférentielle du flux et de la composition chimique des dépôts sur leur microstructure.

Dans ce qui suit, nous présenterons les résultats obtenus avec différentes techniques de caractérisation. D'abord, seront présentés les résultats de microanalyse X par EDS/WDS afin de déterminer le taux d'oxygène dans les revêtements. Puis, des analyses par DRX ont été réalisées sur les oxydes déposés sur des substrats à  $\alpha = 0^\circ$ . Le but étant ici uniquement de vérifier la cristallinité de nos dépôts sans être perturbés par la texture introduite par les colonnes inclinées. Ensuite, une série d'analyses de la microstructure par MEB a été faite afin d'observer la microstructure des couches, de déduire l'angle d'inclinaison des colonnes et l'évolution de l'épaisseur de dépôt en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat. Enfin, les contraintes résiduelles ont été déterminées et analysées en fonction de l'angle d'orientation du substrat par rapport à la cible.

### **VI.5. Analyse chimique par EDS/WDS**

La **figure VI-3** présente le taux d'oxygène déterminé par EDS/WDS dans les oxydes d'aluminium, de chrome et de titane en fonction de l'angle d'orientation du substrat par rapport à la cible.



**Figure VI-3 :** Teneur en oxygène dans les revêtements d'oxydes en fonction de l'angle d'orientation du substrat par rapport à la cible.

L'analyse du taux d'oxygène dans nos revêtements révèle une teneur très élevée dans les oxydes de chrome. Il est en effet de l'ordre de 84 % at. dans tous les dépôts de Cr quel que soit l'angle d'inclinaison du substrat. L'oxyde de chrome formé est donc très riche en oxygène. La formule chimique de l'oxyde le plus probable est  $\text{CrO}_3$ . Les oxydes d'aluminium et de titane ont presque le même taux d'oxygène dans le cas où  $\alpha \leq 45^\circ$ . Il est d'environ 67 % at. Au-delà de  $45^\circ$ , on constate que la teneur en oxygène dans les oxydes de titane reste relativement constante avec l'angle d'inclinaison du substrat. En revanche, on remarque une diminution du taux d'oxygène dans les oxydes d'aluminium avec l'augmentation de l'angle d'inclinaison du substrat. Il est alors de l'ordre de 63.5 % at. Les formules chimiques des oxydes formés sont probablement du type  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$ .

On rappelle que l'objectif de cette étude sur les oxydes est d'avoir des microstructures amorphes alors que selon les formules chimiques proposées ci-dessus, il semble que nos oxydes soient cristallisés. Afin de le vérifier, l'étape suivante de cette étude a donc concerné l'analyse structurale des oxydes déposés sur les substrats en face de la cible.

## VI.6. Analyse cristallographique des oxydes

La figure VI-4 présente les diffractogrammes de rayons X des oxydes d'aluminium, de chrome et de titane déposés sur un substrat en face de la cible ( $\alpha = 0^\circ$ ). L'indexation des pics de diffraction se fait grâce à la base de données constituée des Fiches ICDD - PDF (International Center of Diffraction Data - Powder Diffraction File). Selon les matériaux et leurs oxydes que l'on a utilisés, nous avons pris comme références les fichiers suivants : n° : 96-901-2004 pour l'aluminium et n° : 96-431-3218 pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , n° : 96-500-0221 pour le chrome et n° : 96-151-6111 pour  $\text{CrO}_3$ , n° : 96-900-8518 pour le titane et n° : 96-153-0152 pour  $\text{TiO}_2$ .

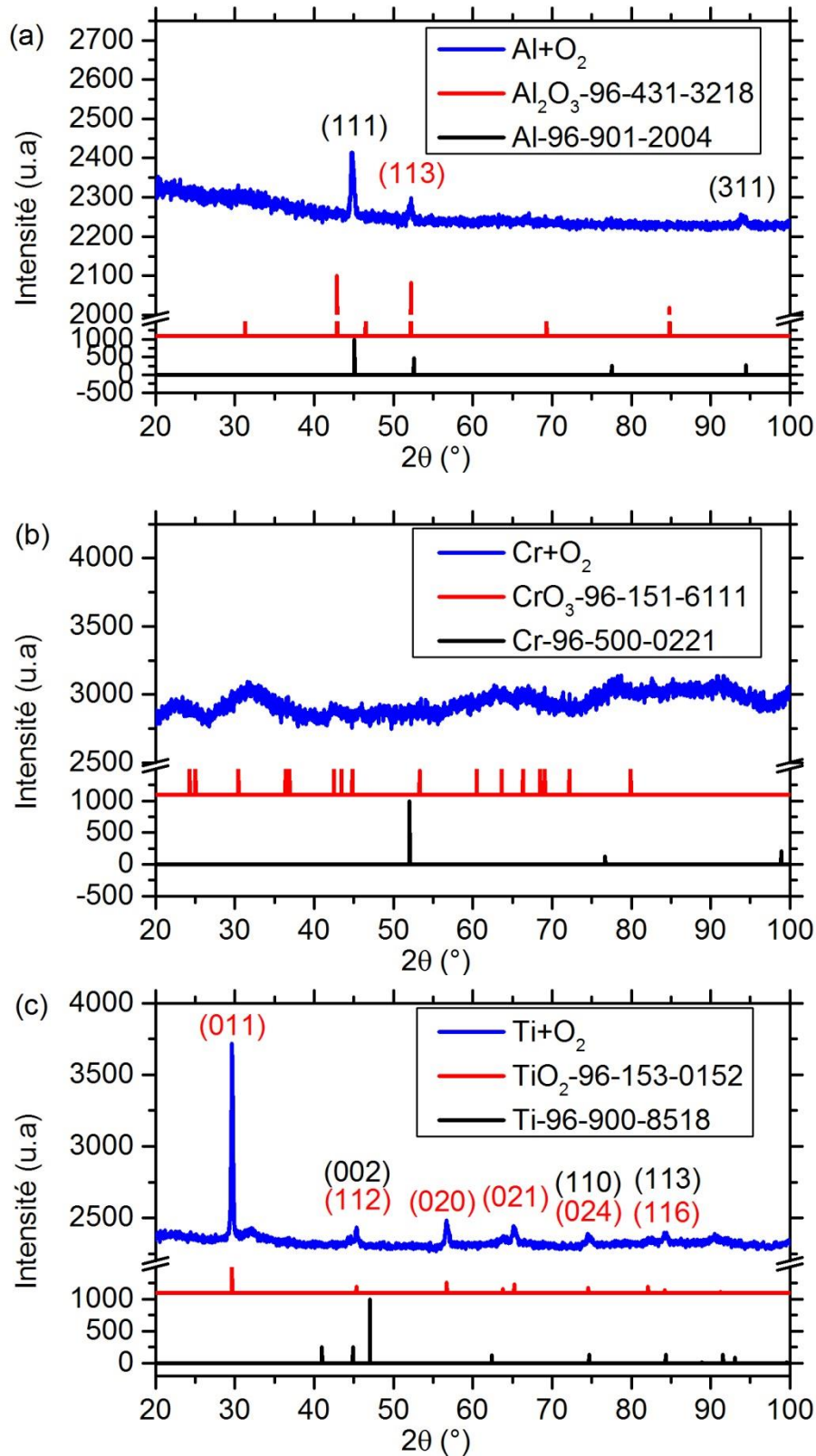


Figure VI-4 : Diffractogrammes de rayons X des dépôts d'oxydes a) d'aluminium, b) de chrome et c) de titane déposés sur un substrat en face de la cible ( $\alpha = 0^\circ$ ).

D'après la figure VI-4, on constate que les oxydes d'aluminium et de titane sont cristallisés. L'oxyde d'aluminium présente deux pics de diffraction caractéristiques des familles de plans

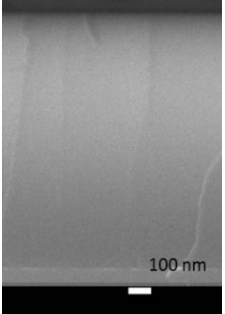
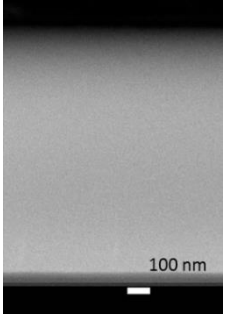
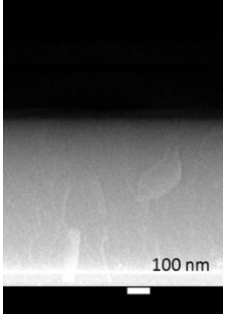
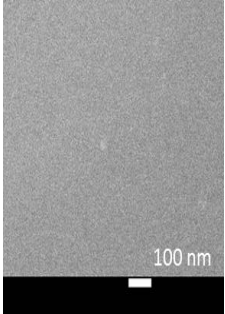
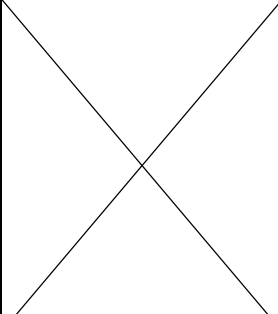
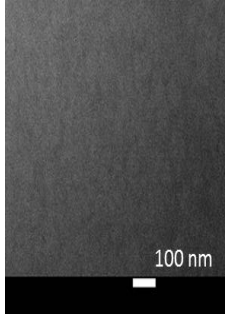
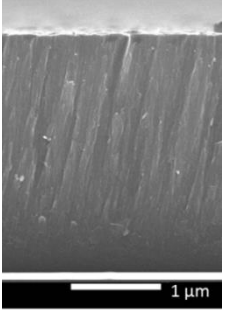
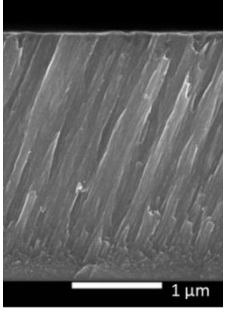
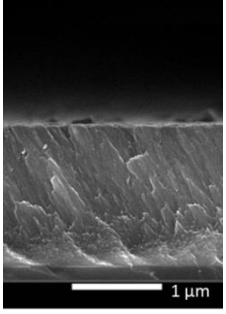
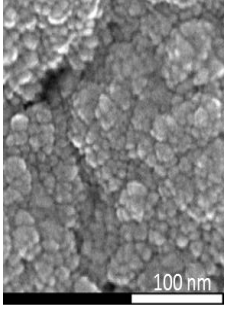
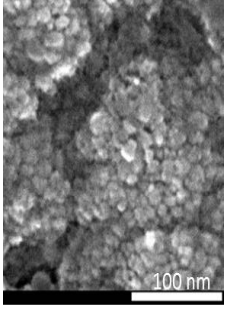
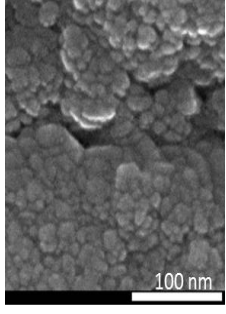
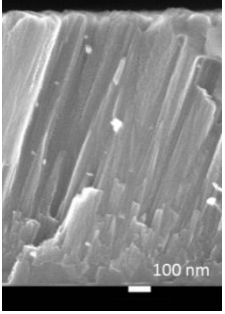
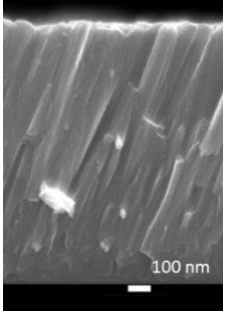
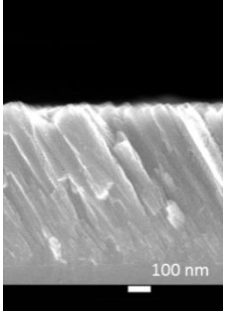
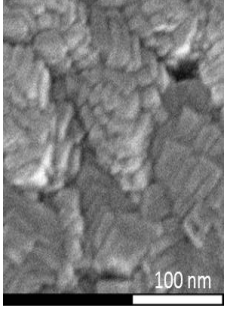
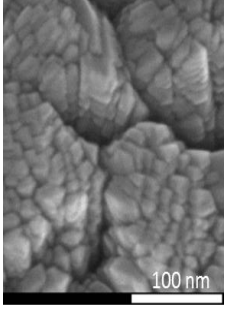
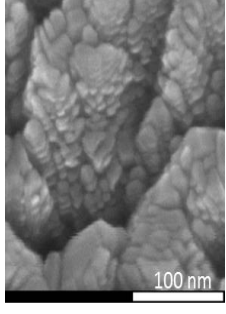
(111) à  $45.08^\circ$  et (311) à  $94.45^\circ$  qui correspondent à l'aluminium pur, et un pic de diffraction de la famille de plans (113) à  $52.20^\circ$  qui correspond probablement à l'oxyde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (structure rhomboédrique). L'oxyde de titane présente des pics de diffraction caractéristiques des familles de plans (011), (020), (121) respectivement localisés à  $29.57$ ,  $56.63$  et  $65.08^\circ$  qui correspondent probablement à l'oxyde  $\text{TiO}_2$  (structure trigonale). On observe en effet d'autres pics de diffraction à  $44.87$ ,  $74.47$  et  $84.16^\circ$  caractéristiques du titane pur ou de l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ). Le dépôt d'oxyde de chrome ne présente aucun pic bien défini ni de chrome pur, ni de son oxyde. On peut donc en déduire que l'oxyde de chrome déposé sur le substrat en face de la cible a une microstructure amorphe ou **l'effet de la cristallinité** de la couche d'oxyde de chrome a été **reduit**.

Dans ce qui suit, nous présenterons les images MEB de la coupe transverse et de la surface des oxydes d'aluminium, de chrome et de titane en fonction de l'angle d'orientation du substrat. Puis, nous déterminons les angles d'inclinaison des colonnes  $\beta$  en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat. Ensuite, nous calculerons l'épaisseur normalisée des couches d'oxyde et on les comparera avec le nombre d'atomes normalisés obtenu avec le logiciel SIMTRA.

### **VI.7. Morphologie des oxydes d'aluminium, de chrome et de titane**

Le tableau **VI-3** regroupe les images MEB obtenues suite aux observations de la section transversale et de la surface des oxydes d'aluminium, de chrome et de titane en fonction de l'angle d'orientation du substrat par rapport à la cible.



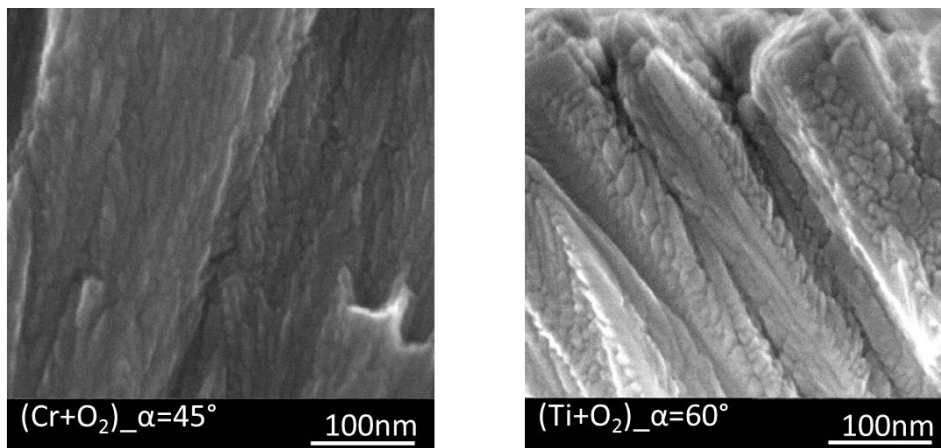
	Section transversale de la couche			Morphologie de la surface des dépôts		
	0	45	85	0	45	85
Al+O <sub>2</sub>						
Cr+O <sub>2</sub>						
Ti+O <sub>2</sub>						

**Tableau VI-3.** Images MEB de la section transversale et de la surface des oxydes d'aluminium, de chrome et de titane en fonction de l'angle d'orientation du substrat par rapport à la cible.

On observe sur les coupes transverses des oxydes d'aluminium une microstructure homogène et très dense quel que soit l'angle d'inclinaison du substrat. La surface des dépôts d'oxyde d'aluminium ne présente aucune morphologie et semble très lisse. En revanche, les oxydes de chrome et de titane présentent une microstructure colonnaire. Pour  $\alpha = 0^\circ$ , on observe que les colonnes des dépôts d'oxyde de chrome et de titane ne sont pas perpendiculaires à la surface du substrat. Le résultat pour l'oxyde d'aluminium est décevant pour la simulation mais montre une influence « matériaux » forte. L'effet d'ombrage qui devait permettre la formation de colonnes est complètement compensée par la mobilité des atomes d'aluminium dans la formation de l'oxyde.

En ce qui concerne la morphologie de la surface des dépôts, l'oxyde de chrome présente une morphologie nodulaire. Plus l'angle d'inclinaison du substrat augmente, plus la surface du dépôt d'oxyde de chrome présente des vides inter-colonnaires. Pour les dépôts d'oxyde de titane, on observe la présence de petits cristaux composant les colonnes. De même, la fréquence de vides inter-colonnaires augmente avec l'angle d'orientation du substrat.

Sur la figure VI-5 on observe le phénomène de croissance secondaire (nano-colonnes) au niveau des colonnes [179] des dépôts d'oxyde de chrome ( $\alpha = 45^\circ$ ) et de titane ( $\alpha = 60^\circ$ ). Comme ils ont été obtenus à des angles  $\alpha$  non nuls, cette dernière provient des flux obliques reçus par le film en cours de croissance.



**Figure VI-5** : Croissance secondaire de la microstructure colonnaire des dépôts d'oxydes de chrome ( $\alpha = 45^\circ$ ) et de titane ( $\alpha = 60^\circ$ ).

Notamment, pour l'oxyde de titane on distingue très nettement une croissance dans l'axe des colonnes et la croissance secondaire presque verticale. Le phénomène de la croissance secondaire a été constaté sur les autres dépôts à  $\alpha = 15, 30, 45, 60, 75$  et  $85^\circ$ .

À partir des observations de la section transversale des couches d'oxyde, l'angle d'inclinaison des colonnes ( $\beta$ ) est déterminé. Une moyenne de cinq valeurs a été calculée. Seuls les dépôts d'oxyde de chrome et de titane ont été traités puisque le dépôt d'oxyde d'aluminium ne présente pas de microstructure colonnaire. Le but de cette partie étant d'obtenir des couches amorphes pour comparer avec la simulation, seul le cas du chrome sera traité numériquement.

## VI.8. Angle d'inclinaison des colonnes

La figure VI-6 présente l'angle d'inclinaison des colonnes ( $\beta$ ) en fonction de l'angle d'orientation du substrat par rapport à la cible pour les oxydes de chrome, de titane et pour les couches simulées dans le cas du chrome. L'angle d'inclinaison des colonnes a été comparé à deux modèles théoriques : « règle des tangentes » et « règle de Tait ».

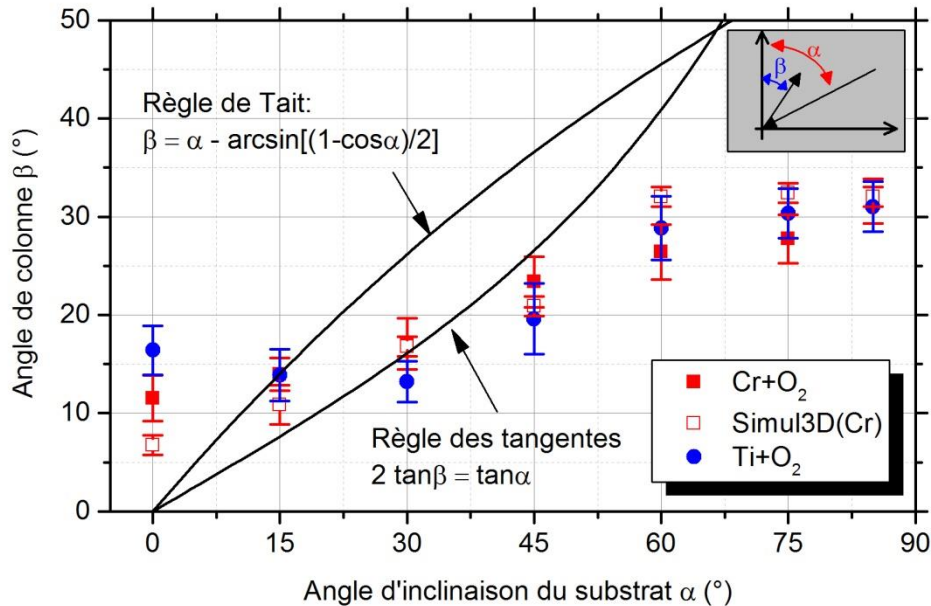
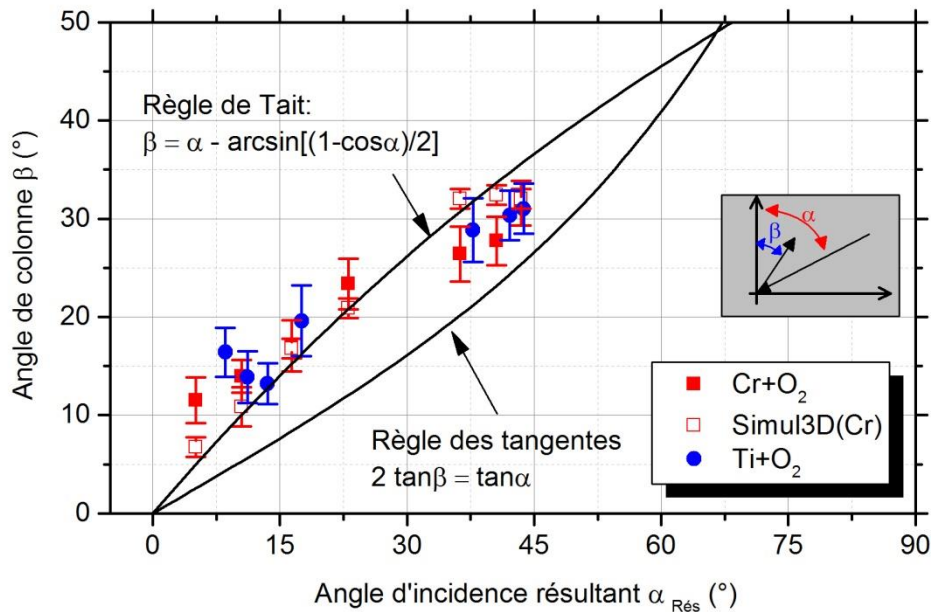


Figure VI-6 : Angle d'inclinaison des colonnes ( $\beta$ ) en fonction de l'angle d'orientation du substrat par rapport à la cible pour les oxydes de chrome, de titane et pour les couches simulées dans le cas du chrome.

De prime abord, on constate encore une fois que les angles d'inclinaison des colonnes ne suivent aucune des règles théoriques, ni la règle des tangentes, ni la règle de Tait. Pour  $\alpha = 0^\circ$ , l'angle d'inclinaison des dépôts d'oxyde de chrome et de titane est de l'ordre de 11 et  $16^\circ$  respectivement. La simulation donne des résultats cohérents avec les mesures. On ne constate réellement d'écart (entre 2 et  $7^\circ$ ) que pour les faibles angles d'inclinaison du substrat, où la simulation prédit des angles de colonnes plus faibles et à 60 et  $75^\circ$  d'inclinaison où les angles de colonnes simulés sont plus élevés.

La figure VI-6 montre deux zones ( $\alpha \leq 60^\circ$  et  $\alpha > 60^\circ$ ). Dans la première zone ( $\alpha \leq 60^\circ$ ), l'angle d'inclinaison des colonnes d'oxyde de chrome augmente avec l'angle d'orientation du substrat. Pour les dépôts d'oxyde de titane, l'angle d'inclinaison des colonnes diminue de  $(16^\circ \pm 1.5^\circ)$  à  $(13^\circ \pm 1^\circ)$  quand  $\alpha = 30^\circ$ . Puis, il augmente jusqu'à  $(28^\circ \pm 1^\circ)$  quand l'angle d'orientation du substrat atteint  $60^\circ$ . Au-delà de  $60^\circ$ , l'angle d'inclinaison des colonnes se stabilise progressivement à  $(30^\circ \pm 2^\circ)$  pour les deux dépôts (oxyde de chrome et de titane). Pour la simulation, l'angle de colonne augmente de 7 à  $21^\circ$  dans la première zone. Puis, après un saut d'une dizaine de degrés, l'angle reste constant à  $32^\circ$ .

La figure VI-6 présente l'angle d'inclinaison des colonnes ( $\beta$ ) en fonction de l'angle d'incidence du flux pour les oxydes de chrome, de titane et pour les couches simulées dans le cas du chrome.



**Figure VI-7** : Angle d'inclinaison des colonnes ( $\beta$ ) en fonction de l'angle d'incidence du flux pour les oxydes de chrome, de titane et pour les couches simulées dans le cas du chrome.

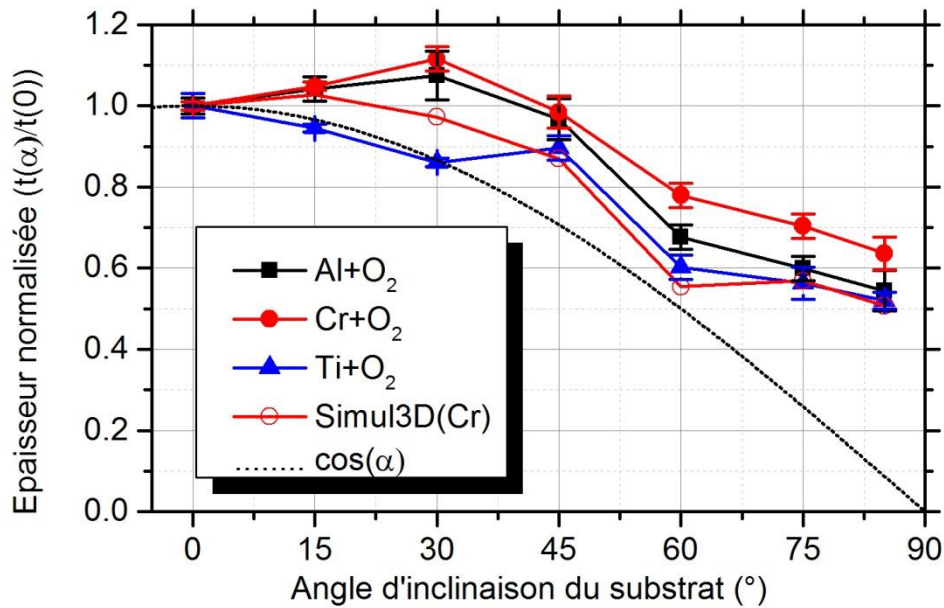
Comme dans les chapitres précédents, les écarts aux règles théoriques disparaissent. Pour les angles d'incidence élevés, la concordance est parfaite, les valeurs d'angles sont encadrées par la règle de Tait et la règle des tangentes. Pour les angles faibles, les valeurs d'angles de colonnes sont supérieures à la règle de Tait. Par contre, les résultats de la simulation suivent exactement la règle de Tait. La prédiction d'angle est donc correcte. Il est possible que l'écart pour les faibles angles vienne de la simplification faite dans SIMTRA de négliger l'oxygène dans le transport des atomes de la cible au substrat. Il est également probable que le profil d'émission soit modifié quand on dépose en mode composé. Or il a été montré dans les parties précédentes l'influence de ce profil d'émission.

On peut donc conclure ici que l'angle d'inclinaison des colonnes dépend bien directement de l'angle d'incidence du flux et que la simulation reproduit avec une bonne précision l'angle des colonnes.

Dans ce qui suit, nous nous sommes intéressés à l'évolution de l'épaisseur des dépôts d'oxydes en fonction de l'angle d'orientation du substrat. La loi cosinus sera utilisée comme référence de comparaison avec les profils de l'épaisseur.

## VI.9. Epaisseur normalisée des couches d'oxydes

La figure VI-8 présente l'épaisseur normalisée expérimentale des couches d'oxyde d'aluminium, de chrome et de titane et numérique dans le cas du chrome en fonction de l'angle d'orientation du substrat.



**Figure VI-8.** Epaisseur normalisée expérimentale des couches d'oxyde d'aluminium, de chrome et de titane et numérique dans le cas du chrome en fonction de l'angle d'orientation du substrat.

Pour  $\alpha = 0^\circ$ , l'épaisseur de la couche d'oxyde d'Al, de Cr et de Ti mesurée expérimentalement est respectivement d'environ 1.08, 2.73 et 1.29  $\mu\text{m}$ .

On remarque que les profils de l'épaisseur des dépôts d'oxyde d'aluminium et de chrome sont très similaires pour  $\alpha < 60^\circ$  (figure VI-8). L'épaisseur maximale de la couche d'oxyde d'aluminium et de chrome a été enregistrée lorsque  $\alpha = 30^\circ$ . Au-delà de  $60^\circ$ , un écart d'environ 10 % entre les deux profils (Al+O<sub>2</sub> et Cr+O<sub>2</sub>) a été observé. On note également que les deux profils d'épaisseur (Al+O<sub>2</sub> et Cr+O<sub>2</sub>) sont translatés vers le haut par rapport à la loi cosinus. Concernant les dépôts d'oxyde de titane, l'épaisseur normalisée suit la loi cosinus quand  $\alpha \leq 30^\circ$ . Puis, le profil de l'épaisseur des couches d'oxyde de titane se décale et suit les profils d'épaisseur des oxydes d'Al et de Cr. L'épaisseur maximale de la couche d'oxyde de titane a été obtenue lorsque le substrat est en face de la cible.

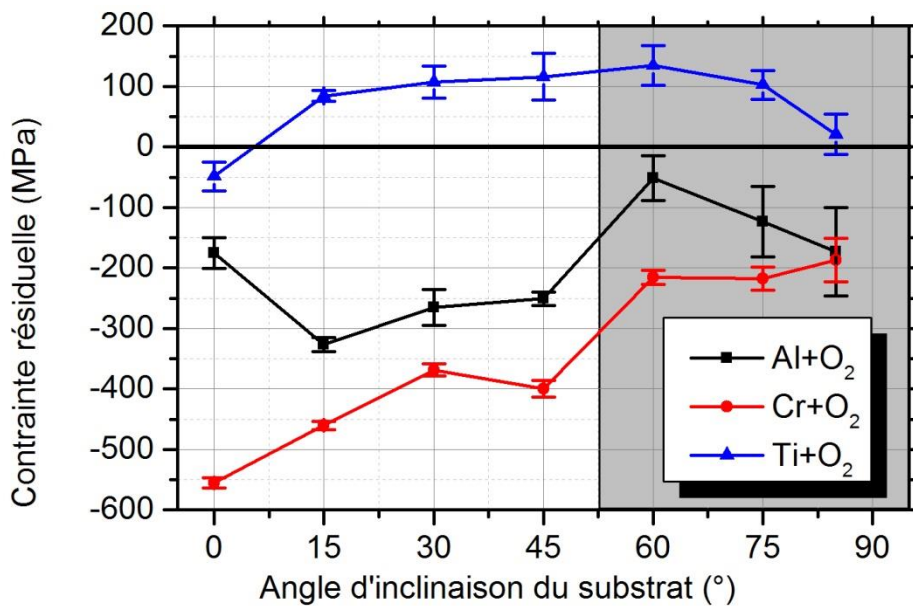
Le profil d'épaisseur simulé est presque équivalent à celui obtenu pour les métaux. Ce qui semble logique puisque toute interaction avec l'oxygène est négligée. La pression est légèrement supérieure mais il a été montré en début de chapitre que ce point n'introduisait pas excessivement de différence sur le transport. Par contre les profils d'épaisseurs numériques et expérimentaux dans le cas du chrome sont sensiblement différents (entre 10 et 20 % d'écart). Il semble probable que la combinaison des atomes métalliques avec l'oxygène rentre en compétition avec les mécanismes de croissance induits par le flux.

Dans un système un peu plus complexe que le dépôt de métaux purs, la simulation semble moins performante, mais elle permet cependant d'estimer avec une bonne approximation les phénomènes.

Comme les contraintes résiduelles des dépôts métalliques ont été étudiées dans le chapitre précédent, nous nous sommes ensuite intéressés à l'évolution des contraintes résiduelles en fonction de l'angle d'orientation du substrat mais cette fois-ci des dépôts d'oxyde.

### VI.10. Contraintes résiduelles

La **figure VI-9** présente la variation de l'état de contrainte résiduelle dans les films d'oxyde d'aluminium, de chrome et de titane en fonction de l'angle d'orientation du substrat. On suppose que la contrainte résiduelle est homogène sur toute la surface du dépôt puisque la variation de l'épaisseur  $y$  est négligeable ( $\Delta\sigma_{\text{rés}}$  (entre  $e_{\text{max}}$  et  $e_{\text{min}}$ ,  $\alpha = 85^\circ$ )  $< 50$  MPa).



**Figure VI-9** : Contraintes résiduelles des dépôts d'oxyde d'aluminium, de chrome et de titane en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat.

On constate que les dépôts d'oxyde d'aluminium et de chrome se caractérisent par des contraintes en compression. Pour les dépôts d'oxyde d'aluminium, le profil de contraintes résiduelles se caractérise par deux zones ( $\alpha < 60^\circ$  et  $\alpha \geq 60^\circ$ ). Dans la première zone ( $\alpha < 60^\circ$ ), les contraintes résiduelles sont relativement constantes. Elles sont en moyenne de  $-254 \pm 19$  MPa. Dans la seconde zone ( $\alpha \geq 60^\circ$ ), les contraintes résiduelles sont en compression après une forte diminution (5 fois plus faibles) augmentent de  $(-51 \pm 36)$  à  $(-172 \pm 73)$  MPa. Pour les dépôts d'oxydes de chrome, on peut considérer que l'évolution des contraintes résiduelles se caractérise également par deux zones ( $\alpha < 60^\circ$  et  $\alpha \geq 60^\circ$ ). Dans la première zone ( $\alpha < 60^\circ$ ), la contrainte résiduelle diminue de  $(-555 \pm 8)$  MPa jusqu'à environ  $(-383 \pm 12)$  MPa. Puis, on constate une diminution brusque de la contrainte résiduelle entre  $45^\circ$  et  $60^\circ$ . Au-delà de  $60^\circ$ , la contrainte résiduelle est stable. Elle est en moyenne de  $-206 \pm 22$  MPa. De même, pour les dépôts d'oxyde de titane, l'évolution des contraintes résiduelles est caractérisée par deux zones ( $\alpha < 60^\circ$  et  $\alpha \geq 60^\circ$ ). Elle augmente de  $(-48 \pm 23)$  à  $(+116 \pm 39)$  MPa dans la première zone ( $\alpha < 60^\circ$ ). Dans la seconde zone, la contrainte résiduelle diminue de  $(134 \pm 33)$  à  $(20 \pm 33)$  MPa lorsque l'angle d'orientation du substrat

augmente. On note que seul le dépôt d'oxyde de titane déposé sur le substrat en face de la cible a des contraintes en compression, les autres dépôts d'oxyde de titane ayant des contraintes en tension. Même amorphe, l'oxyde de chrome présente les plus hauts niveaux de contraintes.

On note que les contraintes résiduelles calculées résultent de la contribution de trois types de contraintes : thermiques, extrinsèques et intrinsèques [33]. Dans notre cas, les contraintes thermiques sont négligeables pour les dépôts d'oxyde d'aluminium et de chrome, puisque la variation de température  $\Delta T < 50$  °C. Toutefois, on peut supposer qu'elles sont très importantes dans le cas des dépôts d'oxyde de titane, puisque la variation de température est de l'ordre de 200°C. Les contraintes extrinsèques sont liées à l'interaction du matériau déposé avec les éléments présents dans l'environnement du film, pendant ou après son dépôt. Dans notre cas, ces contraintes extrinsèques sont dues à l'incorporation d'oxygène dans le film (formation des dépôts d'oxydes). L'incorporation d'oxygène dans le film induit une déformation du réseau qui engendre des contraintes de tension ou de compression. Les contraintes intrinsèques sont dues principalement à l'énergie des atomes incidents et à leur mobilité en surface du dépôt. Mais comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, nous ne devons pas négliger l'influence de la microstructure colonnaire et des vides inter-colonnaires (ou porosité) sur les contraintes résiduelles. On constate également que les profils d'évolution des contraintes résiduelles suivent approximativement les profils de la variation de l'énergie en fonction de l'angle d'orientation du substrat.

On peut ainsi en conclure que les contraintes résiduelles des dépôts d'oxyde d'aluminium, de chrome et de titane sont principalement dues à l'énergie des atomes incidents, à la formation de vides inter-colonnaires, à l'insertion d'atomes d'oxygène dans le réseau cristallin et à la formation des phases dans le dépôt. Nous avons notamment déterminé la présence de deux phases dans le dépôt d'oxyde d'aluminium (Al et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et dans le dépôt d'oxyde de titane (Ti et TiO<sub>2</sub>). Ces paramètres (énergie, porosité, structure) sont par ailleurs influencés par l'angle d'orientation du substrat.

## VI.11. Conclusion

Des dépôts d'oxyde d'aluminium, de chrome et de titane ont été élaborés. Les paramètres d'élaboration de ces dépôts d'oxydes ont été instables au cours du procédé d'élaboration. La pression de travail a augmenté à environ 0.16 Pa pour tous les dépôts d'oxydes. Les paramètres de transport (énergie des atomes, nombre moyen de collisions et angle d'incidence résultant) ont été légèrement modifiés lors de l'élaboration des dépôts d'oxydes. L'analyse chimique montre que la teneur d'oxygène est environ de 84 % at. pour les dépôts d'oxyde de chrome, et de 67 % at. pour les dépôts d'oxyde d'aluminium et de titane. L'analyse par diffraction des rayons X révèle une microstructure amorphe pour le dépôt d'oxyde de chrome déposé sur un substrat en face de la cible. Les dépôts d'oxydes d'aluminium et de titane présentent respectivement deux phases (Al+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et (Ti+TiO<sub>2</sub>). Seuls les dépôts d'oxyde de chrome et de titane présentent une structure colonnaire. L'angle d'inclinaison des colonnes dépend de l'angle d'incidence du flux, même si le dépôt en mode composé n'est pas exactement reproduit par la simulation. Le profil de l'épaisseur des dépôts est influencé par

leur composition chimique et structure. L'évolution des contraintes résiduelles dépend de plusieurs paramètres notamment de l'évolution de la température au cours du dépôt, de la composition chimique, de la présence de porosités, de la structure, de l'énergie ainsi que de l'angle d'incidence des atomes.





## **Conclusion générale et perspectives**



## **Conclusion générale et perspectives**

L'intérêt de ces travaux de recherche est de simuler le procédé complet d'élaboration des couches minces obtenues par pulvérisation cathodique, afin de créer un lien entre les conditions opératoires et certaines caractéristiques des dépôts. Le procédé de pulvérisation a été décomposé en trois étapes : l'éjection des atomes à partir d'une source solide, le transport des atomes de la cible jusqu'au substrat au sein d'une atmosphère raréfiée, et enfin les étapes de nucléation, germination et croissance du film sur le substrat. Selon ces trois étapes, nous avons choisi trois logiciels correspondant et permettant de simuler un de ces trois phénomènes de pulvérisation. Ainsi, SRIM est un logiciel simulant l'éjection de matière de la cible suite à l'impact avec un ion, SIMTRA simule le transport des atomes de la cible jusqu'au substrat. Enfin, Simul3D permet de simuler en trois dimensions la croissance de couches minces. Le travail en cascade avec les trois logiciels est nécessaire afin de prendre en compte le maximum de paramètres d'élaboration tels que la puissance et la pression de travail, la taille et la géométrie de l'enceinte de dépôts, les dimensions et la géométrie de la cible, la distance cible-substrat, etc. Les paramètres d'entrée de chaque logiciel ont été obtenus en fonction du système de dépôts disponible au LaBoMaP et des conditions d'élaboration des couches minces que nous avons définies. Selon le critère de la mobilité des atomes en surface, trois matériaux ont été sélectionnés pour ce travail de thèse : l'aluminium, le chrome et le titane.

Les résultats de cette étude se scindent en trois points :

1- Développement d'une méthodologie numérique pour simuler le procédé d'élaboration des dépôts physiques en phase vapeur (PVD). Cette première partie regroupe la description de chaque logiciel de simulation. Les paramètres d'entrée des trois logiciels ont été identifiés et fixés selon l'objectif visé dans cette étude. De manière générale, l'étude de l'érosion de la cible montre qu'elle est inhomogène et présente une symétrie centrale par rapport au centre de la cible rectangulaire. La problématique de la captation de particules par les deux surfaces du substrat dans SIMTRA a été résolue par un cache, fixé à une distance de 1  $\mu\text{m}$  de la surface arrière du substrat. Il a été montré également que l'influence des shutters et des accessoires de la chambre virtuelle sur le transport des atomes est négligeable. Le contrôle du flux a été défini par deux angles : l'angle d'incidence  $\alpha$  et l'angle azimutal  $\phi$ . L'angle le plus utilisé dans cette étude est l'angle résultant puisqu'il prend en compte la dispersion spatiale des atomes arrivant sur le substrat.

2- La suite logique de ce travail a consisté en l'étude de l'influence de la position et de l'orientation de substrats inclinés par rapport à la cible rectangulaire. Pour cela, nous avons développé un porte-substrat constitué de 5 supports. Chaque support possède deux faces : une surface du substrat en face de la cible et une autre orientée à 85°. L'objectif de ce type de porte-substrat est de minimiser le nombre de variables du système de pulvérisation en ne réalisant qu'un dépôt pour l'ensemble des échantillons. Il a été montré que selon les conditions d'élaboration, le dépôt sur chaque substrat est a priori en configuration balistique. La source des atomes éjectés reçus par les substrats en face de la cible est composée principalement de deux types de source : une source principale et une secondaire.

L'inclinaison de la surface à  $85^\circ$  modifie la position et la forme de la source équivalente : forme en « U » plus ou moins allongée, ou en double source linéaire (symétrique ou non). Une description géométrique du système de pulvérisation (source équivalent-substrat) a été faite. La position et l'orientation du substrat par rapport à la cible sont définies par deux angles : l'angle d'incidence barycentre et l'angle azimuthal barycentre. L'angle d'inclinaison réel du substrat par rapport à la cible n'est pas l'angle  $\alpha$  défini en début d'étude qui ne représente que l'angle d'inclinaison du substrat par rapport à sa plaque support parallèle à la cible. Seul le calcul avec le logiciel SIMTRA permet de déterminer l'incidence des particules atteignant la surface du substrat en prenant en compte la globalité de l'enceinte et de ses éléments internes. La caractérisation des dépôts élaborés a permis de vérifier la microstructure finale des couches minces. En effet, l'angle d'inclinaison des colonnes dépend principalement de l'angle d'incidence du flux, de l'effet d'ombrage et de la nature du matériau de dépôt (e.g. cristallinité). La simulation montre que la mobilité des atomes en surface du substrat n'a pas d'influence remarquable sur l'angle d'inclinaison des colonnes. Les propriétés des couches (porosité, rugosité, contraintes résiduelles, etc.) sont influencées par la position, l'orientation et l'inclinaison du substrat par rapport à la cible rectangulaire.

3- La dernière partie de ce travail de thèse a porté sur l'étude de l'influence du transport des atomes incidents sur la croissance des couches métalliques inclinées et de leurs oxydes. Une autre configuration du porte-substrat a été développée pour cette étude. Il a été montré que la configuration du porte-substrat est influencée par l'effet d'auto-ombrage, la position, l'orientation et l'inclinaison du substrat par rapport à la cible. Les substrats peuvent recevoir une quantité d'atomes équivalente provenant des deux côtés de la racetrack. Le calcul de l'angle d'incidence barycentre permet de prédire le sens d'orientation de la microstructure de la couche finale. Il a été montré que l'angle d'orientation du substrat  $\alpha$ , l'angle d'incidence résultant  $\alpha_{rés}$  des atomes et l'angle d'incidence barycentre sont complètement différents. Les caractéristiques des dépôts obtenus (notamment l'épaisseur de la couche, l'angle d'inclinaison des colonnes et les contraintes résiduelles) ont révélé plusieurs points ou zones critiques par rapport à l'angle d'inclinaison du substrat. Dans le cas des dépôts métalliques, la simulation numérique est un bon outil de prédiction et d'aide à la compréhension de certaines évolutions des propriétés de la couche finale. En revanche, dans le cas des oxydes, le système est devenu plus complexe à cause de la présence d'oxygène dans l'enceinte de dépôts. Certaines caractéristiques des dépôts sont influencées par leur composition chimique et leur structure. La simulation n'est pas capable de reproduire les mêmes tendances des propriétés en mode composé. Dans ce cas, la forme de l'érosion de la cible n'est probablement plus la même, ce qui modifie le flux d'atomes incident et en conséquence les caractéristiques des dépôts qui en découlent.

Ainsi, la simulation avec les trois logiciels que nous avons choisis permet de prédire et de comprendre certaines évolutions voire d'en prédire certaines avec une bonne précision. Mais dans certains cas (système complexe notamment les oxydes, les nitrures, etc.), l'intégration d'autres paramètres dans la simulation est nécessaire.

La simulation du procédé d'élaboration de dépôts a été un support dans ce travail de thèse. Elle a permis de comprendre l'influence de certains paramètres géométriques du système de

pulvérisation et de prédire certaines propriétés de la couche finale. Mais, elle ne reste vraiment efficace que dans le cas de systèmes simples. Dans le cas de l'élaboration de systèmes complexes, la simulation devra être améliorée afin de prendre en compte d'autres paramètres tels que la cristallinité des couches, la température de dépôt, le mode réactif, etc. Pour être efficace et performante, la simulation demande de maîtriser expérimentalement le plus de paramètres possibles. Ainsi, même si des écarts sont toujours présents dans la comparaison des résultats et que beaucoup de points restent inexplicables, la connaissance globale du système a été augmentée et permet de faire un pas de plus vers la maîtrise du procédé.

Certaines propriétés des dépôts peuvent être prédites par la simulation notamment la densité et la rugosité. Comme perspectives de nos travaux, nous préconisons de :

- Réaliser des analyses de la surface des dépôts métalliques par AFM pour déterminer avec précision les paramètres de rugosité de surface des couches et de le comparer avec ceux obtenus en simulation,
- De déterminer le taux de porosité dans les couches métalliques et leurs oxydes avec certaines techniques de caractérisation telles que le SAW-BET, l'observation des sections transverses par MEB haute résolution, etc. selon le type de porosité.

Il serait de même intéressant de réaliser de nouveaux dépôts d'oxydes mais en contrôlant cette fois les conditions d'élaboration, en particulier l'usure de la cible en mode réactif uniquement.

De plus, afin de compléter ce travail de thèse, nous suggérons d'étendre cette étude à l'effet d'autres gaz ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ , etc.) sur le transport des atomes.

Par ailleurs, il devient nécessaire afin d'avancer sur les connaissances des phénomènes de croissance des couches minces, d'améliorer le logiciel de simulation Simul3D. Pour ce faire, il serait recommandé d'intégrer les paramètres physiques tels que la température de dépôt et d'autres liés à la nature du matériau (type d'atomes, composition chimique, énergie des atomes, etc.) dans ce logiciel.

Enfin, notre travail s'est porté sur la comparaison de l'éjection, du transport de particules et de la croissance de couches minces élaborées dans un système industriel. Il serait donc intéressant de reconduire tous les dépôts et simulations réalisés dans cette étude mais cette fois-ci dans un système de dépôts de laboratoire (petites cibles, circulaires ou cylindriques, type de chambre de dépôt).



## *Références bibliographiques*





## ***Références bibliographiques***

- [1] F. Randriamora, J.C. Bruyère, A. Deneuve, Synthesis of AlN by reactive sputtering, *Materials Science and Engineering B* 50 (1-3) (1997) 272-276.
- [2] M. Clement, L. Vergara, J. Sangrador, E. Iborra, A. Sanz-Hervás, SAW characteristics of AlN films sputtered on silicon substrates, *Ultrasonics* 42 (1-9) (2004) 403-407.
- [3] V. Edon, Dépôt d'oxyde de grille par pulvérisation cathodique magnétron : corrélation entre les propriétés du plasma et celles des films déposés, thèse de doctorat, Université Paris-Sud, France (2007).
- [4] A. Besnard, Relations structure-conductivité électrique dans des films de chrome architecturés, thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, France (2010).
- [5] T.E. Karakasidis, C.A. Charitidis, Multiscale modeling in nanomaterials science, *Materials Science and Engineering, C* 27 (2007) 1082-1089.
- [6] S. Mahieu, G. Buyle, D. Depla, S. Heirwegh, P. Ghekiere, R.De Gryse, Monte Carlo simulation of the transport of atoms in DC magnetron sputtering, *Nucl. Instrum. Methods B* 243 (2006) 313-319.
- [7] C. Verdeil, Etude de la pulvérisation de l'émission de la matière sous bombardement Cs<sup>+</sup>, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, France (2008).
- [8] P. Gailly, Etude de l'évolution de l'état de surface de matériaux optiques sous bombardement ionique à faible énergie, thèse de doctorat, Université de Liège, France (2001).
- [9] L. Ottaviani, Réalisation de jonction pn dans le carbure de silicium 6H par implantation ionique d'aluminium, thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, France (1999).
- [10] J. Dudognon, Étude des modifications structurales induites par implantation ionique dans les aciers austénitiques, thèse de doctorat, Université d'Orléans, France (2006).
- [11] P. Sigmund, Sputtering by Ion Bombardment: Theoretical Concepts, *Topics in Applied Physics* 47 (1981) 9-71.
- [12] M. Pavlovič, Transport of Ion Beams in Matter: Part II, *AIP Conference Proceedings* (2010) 30-37.
- [13] A. Lyoussi, Détection de rayonnements et instrumentation nucléaire, *EDP sciences* (2010), ISBN 978-2-7598-0018-6.
- [14] J. Lindhard, V. Nielsen, M. Scharff, P.V. Thomsen, Integral equations governing radiation effects, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* 33 (10) (1963) 4-41.

- [15] J. Lindhard, M. Scharff, H.E. Schiott, Range concepts and heavy ion ranges, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk*, 33 (14) (1963) 3-42.
- [16] F. Besenbacher, J. Bottiger, O. Graversen, J. L. Hansen, H. Sorensen, Stopping power of solid argon for Helium ions, *Nuclear Instruments and Methods* 188 (1981) 657-667.
- [17] G. Pookat, T. Hysen, S.H. Al-Harhi, I.A. Al-Omari, R. Lisha, D.K. Avasthi, M.R. Anantharaman, Magnetic and topographical modifications of amorphous Co-Fe thin films induced by high energy  $Ag^{7+}$  ion irradiation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 310 (2013) 81-86.
- [18] J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack, SRIM – The stopping and range of ions in matter, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 268 (2010) 1818-1823.
- [19] M.P. Seah, T.S. Nunnery, Sputtering yields of compounds using argon ions, *Journal of Physics D: Applied Physics* 43 (2010) 1-13.
- [20] Y. Yamamura, H. Tawara, Energy dependence of ion-induced sputtering yields from monatomic solids at normal incidence, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 62 (1996) 149-253.
- [21] D. Depla, J. Mahieu. *Reactive Sputter Deposition*, Springer Berlin Heidelberg New-York (2008), ISBN: 978-3-540-76662-9.
- [22] P. Sigmund, Theory of sputtering. I. Sputtering Yield of amorphous and polycrystalline targets, *Physical Review* 184 (1969) 383-416.
- [23] D. Czekaj, B. Goranchev, E.K. Hollmann, V.A. Volpyas, A.G. Zaytsev, Incident ion energy spectrum and target sputtering rate in dc planar magnetron, *Vacuum* 42(1-2) (1991) 43-45.
- [24] G. Renou, *Dépôt de films nanométriques en pulvérisation cathodique radiofréquence*, Techniques de l'Ingénieur, NM 610, France (2006).
- [25] M.A. El Fqiha, Angular distribution of sputtered alloy: Experimental and simulated study, *The European Physical Journal D* 56 (2010) 167-172.
- [26] F. Boydens, Key aspects of sputtering illustrated by the use of multi-element powder mixtures, thèse de doctorat, Université de Gent, Belgique (2013).
- [27] M.W. Thompson, Atomic collision cascades in solids, *Vacuum* 66 (2002) 99-114.
- [28] P. Ghekiere, Structure Evolution of Biaxially Aligned Thin Films Deposited by Sputtering, thèse de doctorat, Université de Gent, Belgique (2007).
- [29] G.K. Wehner, D. Rosenberg, Angular Distribution of Sputtered Material, *J. Appl. Phys.* 31 (1960) 177-179.

- [30] T. Okutani, M. Shikata, S. Ichimura, R. Shimizu, Angular distribution of Si atoms sputtered by keV Ar<sup>+</sup> ions, *J. Appl. Phys.* 51 (1980) 2884-2887.
- [31] H. Tsuge, S. Esho, Angular distribution of sputtered atoms from polycrystalline metal targets, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 4391-4395.
- [32] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, P. Leprince, Atmospheric pressure plasmas: A review, *Spectrochimica Acta Part B* 61 (2006) 2-30.
- [33] J. Tranchant, Etude de couches minces déposées par pulvérisation magnétron positionnée pour l'ingénierie de contraintes – cas de MoCr et de Nano-Canaux de carbone, thèse de doctorat, Université de Nantes, France (2007).
- [34] J.J. Bessot, Dépôts par pulvérisation cathodique, *Techniques de l'Ingénieur*, M16 57, France (1985).
- [35] A. Fillon, Interdépendance entre contraintes, transition de phase et nanostructure lors de la croissance par pulvérisation magnétron de films métalliques : application au système Mo-Si, thèse de doctorat, Université de Poitiers, France (2010).
- [36] Y. Yamamura, M. Ishida, Monte Carlo simulation of the thermalization of sputtered atoms and reflected atoms in the magnetron sputtering discharge, *J. Vac. Sci. Technol. A* 13 (1995) 101-112.
- [37] E. Fermi, *Thermodynamics*. Dover Publications (1956) ISBN: 0-486-60361-X.
- [38] C. Misbah, O. Pierre-Louis, Y. Sainto, Crystal surfaces in and out of equilibrium: A modern view, *Rev. Mod. Phys* 82 (2010) 981-1040.
- [39] C. Ratch, J.V. Venables, Nucleation theory and early stages of thin film growth, *Journal of Vacuum Science and Technology A* 21 (2003) 96-109.
- [40] T.S. Rahman, C. Ghosh, O. Trushin, A. Kara, A. Karim, Atomistic Studies of thin film Growth, *Proc. SPIE Annual Meeting* 1 (2004) 5509-5522.
- [41] J.W. Evans, P.A. Thiel, M.C. Bartelt, Morphological evolution during epitaxial thin film growth: Formation of 2D islands and 3D mounds, *Surface Science Reports* 61 (2006) 1-128.
- [42] P. Jensen, Growth of nanostructures by cluster deposition: experiments and simple models, *Rev. Mod. Phys* 71 (5) (1999) 1695-1735.
- [43] L. Bardotti, P. Jensen, A. Hoareau, M. Treilleux, B. Cabaud, A. Perez, F. Cadete Santos Aires, Diffusion and aggregation of large antimony and gold clusters deposited on graphite, *Surface Science* 367 (1996) 276-292.
- [44] K. Kyuno, G. Ehrlich, Diffusion and dissociation of platinum clusters on Pt (111), *Surface Science* 437 (1999) 29-37.

- [45] C.M. Chang, C.M. Wei, S.P. Chen, Self-diffusion of small clusters on fcc metal (111) surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 1044-1047.
- [46] J. Martegoutte, Corrélation entre les procédés de fabrication, les propriétés microstructurales et les propriétés mécaniques de couches minces métalliques pour applications microsystèmes, thèse de doctorat, INSA de Lyon, France (2012).
- [47] C.V. Thompson, Structure Evolution during processing of polycrystalline films, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30 (2000) 159-190.
- [48] G. Antczak, G. Ehrlich, Surface diffusion, *Metals, Metal atoms and Clusters*, Cambridge University Press (2010) ISBN: 978-0-521-89983-3.
- [49] G. Ehrlich, Direct observations of the surface diffusion of atoms and clusters, *Surface Science* 246 (1991) 1-12.
- [50] G. Ehrlich, Diffusion of individual adatoms, *Surface Science* 299-300 (1994) 628-642.
- [51] O.S. Trushin, M. Kotrla, F. Maca, Energy barriers on stepped Ir/Ir (111) surfaces: A molecular statics calculation, *Surface Science* 389 (1997) 55-65.
- [52] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse, Biaxial alignment in sputter deposited thin films, *Thin Solid Films* 515 (2006) 1229-1249.
- [53] D. Kashchiev, *Nucleation: Basic Theory with Applications*, Butterworths, Heinemann (2000) ISBN: 075-0-646-82-9.
- [54] A.R. Thölen, On the formation and interaction of small metal particles, *Acta Metallurgica* 27 (1979) 1765-1778.
- [55] A.D. Randolph, M.A. Larson, *Theory of Particulate Processes*, Academic Press, New-York (1988), ISBN: 0-12-579652-8.
- [56] D. Depla, Fundamental aspects of reactive magnetron sputtering deposition, course IVC 2013.
- [57] K. Reichelt, Nucleation and growth of thin films, *Vacuum* 38 (1988) 1083-1099.
- [58] R. Koch, D. Winau, K.H. Rieder, Intrinsic Stress of Epitaxial Thin Films, *Physica Scripta*. T49 (1993) 539-543.
- [59] R. Koch, The intrinsic stress of polycrystalline and epitaxial thin metal films, *J. Phys. Condens. Matter* 6 (1994) 9519-9550.
- [60] A. Marty, S. Andrieu, Croissance et structure des couches minces, *Journal de physique IV C7(6)* (1996) 3-11.

- [61] I. Petrova, P.B. Barna, L. Hultman, J.E. Greene, Microstructural evolution during film growth, *J. Vac. Sci. Technol. A* 21(5) (2003) S117-S128.
- [62] A. Movchan, A.V. Demchishin, Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel titanium, tungsten, aluminum oxide and zirconium dioxide, *Fiz. Metal. Metalloved* 28 (1969) 653-660.
- [63] J.A. Thornton, Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings, *J. Vac. Sci. Technol.* 11 (1974) 666-674.
- [64] J.A. Thornton, High Rate Thick Film Growth, *Annual Review of Materials Science*, 7 (1977) 239-260.
- [65] R. Messier, A.P. Giri, R.A. Roy, Revised structure zone model for thin film physical structure, *J. Vac. Sci. Technol. A* 2 (1984) 500-503.
- [66] A. Andres, A structure diagram including plasma-based deposition and ion etching, *Thin Solid Films* 518(15) (2010) 4087-4090.
- [67] H. Huang, G.H. Gilmer, Multi-lattice Monte Carlo model of thin films, *Journal of Computer-Aided Materials Design* 6(2) (1999) 117-127.
- [68] D.P. Landau, K. Binder, *A guide to Monte Carlo simulation in statistical physics*, Cambridge university press, Cambridge (2000) ISBN: 0-511-01026-5.
- [69] D. Caliste, *Simulations multiéchelles de la diffusion des défauts dans les semi-conducteurs Si et SiGe*, thèse de doctorat, Université Joseph FOURIER, France (2005).
- [70] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, Equation of State Calculations by Fast Computing Machines, *The Journal of Chemical Physics* 21(6) (1953) 1087-1092.
- [71] A.B. Bortz, M.H. Kalos, J.L. Lebowitz, A New Algorithm for Monte Carlo Simulation of Ising Spin Systems, *Journal of Computational Physics* 17 (1975) 10-18.
- [72] H. Khachab, *Modélisation de la croissance épitaxiale par jets moléculaires (MBE) avec la méthode de Monte Carlo Cinétique (KMC)*, thèse de doctorat, Université Abou-Berk Belkaid, Algérie (2010).
- [73] H. Khachab, Y. Abdelkafi, A. Belghachi, M. Brahmi, Simulation in situ par RHEED et photoémission de la reconstruction  $\alpha_2$  (2x4) de InAs (001) avec la méthode de Monte Carlo cinétique, *Annales des Sciences et Technologies* 4 (2) (2012) 121-128.
- [74] J.F. Ziegler, The Stopping of Energetic Light Ions in Elemental Matter, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 1249-1272.

- [75] J.F. Ziegler, SRIM-2003, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 219-220(1-4) (2004) 1027-1036.
- [76] W. Möller, M. Posselt, TRIDYN FZR User Manual, Forschungszentrum Rossendorf, Report FZR-317 2001.
- [77] M.T. Robinson, I.M. Torrens, Computer simulation of atomic-displacement cascades in solids in the binary-collision approximation, Phys. Rev. B 9 (1974) 5008-5024.
- [78] R.E. Somekh, The thermalization of energetic atoms during the sputtering process, J. Vac. Sci. Technol. A2 (1984) 1285-1291.
- [79] T. Motohiro, Applications of Monte Carlo simulation in the analysis of a sputter deposition process, J. Vac. Sci. Technol. A4 (1986) 189-195.
- [80] Y. Hoshi, E. Suzuki, Changes in Angular Distribution of Incident Sputtered Particles in Sputter Deposition of Iron Films, J. Magn. Soc. Jpn. 18 S1 (1994) 323-326.
- [81] G.A. Bird, Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows, Oxford Engineering Science Series, 1976, ISBN-0-19-856195-4.
- [82] K.V. Aeken, S. Mahieu, D. Depla, The metal flux from a rotating cylindrical magnetron: a Monte Carlo simulation, Journal of Physics D: Applied physics 41 (2008) 205307.
- [83] R.D. Young, D.C. Schubert, Condensation of tungsten on tungsten in atomic detail - Monte Carlo and statistical calculations vs experiment, Journal of Chemical Physics 42 (1965) 3943-3950.
- [84] A.A. Chernov, J. Lewis, Computer model of crystallization of binary systems - kinetic phase transitions, Journal of Physics and Chemistry of Solids 28 (1967) 2185-2198.
- [85] E. Ising, Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus, Zeitschrift für Physik 31 (1925) 253-258.
- [86] H.G. Leamy, K.A. Jackson, Roughness of crystal-vapor interface, Journal of Applied Physics 42 (1971) 2121-2127.
- [87] J.M. Kosterlitz, D.J. Thouless, Metastability and Phase Transitions in Two Dimensional Systems, J. Phys. 6 (1973) 1181-1203.
- [88] J.M. Kim, J.M. Kosterlitz, T. Ala-Nissila, Surface growth and crossover behaviour in a restricted solid-on-solid model, J. Phys. A: Math. Gen. 24 (1991) 5569-5586.
- [89] K. Malarz, A.Z. Maksymowicz, A simple solid-on-solid model of epitaxial thin films growth: Inhomogeneous multilayered sandwiches, Thin Solid Films 367 (2000) 28-31.

- [90] K.A. Fichthorn, W.H. Weinberg, Theoretical foundations of dynamical Monte Carlo simulations, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 1090-1096.
- [91] P.J. Stout, M.J. Kushner, Monte Carlo simulation of surface kinetics during plasma enhanced chemical vapor deposition of SiO<sub>2</sub> using oxygen/tetraethoxysilane chemistry, *J. Vac. Sci. Technol. A* 11(5) (1993) 2562-2571.
- [92] J.C. Rey, L.Y. Cheng; J.P. McVittie; K.C. Saraswat, Numerical simulation of CVD trench filling using a surface reaction coefficient model, *VLSI Multilevel Interconnection Conference* 3908276 (1990) 425-427.
- [93] S.K. Dew, T. Smy, R.N. Tait, M.J. Brett, Modeling bias sputter planarization of metal films using SIMBAD, *J. Vac. Sci. Technol. A* 9 (3) (1991) 519-523.
- [94] D. Liu, S.K. Dew, M.J. Brett, T. Smy, W. Tsai, Compositional variations in Ti-W films sputtered over topographical features, *J. Appl. Phys.* 75(12) (1994) 8114-8120.
- [95] S.K. Dew, T. Smy, M.J. Brett, Simulation of elevated temperature aluminum metallization using SIMBAD, *IEEE Trans. Electron Devices* 39(7) (1992) 1599-1606.
- [96] L.J. Friedrich, S.K. Dew, M.J. Brett, T. Smy, Thin film microstructure modeling through line-segment simulation, *Thin Solid Films* 266 (1995) 83-88.
- [97] L.J. Friedrich, D.S. Gardner, S.K. Dew, M.J. Brett, T. Smy, Study of the copper reflow process using the GROFILMS simulator, *J. Vac. Sci. Technol B* 15 (1997) 1780.
- [98] L.J. Friedrich, S.K. Dew, M.J. Brett, T. Smy, Integrating system and feature scale models to study copper reflow, *J. Vac. Sci. Technol B* 17 (1999) 186.
- [99] J.C. Rey, L.Y. Cheeng, J.P. McVittie, K.C. Saraswat, Numerical simulation of CVD trench filling using a surface reaction coefficient model, *VLSI Multilevel Interconnection Conference* (1990) 425-427.
- [100] D. Vick, L.J. Friedrich, S.K. Dew, M.J. Brett, K. Robbie, M. Seto, T. Smy, Self-shadowing and surface diffusion effects in obliquely deposited thin films, *Thin Solid Films* 339 (1999) 88-94.
- [101] L. Abelmann, C. Lodder, Oblique evaporation and surface diffusion, *Thin Solid Films* 305 (1997) 1-21.
- [102] T. Smy, D. Walkey, K.D. Harris, M.J. Brett, Thin film microstructure and thermal transport simulation using 3D-films, *Thin Solid Films* 391 (2001) 88-100.
- [103] T. Smy, S.K. Dew, R.V. Joshi, Modeling 3D effects of substrate topography on step coverage and film morphology of thin metal films, *Thin Solid Films* 415 (2002) 32-45.



- [104] T. Karabacak, J.P. Singh, Y.P. Zhao, G.C. Wang, T.M. Lu, Scaling during shadowing growth of isolated nanocolumns, *Physical Review B* 68 (2003) 1-5.
- [105] Y.G. Yang, D.D. Hass, H.N.G. Wadley, Porosity control in zig-zag vapor-deposited films, *Thin Solid Films* 471 (2005) 1-11.
- [106] P. Moskovkin, B. Bera, S. Lucas, NASCAM (Nanoscale Modeling) (<http://www.unamur.be/sciences/physique/pmr/telechargement/logiciels/nascam>) (consulté en 2014).
- [107] S. Lucas, P. Moskovkin, Simulation at high temperature of atomic deposition, islands coalescence, Ostwald and inverse Ostwald ripening with a general simple kinetic Monte Carlo code, *Thin Solids Films* 518(18) (2010) 5355-5361.
- [108] S. Lucas, J.F. Colomer, C. Bittencourt, P. Moskovkin, N. Moreau, Surface phenomena involved in the formation of Co nanoparticles on amorphous carbon and SiO<sub>2</sub> deposited by magnetron sputtering, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 99 (2010) 125-138.
- [109] P. Moskovkin, S. Lucas, Computer simulations of the early stage growth of Ge clusters at elevated temperatures, on patterned Si substrate using the kinetic Monte Carlo method, *Thin Solids Film* 536 (2013) 313-317.
- [110] R. Álvarez, A. Palmero, L.O. Prieto-López, F. Yubero, J. Cotrino, W. de la Cruz, H. Rudolph, F.H.P.M. Habraken, A.R. Gonzalez-Elipe, Morphological evolution of pulsed laser deposited ZrO<sub>2</sub> thin films, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 054311.
- [111] R. Álvarez, L. González-García, P. Romero-Gómez, V. Rico, J. Cotrino, A.R. González-Elipe, A. Palmero, Theoretical and experimental characterization of TiO<sub>2</sub> thin films deposited at oblique angles, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44 (2011) 385302.
- [112] R. Alvarez, L. Vazquez, R. Gago, A. Redondo-Cubero, J. Cotrino, A. Palmero, Atomistic model of ultra-smooth amorphous thin film growth by low-energy ion-assisted physical vapor deposition, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46 (2013) 395303.
- [113] A. Besnard, N. Martin, L. Carpentier, Three-dimensional growth simulation: A study of substrate oriented films, *Mater. Sci. Eng.* 12 (2010) 012011.
- [114] D.L. Bellac, A. Azens, C.G. Grandquist, Angular selective transmittance through electrochromic tungsten oxide films made by oblique angle sputtering, *Appl. Phys.* 66 (1995) 1715-1716.
- [115] G.W. Mbise, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, Obliquely evaporated Cr films with large angular selectivity, *Appl. Phys.* 77 (1995) 2816-2818.
- [116] D.O. Smith, Anisotropy in permalloy films, *J. Appl. Phys.* 30 (1959) 264-265.

- [117] T.G. Knorr, R.W. Hoffman, Dependence of the geometric magnetic anisotropy in thin iron films, *Phys. Rev.* 113 (1959) 1039-1046.
- [118] Y.-J. Jen, C.F. Lin, Anisotropic optical thin films finely sculptured by substrate sweep technology, *Optics Express* 16 (8) (2008) 5372-5377.
- [119] S.K. Sharma, D.Y. Kim, Abnormal residual stress in nanostructured Al thin films grown on Ti/glass substrates, *Current Applied Physics* 13 (9) (2013) 1874-1879.
- [120] R. Messier, V.C. Venugopal, P.D. Sunal, Origin and evolution of sculptured thin films, *J. Vac. Sci. Technol. A* 18 (2000) 1538-1545.
- [121] M. Suzuki, Practical applications of thin films nanostructured by shadowing growth, *J. Nanophoton.* 7(1) (2013) 1-10.
- [122] Y.P. Zhao, D.X. Ye, P.I. Wang, G.C. Wang, T.M. Lu, Fabrication Si nano-columns and square springs on self-assembly colloid substrates, *Int. J. Nanosci.* 1 (2002) 87-97.
- [123] S. Kennedy, M.J. Brett, O. Toader, S. John, Fabrication of tetragonal square spiral photonic crystals, *Nano Lett.* 2(1) (2001) 59-62.
- [124] S.V. Kesapragada, P.R. Sotherl, D. Gall, Ta nanotubes grown by glancing angle deposition, *J. Vac. Sci. Technol. B* 26(2) (2008) 678-681.
- [125] J. Wang, H. Huang, S.V. Kesapragada, D. Gall, Growth of Y-Shaped Nanorods through Physical Vapor Deposition, *Nano Lett.* 5 (2005) 2505-2508.
- [126] C.M. Zhou, D. Gall, Branched Ta nano-columns grown by glancing angle deposition, *Appl. Phys. Lett.* 88 203117 (2006) 1-3.
- [127] A. Lakhtakia, Sculptured thin films: Accomplishments and emerging uses, *Mater. Sci. Eng. C, Biomim. Mater., Sens. Syst.* 19 (2002) 427-434.
- [128] J. Lintymer, N. Martin, J.M. Chappé, P. Delobelle, J. Takadoum, Nanoindentation of chromium zigzag thin films sputter deposited, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 269-272.
- [129] S.V. Kesapragada, P. Victor, O. Nalamasu, D. Gall, Nanospring Pressure Sensors Grown by Glancing Angle Deposition, *Nano Lett.* 6(4) (2006) 854-857.
- [130] J.P. Singh, F. Tang, T. Karabacak, T.M. Lu, G.C. Wang, Enhanced cold field emission from  $\langle 100 \rangle$  oriented  $\beta$ -W nanoemitters, *J. Vac. Sci. Technol. B* 22 (2004) 1048-1051.
- [131] S. Kennedy, M.J. Brett, H. Miguez, O. Toader, S. John, Optical properties of a three-dimensional silicon square spiral photonic crystal, *Photon. Nanostruct. Fundam. Appl.* 1 (2003) 37-42.

- [132] J. Lintymer, J. Gavaille, N. Martin, J. Takadoum, Glancing angle deposition to modify microstructure and properties of sputter deposited chromium thin films, *Surf. Coat. Technol.* 174-175 (2003) 316-323.
- [133] S.Y. Hsu, C.H. Tsai, C.Y. Lu, Y.T. Tsai, T.W. Hung, Y.H. Jhang, Y.F. Chen, C.C. Wu, Y.S. Chen, Nanoporous platinum counter electrodes by glancing angle deposition for Dye-Sensitized Solar Cells, *Organic Electronics* 13(5) (2012) 856-863.
- [134] R.D. McMichael, C.G. Lee, J.E. Bonevich, P.J. Chen, W. Miller, W.F. Egelhoff Jr, Strong anisotropy in thin magnetic films deposited on obliquely sputtered Ta underlayers, *J. Appl. Phys.* 88(6) (2000) 3561-3564.
- [135] J.C. Sit, D. Vick, K. Robbie, M. J. Brett, Thin Film Microstructural Control Using Glancing Angle Deposition by Sputtering, *J. Mater. Res.* 14(4) (1999) 1197-1199.
- [136] H.Y. Yang, M.F. Lee, C.H. Huang, Y.S. Lo, Y.J. Chen, M. S. Wong, Glancing angle deposited titania films for dye-sensitized solar cells, *Thin Solid Films* 518(5) (2009) 1590-1594.
- [137] D.A. Gish, M.A. Summers, M.J. Brett, Morphology of periodic nanostructures for photonic crystals grown by glancing angle deposition, *Photonics and Nanostructures – Fundamentals and Applications* 4 (2006) 23-29.
- [138] J.B. Sorge, M.J. Brett, Film morphology modification in ion-assisted glancing angle deposition, *Thin Solid Films* 519 (2010) 1356-1360.
- [139] M. Levichkova, V. Mankov, N. Starbov, D. Karashanova, B. Mednikarov, K. Starbova, Structure and properties of nanosized electron beam deposited zirconia thin films, *Surf. Coat. Technol.* 141(1) (2001) 70-77.
- [140] R.S. Kennedy, M.J. Brett, Porous broadband antireflection coating by glancing angle deposition, *Applied Optics* 42(22) (2003) 4573-4579.
- [141] O.H. Nielsen, Stiffness of Si, in properties of Silicon, EMIS Data reviews series n°4, London: INSPEC (1988) 14-19.
- [142] A.G. Dirks, H.J. Leamy, Columnar microstructure in vapor deposited thin films, *Thin Solid Films* 47 (1977) 219-233.
- [143] L. Dong, R.W. Smith, D.J. Srolovitz, A two-dimensional molecular dynamics simulation of thin film growth by oblique deposition, *J. App. Phys.* 80(10) (1996) 5682-5690.
- [144] R.N. Tait, T. Smy, M.J. Brett, Modelling and characterization of columnar growth in evaporated films, *Thin Solid Films* 226 (1993) 196-201.
- [145] J.M. LaForge, M.T. Taschuk, M.J. Brett, Glancing angle deposition of crystalline zinc oxide nanorods, *Thin Solid Films* 519(11) (2011) 3530-3537.

- [146] C. Khare, C. Patzig, J.W. Gerlach, Influence of substrate temperature on glancing angle deposited Ag nanorods, *J. Vac. Sci. Technol.* 28 (4) (2009) 1002-1009.
- [147] K. Okamoto, T. Hashimoto, K. Hara, M. Kamiya, H. Fujiwara, Columnar structure and texture of iron films prepared at various evaporation rates, *Thin Solid Films* 147 (1987) 299-311.
- [148] I. Hodgkinson, Q.H. Wu, J. Hazel, Empirical equations for the principal refractive indices and column angle of obliquely deposited films of tantalum oxide, titanium oxide, and zirconium oxide, *Appl. Opt.* 37(13) (1998) 2653-2659.
- [149] M. M. Hawkeye, M. J. Brett, Glancing angle deposition: Fabrication, properties, and applications of micro- and nanostructured thin films, *J. Vac. Sci. Technol.* A25 (5) (2007) 1317-1336.
- [150] Y. Zhao, G.C. Wang, T.M. Lu, Designing nanostructures by glancing angle deposition, *Proceedings of SPIE, Nanotubes and Nanowires* 5219 (2003) 59-73.
- [151] M.R. Ardigo, M. Ahmed, A. Besnard, Stoney formula: Investigation of curvature measurements by optical profilometer, *Adv. Mater. Res.* 996 (2014) 361-366.
- [152] P. Bourdet, Logiciels des machines à mesurer tridimensionnelles, *Technique de l'ingénieur*, R1316 (1999) France.
- [153] E. Doehne, D.C. Stulik, Application of the environmental scanning electron microscope to conservation science, *Scanning Microsc.* 4 (1990) 275-286.
- [154] J.A. Smith, Scanning electron microscopy, *Phys. Educ.* 17 (1982) 111-114.
- [155] D.C. Joy, Scanning electron microscopy for materials characterization, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2 (1997) 465-468.
- [156] G. Hollinger, Spectroscopies de photoélectrons: XPS ou ESCA et UPS, *Techniques de l'Ingénieur*, P 2625 (1986) France.
- [157] W.L. Bragg, The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 17 (1913) 43-57.
- [158] C.V. Thompson, R. Carel, Stress and grain growth in thin films, *J. Mech. Phys. Solids* 44 (1996) 657-673.
- [159] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films*, Academic Press (Editions), 2001.
- [160] Y. Pauleau, Generation and evolution of residual stresses in physical vapor-deposited thin films, *Vacuum* 61 (2001) 175-181.

- [161] B.M. Kramer, Requirements for wear-resistant coatings, *Thin Solid Films* 108 (1983) 117-125.
- [162] G.G. Stoney, The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Contain. Pap. Math. Phys. Character.* 82 (1909) 172-175.
- [163] C.T. Chuang, C.K. Chao, R.C. Chang, K.Y. Chu, Effects of internal stresses on the mechanical properties of deposition thin films, *Journal of Materials Processing Technology* 201 (2008) 770-774.
- [164] I. Blech, U. Cohen, Effects of humidity on stress in thin silicon dioxide films, *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 4202-4207.
- [165] O.H. Nielsen, EMIS Data reviews series n°4, London: INSPEC, 1988 14-19.
- [166] D. Necas, P. Klapetek, Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis, *Cent. Eur. J. Phys.* 10(1) (2012)181-188.
- [167] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, *The stopping and range of ions in solids*, Pergamon Press, New York, 1985.
- [168] J.P. Biersack, L.G. Haggmark, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 174(1-2) (1980) 257-269.
- [169] Y. Kudriavtsev, A. Villegas, A. Godines, R. Asomoza, Calculation of the surface binding energy for ion sputtered particles, *Applied Surface Science* 239 (2005) 273-278.
- [170] J.J. Bessot, Dépôts par pulvérisation cathodique, *techniques de l'ingénieur*, M1657 (1985).
- [171] G. Molière, Theorie der Streuung schneller geladener Teilchen II Mehrfach-und Vielfachstreuung, *Z. Für Naturforschung A3* (2) (1948) 78-97.
- [172] W.D. Wilson, L.G. Haggmark, J.P. Biersack, Calculations of nuclear stopping, ranges, and straggling in the low-energy region, *Phys. Rev. B* 15 (1977) 2458-2468.
- [173] Q.H. Fan, L.Q. Zhou, J.J. Gracio, A cross-corner effect in a rectangular sputtering magnetron. *J. Phys. D: Appl. Phy.* 36 (2003) 244-251.
- [174] H. Kupfer, F. Richter, Reactive Magnetron Sputtering of Indium Tin Oxide Thin Films: The Cross-Corner and Cross-Magnetron Effect, in: D.D. Depla, D.S. Mahieu (Eds.), *React. Sputter Depos.*, Springer Berlin Heidelberg, (2008)337-366.
- [175] M. Holik, J. Bradley, V.B. Gonzalez, D. Monaghan, Monte Carlo Simulation of Electrons and Ions, *Plasma Process. Polym.* 6 (2009) S789-S791.

- [176] C. Feist, A. Plankensteiner, J. Winkler, Studying Target Erosion in Planar Sputtering Magnetrons Using a Discrete Model for Energetic Electrons, COMSOL Conference Retterdam (2013) 23-25.
- [177] P. Zhang, X. Zheng, S. Wu, D. He, A computer simulation of nucleation and growth of thin films, *Comput. Mater. Sci.* 30 (2004) 331-336.
- [178] L.R. Shaginyan, J.G. Han, V.R. Shaginyan, J. Musil, Evolution of film temperature during magnetron sputtering, *J. Vac. Sci. Technol. A*24 (4) (2006) 1083-1090.
- [179] M.M. Hawkeye, M.T. Taschuk, M.J. Brett, Glancing angle deposition of thin films : Engineering the nanoscale, Wiley-Blackwell, (2014). ISBN: 9781118847565
- [180] R. Alvarez, J.M. Garcia-Martin, A. Garcia-Valenzuela, M. Macias-Montero, F.J. Ferrer, J. Santiso, V. Rico, J. Cotrino, A.R. Gonzalez-Elipe, A. Palmero, Nanostructured Ti thin films by magnetron sputtering at oblique angles, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 49 045303 (2016) 1-10.
- [181] P.J. Kelly, R.D. Arnell, Development of a novel structure zone model relating to the closed-field unbalanced magnetron sputtering system, *J. Vac. Sci. Technol. A*16 (1998) 2858-2869.
- [182] J. Lintymer, Etude de l'influence de la microstructure sur les propriétés mécaniques et électriques de couches de chrome en zigzag élaborées par pulvérisation cathodique, thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, (2003).
- [183] S.H. Woo, C.K. Hwangbo, Optical anisotropy of TiO<sub>2</sub> and MgF<sub>2</sub> thin films prepared by glancing angle deposition, *J. Korean Phys. Soc.* 49 (2006) 2136-2142.
- [184] S. Wang, X. Fu, G. Xia, J. Wang, J. Shao, Z. Fan, Structure and optical properties of ZnS thin films grown by glancing angle deposition, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 8734-8737.
- [185] K. Wada, M. Yoshiya, N. Yamaguchi, H. Matsubara, Texture and microstructure of ZrO<sub>2</sub>-4mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers obliquely deposited by EB-PVD, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 2725-2730.
- [186] A. Sinaoui, I. Trabelsi, F.C. Akkar, F. Aousgi, M. Kanzari, Study of Structural, Morphological and Optical Properties of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Thin Films Deposited by Oblique Angle Deposition, *Int. J. Thin Fil. Sci. Tec.* 3(1) (2014) 19-25.
- [187] H.J. Mathieu, E. Bergmann, R. Gras, Analyse et technologie des surfaces : couches minces et tribologie, PPUR *Traité des matériaux*, volume 4, Lausanne (2003).
- [188] N.L. Do, Etude de l'oxydation thermique du titane et du zirconium sous irradiation aux ions d'argon dans le domaine du MeV ( $E \leq 15$  MeV), thèse de doctorat, Ecole Polytechnique ParisTech, France (2012).

- [189] K. Petkov, V. Krastev, T. Marinova, XPS Analysis of Thin chromium films, *Surface and interface analysis* 18 (1992) 487-490.
- [190] J.F. Moulder, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*, Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [191] M. Gasgnier, L. Névoit, Analysis and cristallography structures of chromium thin films, *Phys. Stat.* 66 (1981) 525-540.
- [192] A.J. Detor, A.M. Hodge, E. Chason, Y. Wang, H. Xu, M. Conyers, Stress and microstructure evolution in thick sputtered films, *Acta Mater.* 57 (2009) 2055-2065.
- [193] A. Barranco, A. Borrás, A.R. Gonzalez-Elipé, A. Palmero, Perspectives on oblique angle deposition of thin films: from fundamentals to devices, *Prog. Mater. Sci.* 76 (2016) 59-153.
- [194] L. Chen, T.M. Lu, G.C. Wang, Incident flux angle induced crystal texture transformation in nanostructured molybdenum films, *J. Appl. Phys.* 112 (2012) 024303.
- [195] Z.B. Zhao, S.M. Yalisove, Z.U. Rek, J.C. Bilello, Evolution of anisotropic microstructure and residual stress in sputtered Cr films, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 7183-7192.
- [196] H. Fujiwara, K. Hara, M. Kamiya, T. Hashimoto, K. Okamoto, Comment on the tangent rule, *Thin Solid Films* 163 (1988) 387-391.
- [197] B. Tanto, G.T. Eyck, T.M. Lu, A model for column angle evolution during oblique angle deposition, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 026107.
- [198] H. Zhu, W. Cao, G.K. Larsen, R. Toole, Y. Zhao, Tilting angle of nanocolumnar films fabricated by oblique angle deposition, *J. Vac. Sci. Technol. B* 30 (2012) 030606.
- [199] D. Depla, A. Besnard, J. Lamas, The influence of the pressure on the microstructure of yttria-stabilized zirconia thin films deposited by dual magnetron sputtering, *Vacuum* 125 (2016) 118-122.
- [200] L. Wang, P. Clancy, Kinetic Monte Carlo simulation of the growth of polycrystalline Cu films, *Surf. Sci.* 473 (2001) 25-38.
- [201] S.M. Paik, S. Kim, I.K. Schuller, R. Ramirez, Surface kinetics and roughness on microstructure formation in thin films, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 1843-1846.
- [202] W. Fang, C.Y. Lo, On the thermal expansion coefficients of thin films, *Sensors and Actuators* 84 (2000) 310-314.
- [203] C.C. Jaing, M.C. Liu, C.C. Lee, W.H. Cho, W.T. Shen, C.J. Tang, Residual stress in obliquely deposited MgF<sub>2</sub> thin films, *Appl. Opt.* 47 (2008) C266.

- [204] J.A. Thornton, D.W. Hoffman, Stress-related effects in thin films, *Thin Solid Films* 171 (1) (1989) 5-31.
- [205] R.N. Tait, T. Smy, M.J. Brett, A ballistic deposition model for films evaporated over topography, *Thin Solid Films* 187 (1990) 375-384.
- [206] M.O. Jensen, M.J. Brett, Porosity engineering in glancing angle deposition thin films, *Appl. Phys. A* 80 (2004) 763-768.
- [207] D. Manova, J.W. Gerlach, S. Mändl, Thin film deposition using energetic ions, *Materials* 3 (2010) 4109-4141.
- [208] G. Abadias, W.P. Leroy, S. Mahieu, D. Depla, Influence of particle and energy flux on stress and texture development in magnetron sputtered TiN films, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46 (2013) 055301.
- [209] D. Magnfält, G. Abadias, K. Sarakinos, Atom insertion into grain boundaries and stress generation in physically vapor deposited films, *Appl. Phys. Lett.*, 103(1-4) (2013) 051910.
- [210] J.S. Lamas, Dual magnetron sputter deposition of yttria-stabilized zirconia thin films, thèse de doctorat, Université de Gent, Belgique (2014).

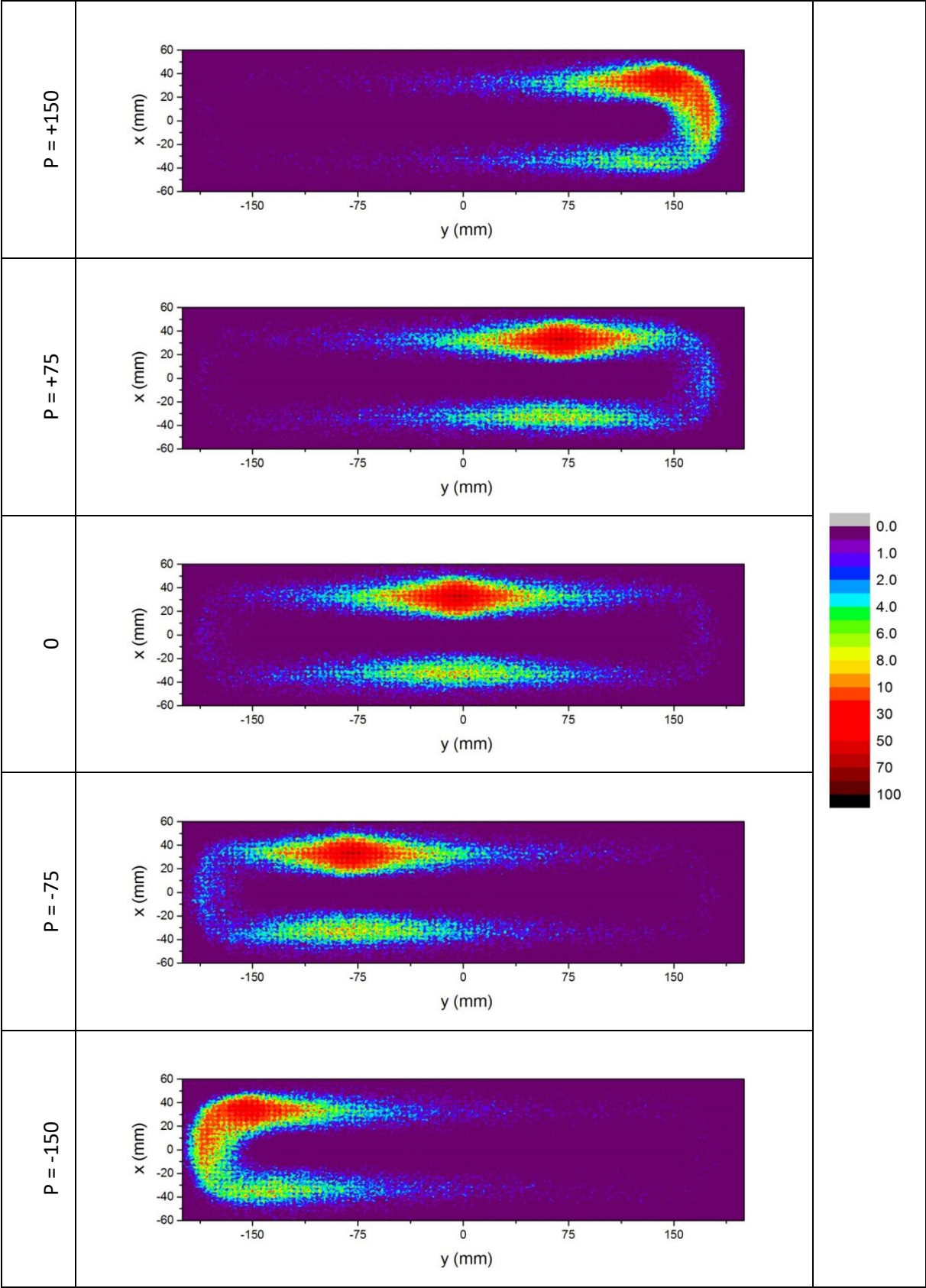




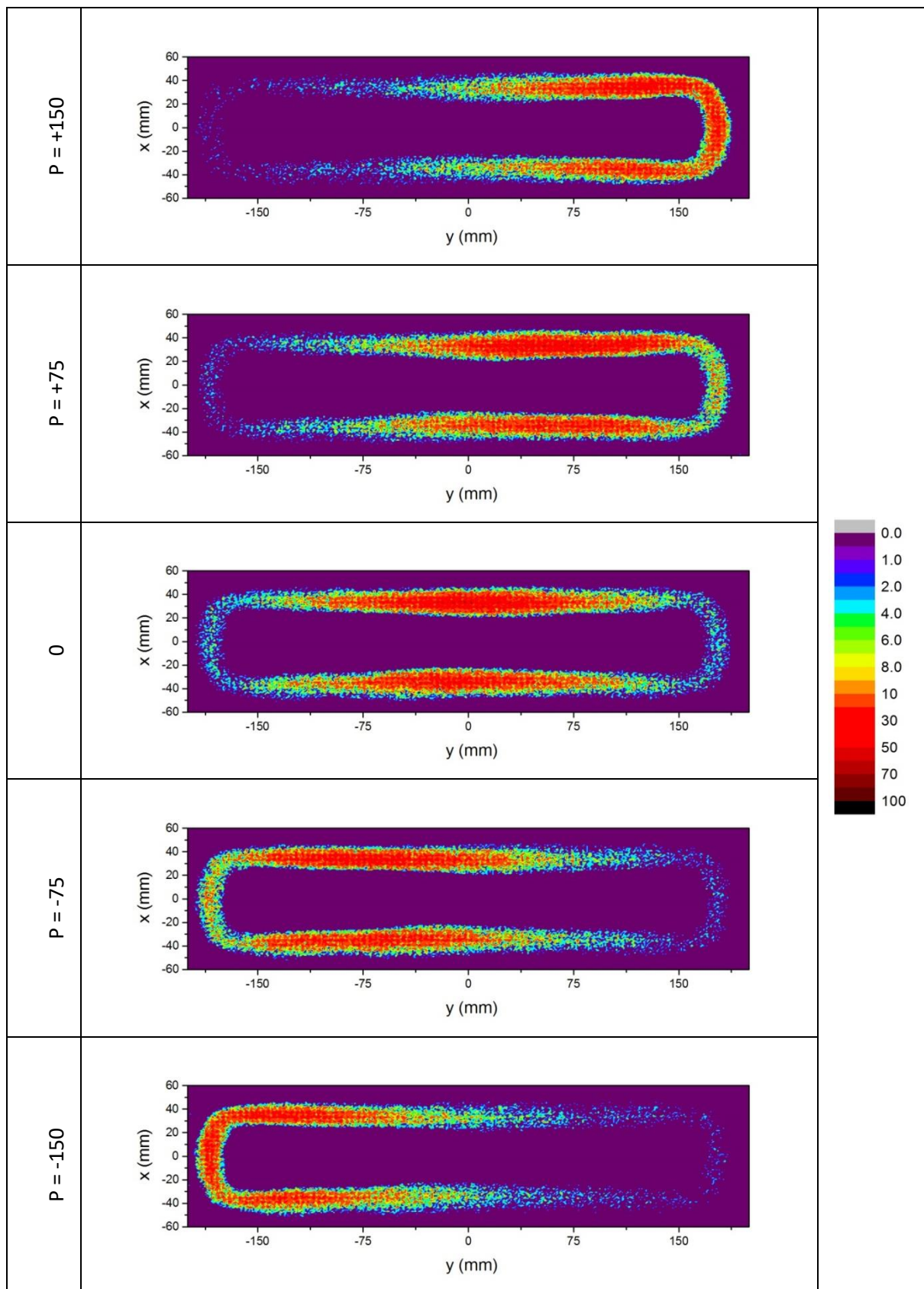
# **Annexes**



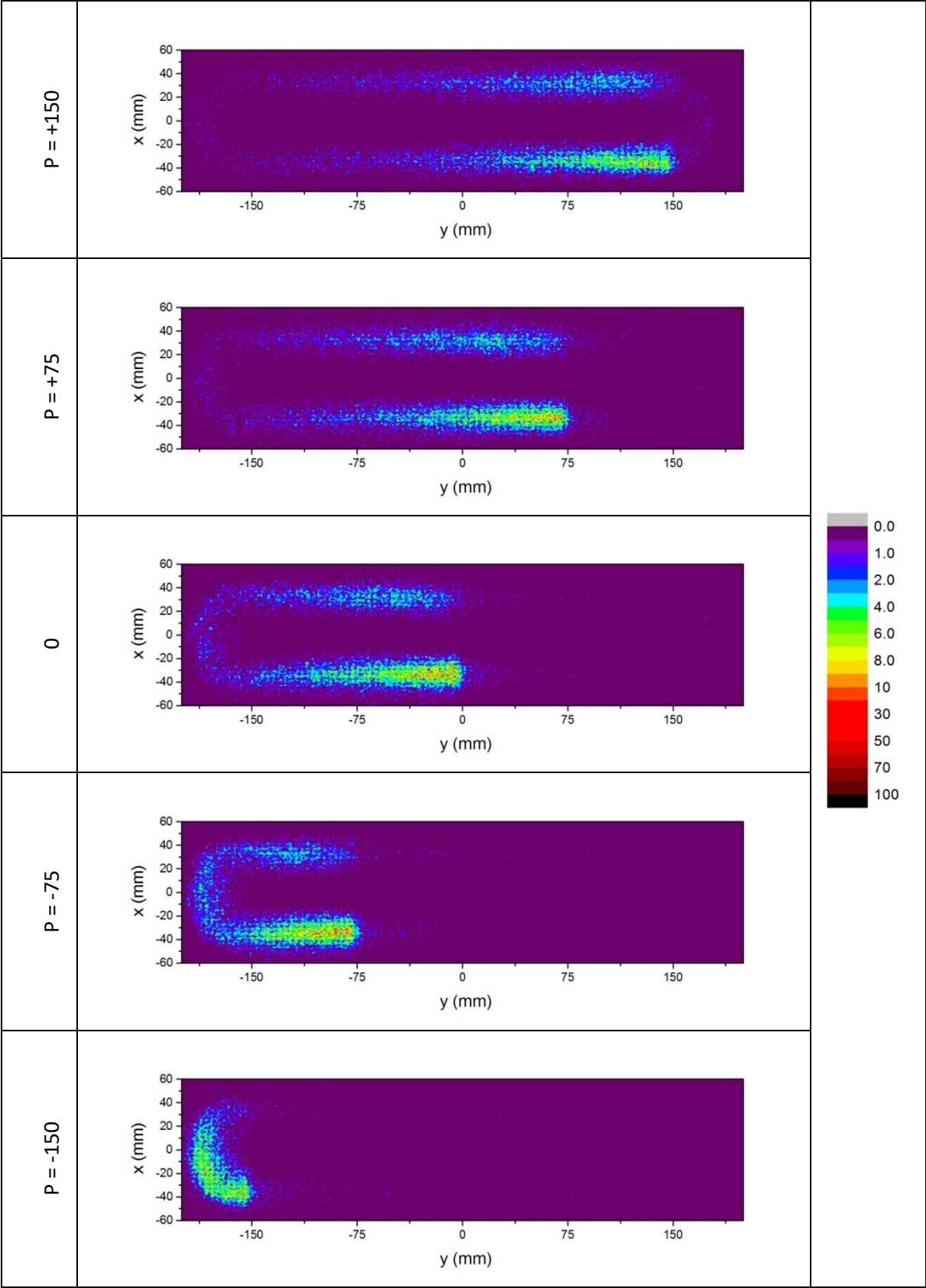
**Annexe 1.** Fréquence d'émission des atomes pulvérisés d'aluminium déposés sur des substrats en face de la cible



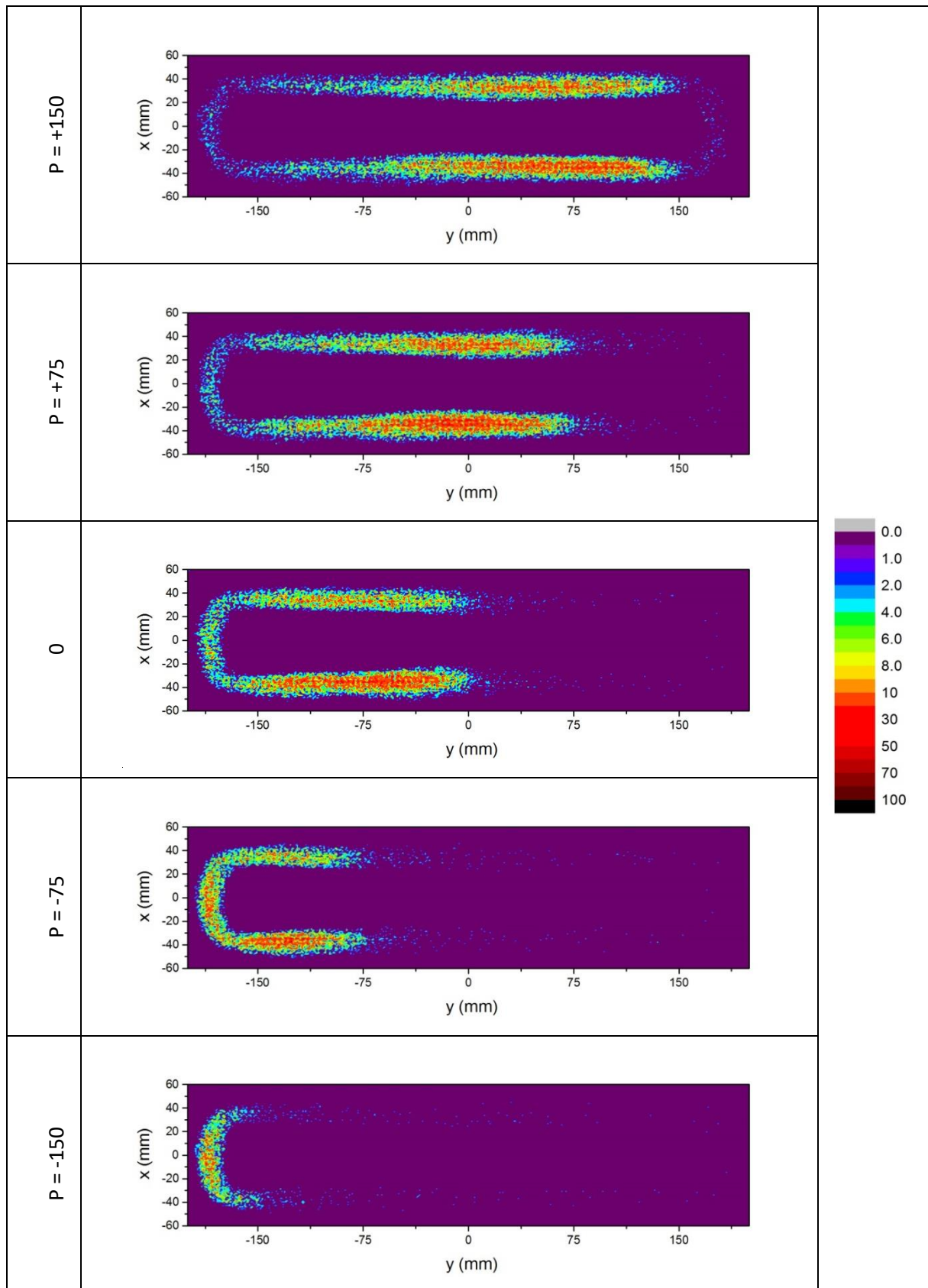
**Annexe 2.** Fréquence d'émission des atomes pulvérisés de **titane** déposés sur des substrats en face de la cible.



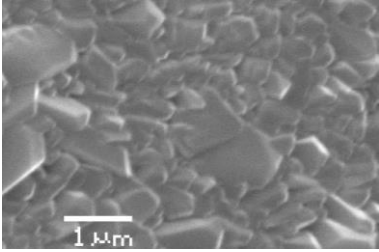
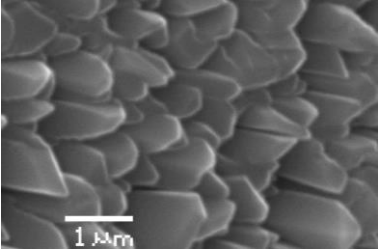
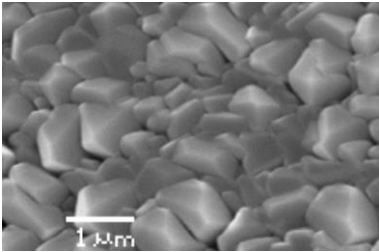
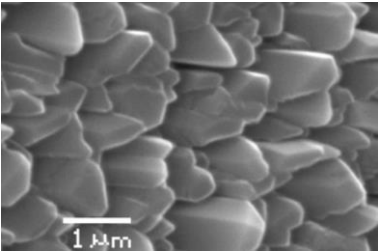
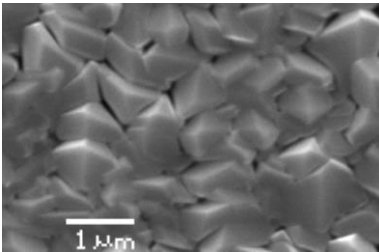
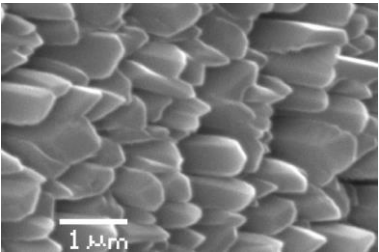
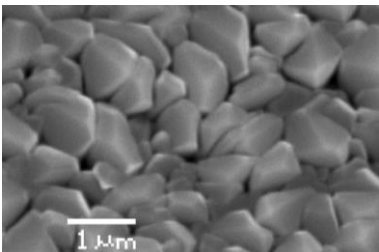
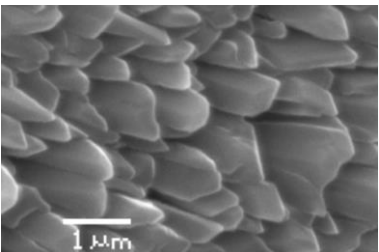
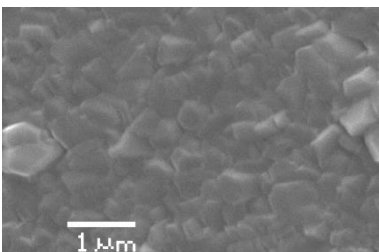
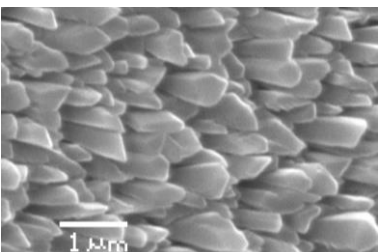
**Annexe 3.** Fréquence d'émission des atomes pulvérisés d'aluminium déposés sur des substrats inclinés à un angle de **85°** par rapport à la cible.



**Annexe 4.** Fréquence d'émission des atomes pulvérisés de **titane** déposés sur des substrats inclinés à un angle de **85°** par rapport à la cible.

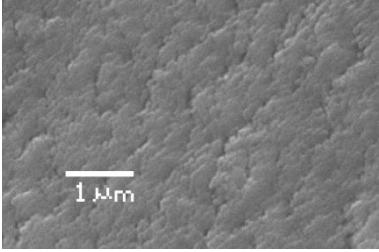
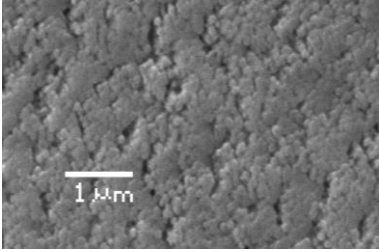
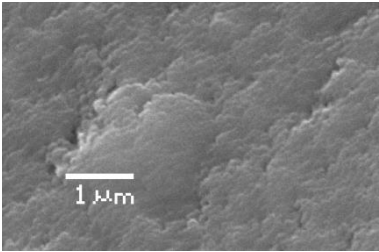
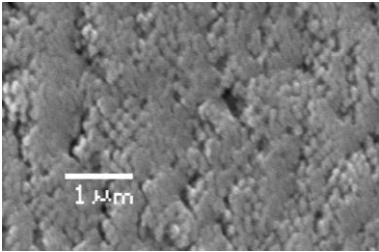
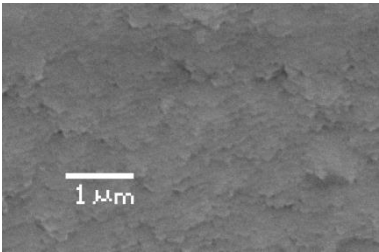
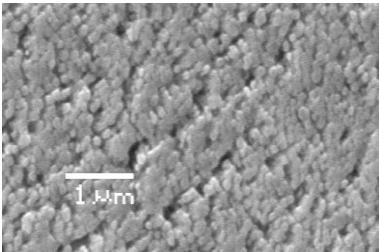
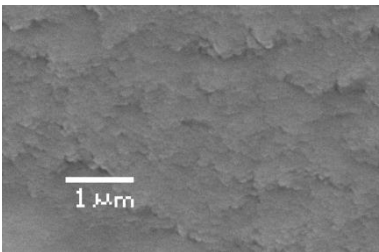
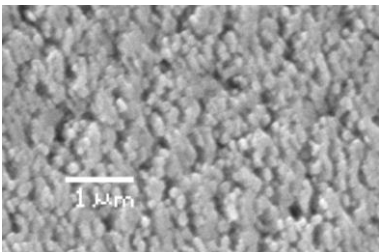
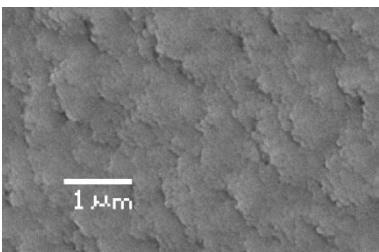
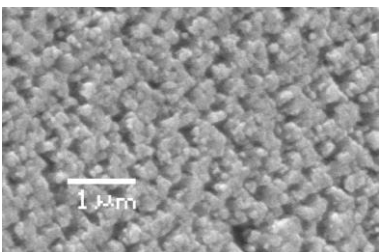


**Annexe 5.** Imageries par MEB des surfaces des films d'Al déposés sur des substrats en face et inclinés à un angle de 85° en fonction de la position du substrat par rapport à la cible.

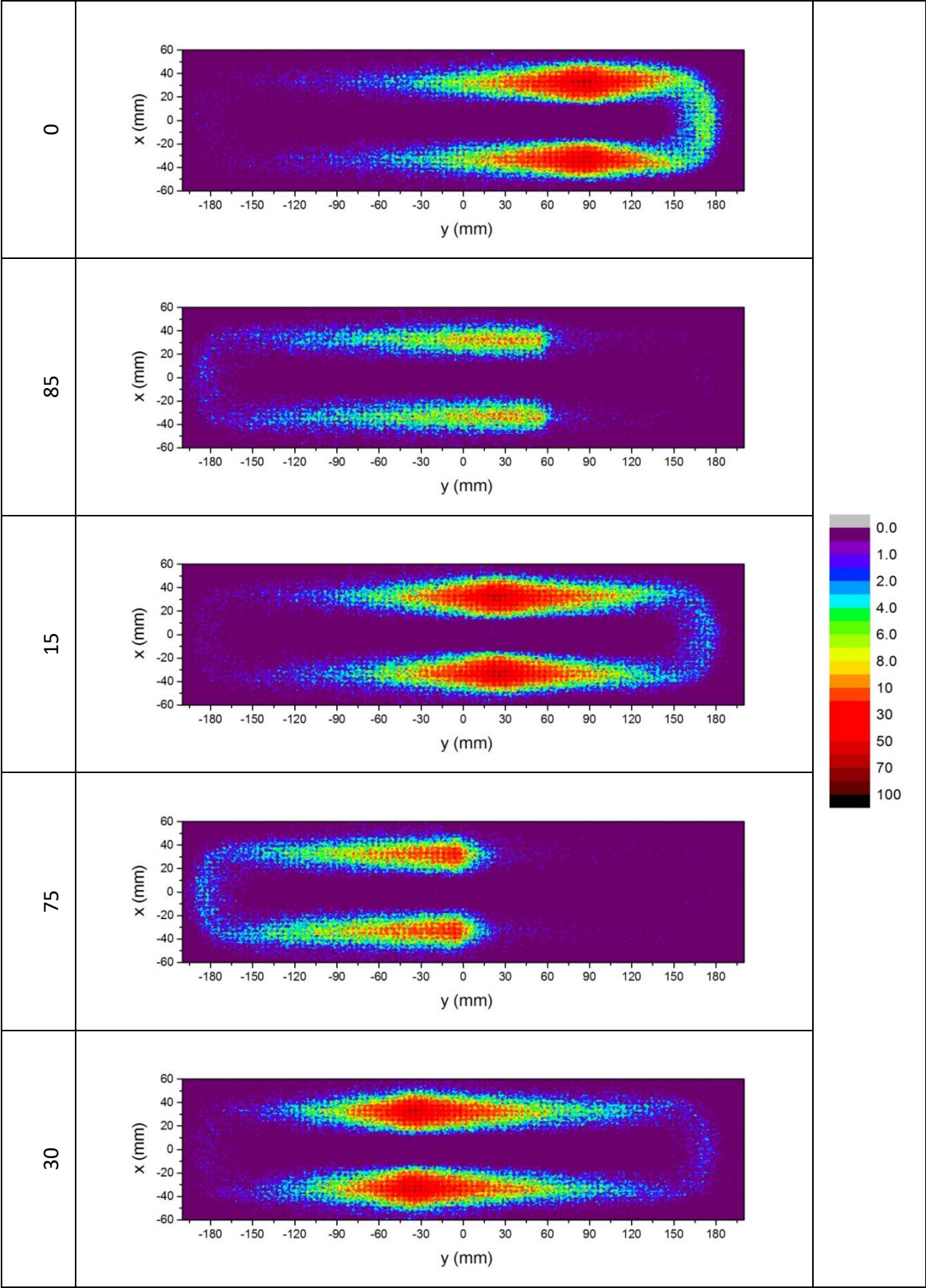
Position du substrat	Orientation du substrat par rapport à la cible ( $\alpha$ ) (°)	
	0	85
P = (+150)		
P = (+75)		
P = 0		
P = (-75)		
P = (-150)		

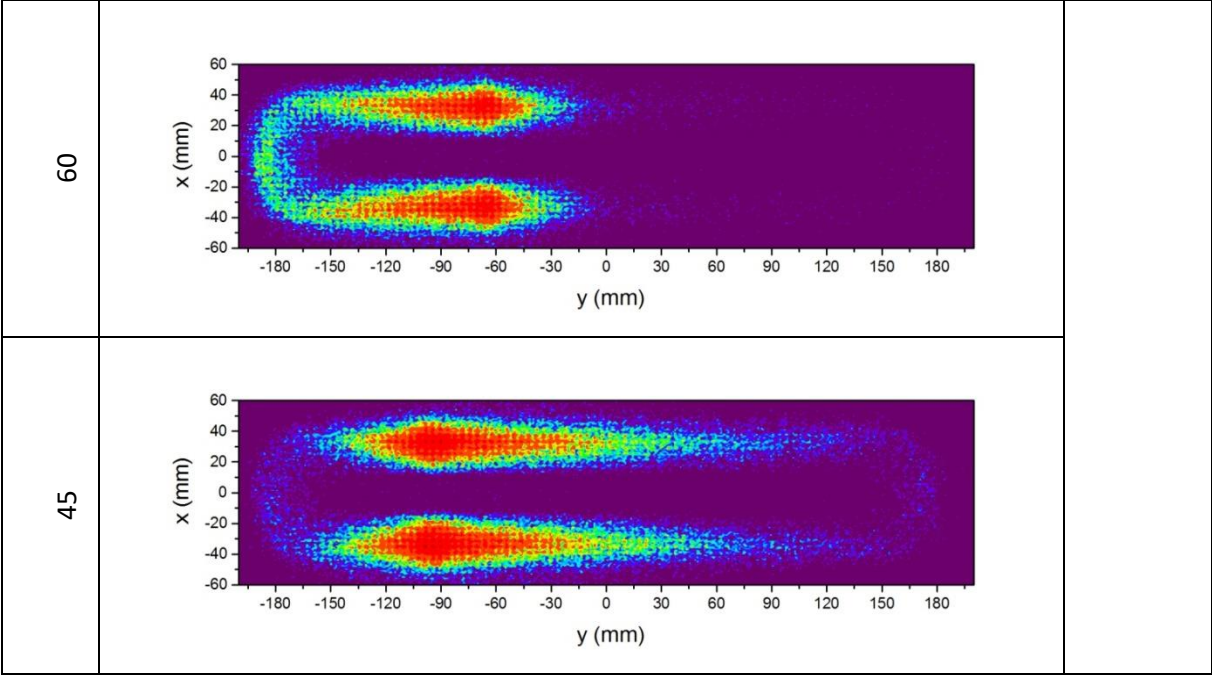


**Annexe 6.** Imageries par MEB des surfaces des films de **titane** déposés sur des substrats en face et inclinés à un angle de 85° en fonction de la position du substrat par rapport à la cible.

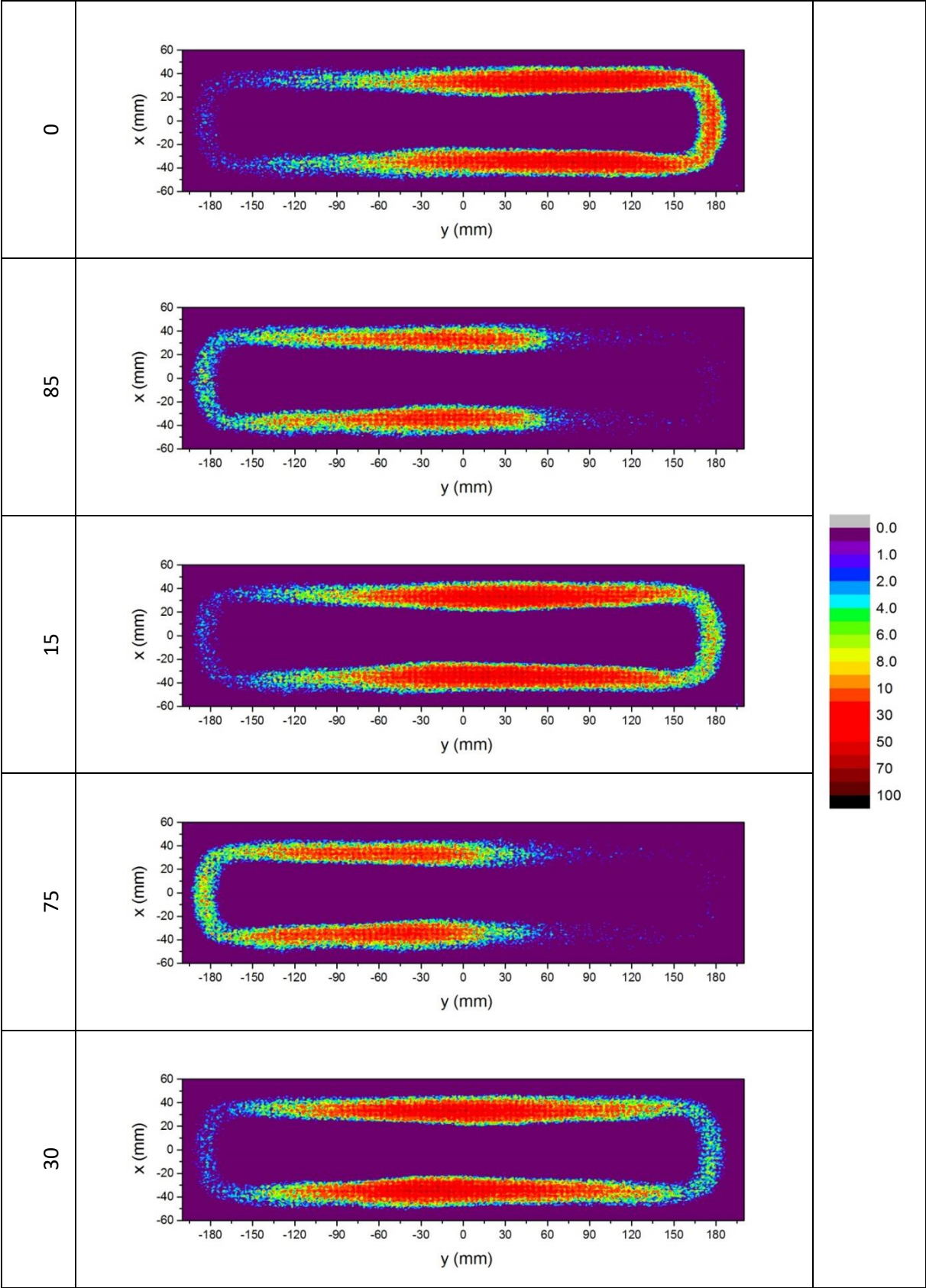
Position du substrat	Orientation du substrat par rapport à la cible ( $\alpha$ ) (°)	
	0	85
P = (+150)		
P = (+75)		
P = 0		
P = (-75)		
P = (-150)		

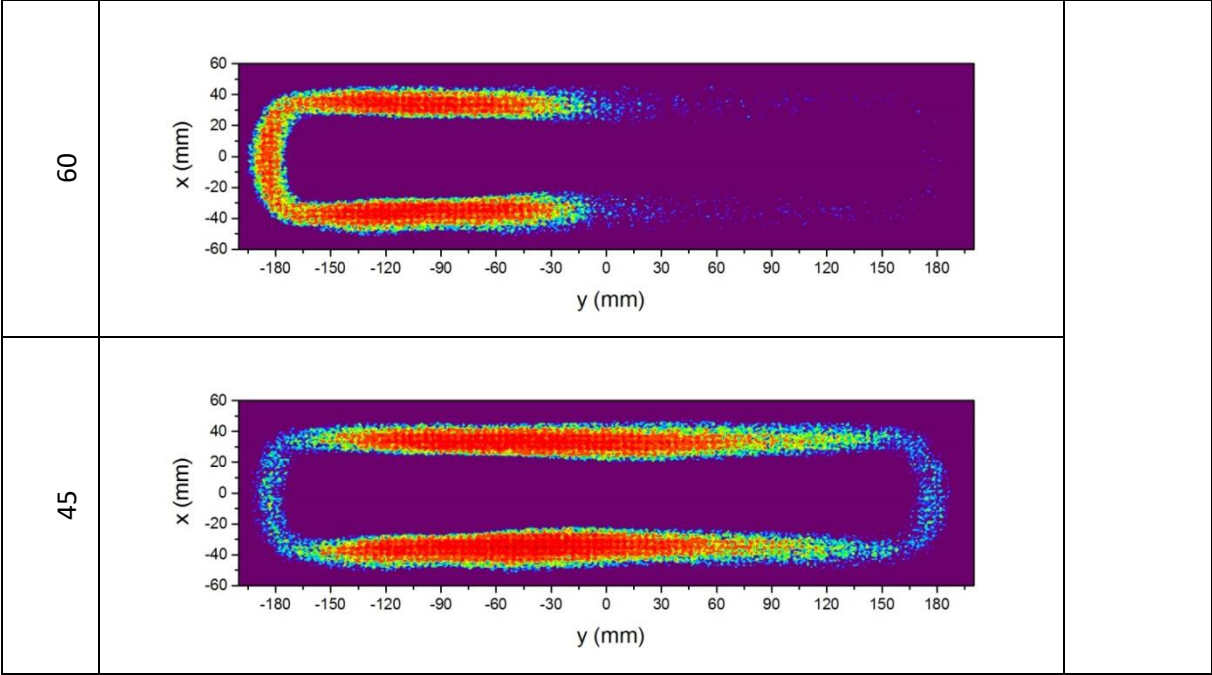
**Annexe 7.** Différentes sources d'atomes pulvérisés puis déposés sur les substrats à  $\alpha = 0, 85, 15, 75, 30, 60$  et  $45^\circ$  en face de la cible d'aluminium.





**Annexe 8.** Différentes sources d'atomes pulvérisés puis déposés sur les substrats à  $\alpha = 0, 85, 15, 75, 30, 60$  et  $45^\circ$  en face de la cible de titane.







## ETUDE NUMÉRIQUE ET EXPÉRIMENTALE DE LA CROISSANCE DE COUCHES MINCES DÉPOSÉES PAR PULVÉRISATION RÉACTIVE

**RESUME :** L'objectif de ce travail est de déterminer expérimentalement les paramètres d'entrée des logiciels de simulation, puis de comparer les résultats expérimentaux et numériques pour différents métaux ainsi que pour leurs composés oxydés. La configuration GLAD a été volontairement choisie pour les microstructures inclinées particulières qu'elle permet.

Le processus de formation de dépôt en phase vapeur (PVD) peut être divisé en trois étapes : l'éjection d'atomes de la cible, le transport vers le substrat, et la croissance des couches minces. Chacune est simulée par un logiciel : SRIM pour l'éjection de matière de la cible suite à l'impact avec un ion, SIMTRA pour le transport des atomes de la cible jusqu'au substrat et Simul3D pour la croissance des dépôts. L'évolution des propriétés des couches inclinées (angle d'inclinaison des colonnes  $\beta$ , épaisseur de la couche, contraintes résiduelles, etc.) en fonction de la position et de l'angle d'orientation du substrat est étudiée.

Les résultats expérimentaux et numériques se complètent mutuellement et permettent une meilleure compréhension des nombreux aspects de l'étude.

**Mots clés :** simulation de croissance, couches minces, instrumentation du procédé, pulvérisation réactive, caractérisation

## NUMERICAL AND EXPERIMENTAL STUDY OF THIN FILMS GROWTH DEPOSITED BY REACTIVE SPUTTERING

**ABSTRACT:** The present aims at determining experimentally the input parameters of the software's and then compares the experimental and numerical results for different metals and their oxide compounds. The GLAD configuration was deliberately chosen for the particular angled microstructures it allows.

The deposit formation process in the vapor phase (PVD) can be described within three steps: ejection of atoms from the target, transport to the substrate, and growth of the thin films: Different softwares have been developed for each step: SRIM is a computer program that calculates the interactions of energetic ions; SIMTRA simulates the transport of the atoms from the target to substrate and Simul3D simulates the growth of the film. Evolution of the properties of the thin films inclined (column tilt angles  $\beta$ , thickness, residual stress, etc.) versus the orientation of the substrate is studied.

The experimental and numerical results each other and allow a better understanding of the many aspects of the study.

**Keywords :** growth simulation, thin films, process instrumentation, reactive sputtering, characterization.