

Vers la compréhension de la croissance des couches minces d'argent par pulvérisation, à la lumière de mesures operando

Quentin Hérault

▶ **To cite this version:**

Quentin Hérault. Vers la compréhension de la croissance des couches minces d'argent par pulvérisation, à la lumière de mesures operando. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Sorbonne Université, 2019. Français. ⟨NNT : 2019SORUS613⟩. ⟨tel-03941800⟩

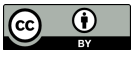
HAL Id: tel-03941800

https://hal.science/tel-03941800v1

Submitted on 16 Jan 2023

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.



Distributed under a Creative Commons CC BY 4.0 - Attribution - International License

THÈSE DE DOCTORAT
SORBONNE UNIVERSITÉ

Spécialité : Physico-Chimie des Matériaux

École doctorale : « Physique et Chimie des Matériaux »

réalisée au laboratoire

Surface du Verre et Interfaces, UMR 125 CNRS/Saint-Gobain

présentée par

Quentin HÉRAULT

pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE SORBONNE UNIVERSITÉ

Sujet de la thèse :

Vers la compréhension de la croissance des couches minces d'argent par pulvérisation, à la lumière de mesures *operando*.

soutenue publiquement le 26 novembre 2019

devant le jury composé de :

M. Grégory ABADIAS	Professeur, PPRIME	Rapporteur
M. Damien FAURIE	Maître de conférence, LSPM	Rapporteur
M^{me} Nadine WITKOWSKI	Professeur, INSP	Examinateur
M. Hervé ARRIBART	Professeur, ESPCI	Examinateur
M. Rémi LAZZARI	Directeur de Recherche, INSP	Directeur de thèse
M. Sergey GRACHEV	Ingénieur de Recherche, Solar Gard	Encadrant industriel
M^{me} Iryna GOZHYK	Ingénieur de Recherche, SGRP-SVI	Invitée
M. Hervé MONTIGAUD	Ingénieur de Recherche, SGRP-SVI	Invité

Il n'y a pas de secret, il n'y a pas de secret. Il y a une vérité... simple, sobre... crue.

Alain Damasio & Erwan Castex, *Bora Vocal, 2009.*

A mon père...

Table des matières

Table des matières ii

Avant-propos xvii

1 Etat de l'art. 1
- 1.1 Mécanismes et modèles de croissance des couches minces. 3
  - 1.1.1 Couches minces : définition, histoire et applications. 3
  - 1.1.2 Modèle thermodynamique de croissance. 4
  - 1.1.3 Modèle cinétique de croissance. 7
  - 1.1.4 Modèle empirique de croissance d'une couche polycristalline. 14
- 1.2 Dépôt de couches minces par PVD. 16
  - 1.2.1 Le procédé d'évaporation. 17
  - 1.2.2 Le procédé de pulvérisation cathodique magnétron. 19
  - 1.2.3 Différences entre l'évaporation et la pulvérisation cathodique magnétron. 26
- 1.3 L'argent, un matériau d'intérêt. 29
  - 1.3.1 Historique et application. 29
  - 1.3.2 Argent, énergie de surface et mode de croissance thermodynamique. 29
  - 1.3.3 Mécanismes de croissance cinétique de l'argent. 32
  - 1.3.4 Instabilité de l'argent. 36
- 1.4 Démarche de travail. 38
- 1.5 Conclusion du chapitre. 39

2 Méthodes de dépôt et techniques de mesure. 41
- 2.1 Dépôts des couches minces. 43
  - 2.1.1 Les substrats. 43
  - 2.1.2 Dépôt des couches d'argent. 45
  - 2.1.3 Autres dépôts. 46
- 2.2 Techniques de mesure *in situ* et *operando*. 47
  - 2.2.1 Techniques de suivi *operando* de la croissance des couches d'argent. 47
  - 2.2.2 Mesure de la composition chimique des couches par techniques *in situ*. 48
- 2.3 Techniques de mesure *ex situ*. 49
  - 2.3.1 Caractérisations microstructurales. 49
  - 2.3.2 Caractérisations physiques. 52
- 2.4 Outils de modélisation. 56

3 Techniques de caractérisation operando de la croissance des couches d'argent. 59
- 3.1 Mesures de contraintes mécaniques dans les couches minces d'argent. 61
  - 3.1.1 Pourquoi mesurer les contraintes mécaniques ? 61
  - 3.1.2 Mesures de contraintes mécaniques par corrélation digitale d'images. 69
  - 3.1.3 Bilan. 77

3.2 Mesures de réflectivité optique différentielle des couches d'argent. 78
3.2.1 Pourquoi mesurer la réflectivité optique différentielle ? 78
3.2.2 Mesures de réflectivité optique différentielle en présence d'un plasma. . . . 83
3.2.3 Bilan. 88
3.3 Mesures de résistivité électrique des couches minces d'argent. 88
3.3.1 Pourquoi mesurer la résistivité électrique ? 89
3.3.2 Mesures de résistivité électrique dans une chambre à vide. 93
3.3.3 Bilan. 97
3.4 Mesures de température de surface du système substrat-couche mince. 97
3.4.1 Pourquoi mesurer la température de surface ? 98
3.4.2 Mesures de la température de surface lors d'un dépôt d'argent. 99
3.4.3 Bilan. 99
3.5 Un exemple d'étude des étapes de croissance d'une couche d'argent, à l'aide des méthodes *operando*. 99
3.6 Conclusion du chapitre. 101

4 Mécanismes de croissance de l'argent sur oxyde de silicium. 103
4.1 Nucléation, croissance et coalescence. 105
4.1.1 Influence de la pression de dépôt. 105
4.1.2 Influence de la vitesse de dépôt. 109
4.1.3 Influence de la mobilité des adatomes. 113
4.1.4 Influence de la composition du gaz. 117
4.1.5 Bilan sur les étapes de nucléation-croissance-coalescence. 120
4.2 Percolation, couches continue et uniforme. 120
4.2.1 Influence de la pression de dépôt. 120
4.2.2 Influence de la vitesse de dépôt. 125
4.2.3 Influence de la mobilité des adatomes. 131
4.2.4 Influence de la composition du gaz. 133
4.2.5 Bilan sur les étapes post-coalescence. 137
4.3 Phénomènes de diffusion post-couche continue. 137
4.3.1 Influence de la pression de dépôt. 138
4.3.2 Influence de la vitesse de dépôt. 139
4.3.3 Influence de la mobilité des adatomes. 140
4.3.4 Influence de la composition du gaz. 141
4.3.5 Bilan sur les effets diffusifs post-couche continue. 141
4.4 Conclusion du chapitre. 142

5 Evolution après dépôt des couches d'argent sur oxyde de silicium. 143
5.1 Relaxation après dépôt pour une croissance de type Völmer-Weber. 145
5.2 Origines de la relaxation des couches d'argent déposées par pulvérisation. 147
5.2.1 Introduction. 147
5.2.2 Modèle thermique simplifié. 148
5.2.3 Effets de la puissance de dépôt. 150
5.2.4 Effets de la pression de dépôt. 159
5.2.5 Bilan. 164
5.3 Application à des épaisseurs intermédiaires. 164
5.3.1 Etude de la relaxation finale des couches à différentes épaisseurs. 164
5.3.2 Bilan. 166
5.4 Application à des dépôts séquentiels. 167
5.4.1 Estimation des températures finales. 167

5.4.2 Déconvolution des différents effets. 167
5.4.3 Bilan. 169
5.5 Conclusion du chapitre. 171

6 Etude de la croissance de l'argent sur l'oxyde de zinc. 173
6.1 Spécificités de la sous-couche d'oxyde de zinc. 175
6.1.1 Structure cristalline et énergie de surface de l'oxyde de zinc. 175
6.1.2 Microstructure et composition chimique des couches d'oxyde de zinc. 177
6.2 Effets sur les étapes pré-coalescence. 178
6.3 Effets sur les étapes post-coalescence. 181
6.4 Effets sur la diffusion post-couche continue. 182
6.5 Effets sur la cristallinité de l'argent. 185
6.6 Conclusion du chapitre. 187

A Compléments concernant les mesures de contraintes par CDI. 193
A.1 Schéma de mesure dans la direction y. 193
A.2 Approximations liées au modèle optique. 193

B Coefficients de réflexion des différentes sous-couches. 195

Bibliographie 197

Table des figures 211

Abbréviations

ASTAR/ACOM	Automated Crystal Orientation Mapping / Cartographie automatisée de l'orientation cristalline
AFM	Atomic Force Microscopy / Microscopie à force atomique
AZO	Aluminium Zinc Oxide / Oxyde de zinc dopé à l'aluminium
CC	Cubique Centré
CDI	Corrélation Digitale d'Images
CFC	Cubique faces centrées
CVD	Chemical Vapor Deposition / Dépôt chimique en phase vapeur
DC	Direct Current / Courant continu
DRX	Diffraction des rayons X
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
FIB	Focused Ion Beam / Faisceau d'ions focalisé
GID	Grazing Incidence Diffraction / Diffraction des rayons X en incidence rasante non coplanaire
HiPIMS	High Power Impulsed Magnetron Sputtering / Pulvérisation magnétron par impulsions à haute puissance
JG	Joints de Grains
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MBE	Molecular Beam Epitaxy / Epitaxie par jets moléculaires
MET	Microscopie Electronique en Transmission
MOSS	Multibeam Optical Stress System / Système optique de mesure de contraintes par multi-faisceaux laser
PVD	Physical Vapor Deposition / Dépôt physique en phase vapeur
RF	RadioFréquence
RMS	Root Mean Square / Valeur quadratique moyenne
SDRS	Spectroscopie de Réflectivité Différentielle de Surface
SCCM	Standard Cubic Centimeter per Minute / Centimètres cubes par minutes standard
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy / Spectroscopie de photoémission sous excitation X

Notations

Générales.

A	Energie d'adhésion entre deux couches
$\mathcal{A}$	Coefficent d'absorption d'une couche mince
α_{couche}	Coefficient d'expansion thermique d'une couche mince en général
α_{Ag}	Coefficient d'expansion thermique de l'argent
α_S	Coefficient d'expansion thermique du substrat (silicium)
C_s	Capacité thermique du système substrat-couche
d_{plan}	Distance entre les plans atomiques d'un cristal
Δ et Ψ	Angles ellipsométriques
$\Delta_r G_0$	Enthalphie libre standard de réaction
e	Charge d'un électron
E_S	Module de Young du substrat (silicium)
E_{Ag}	Module de Young de l'argent
ϵ	Constante diélectrique du matériau déposé
ϵ_0 ou ϵ_1	Constante diélectrique du vide
ϵ_2	Constante diélectrique du substrat
ϵ_{Ag}	Emissivité de l'argent
ϵ_{Si}	Emissivité du silicium
$\epsilon_{env.}$	Emissivité moyenne de la chambre à vide
f_t	Force par unité de longueur exercée sur la couche
f_s	Force par unité de longueur exercée à la surface de la couche
f_i	Force par unité de longueur exercée à l'interface couche/substrat
H	Largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction
h_f	Epaisseur de couche (ou film)
h_S	Epaisseur du substrat
h_{SiO_2}	Epaisseur de la couche d'oxyde native à la surface du substrat de silicium
k_b	Constante de Boltzmann
κ	Courbure du système substrat-couche
κ_0	Courbure initiale (sans dépôt) du substrat
λ_{Cu}	K_α du cuivre
$\lambda_{él.}$	Libre parcours moyen des électrons dans l'argent
λ_X	Longueur d'onde des rayons X en DRX
M_S	Module de Young biaxial du substrat
ν_s	Coefficient de Poisson du substrat (silicium)
ω	Pulsation angulaire
P^0	Pression standard
P_{O_2}	Pression partielle en dioxygène
R	Ratio entre la température du substrat $T_{substrat}$ et la température de fusion du matériau déposé T_f
$\mathcal{R}$	Coefficient de réflexion d'une couche mince
R_C	Rayon de courbure
R_Q	Rugosité de surface
r_p	Coefficient de réflexion en polarisation p
r_s	Coefficient de réflexion en polarisation s
$\rho^{él.}$ ou ρ	Résistivité électrique de la couche d'argent
$\sigma^{él.}$	Conductivité électrique de la couche d'argent

σ_{Stefan}	Constante de Stefan
σ	Contraintes mécaniques
$\overline{\sigma}$	Contraintes mécaniques moyennes
$\sigma_{inst.}$	Contraintes mécaniques instantanées développées dans la couche
σ_s	Contraintes mécaniques dues aux effets capillaires en surface des îlots d'argent
σ^*	Contraintes mécaniques en surface de la couche au moment de l'arrêt du dépôt
$\overline{\sigma}_{tot}$	Contraintes mécaniques totales relaxées après dépôt
$\overline{\sigma}_{JG}$	Contraintes mécaniques relaxées après dépôt au niveau des joints de grains
$\overline{\sigma}_{th.}$	Contraintes mécaniques relaxées après dépôt du fait du refroidissement du système substrat-couche
$\sigma_{surf.}$	Contraintes mécaniques relaxées après dépôt au niveau de la surface des grains
σ_T	Contraintes mécaniques en tensions développées par création d'un joint de grains
$T_{substrat}$	Température du substrat
T_s	Température moyenne du système substrat-couche
T_f	Température de fusion du matériau déposé
$\mathcal{T}$	Coefficient de transmission d'une couche mince
T_{P-E}	Température du porte-échantillon
$\tau_{surf.}$	Constante de temps associée à la relaxation de $\overline{\sigma}_{surf.}$
$\tau_{JG.}$	Constante de temps associée à la relaxation de $\overline{\sigma}_{JG.}$
$\tau_{th.}$	Constante de temps associée à la relaxation de $\overline{\sigma}_{th.}$
θ_X	Angle d'incidence des rayons X en DRX
$\rho_{part.}$	Masse volumique d'une particule d'argent

Modèles de croissance de couches.

A^*	Aire critique de nucléation
a_0	Distance d'un saut de diffusion
D	Coefficient de diffusion à la température T
D_0	Coefficient de diffusion à température infinie
D_S^{Ag}	Coefficient de diffusion de surface sur la face (111) de l'argent
D_S^{Ni}	Coefficient de diffusion de surface sur la face (111) du nickel
ΔG	Energie libre totale de formation d'un *nucleus* de rayon r
$\Delta G_{hété.}$	Energie libre totale de formation d'un *nucleus* de rayon r par hétéronucléation
$\Delta G_{homo.}$	Energie libre totale de formation d'un *nucleus* de rayon r par homonucléation
ΔG_V	Enthalpie de formation
E_a	Energie d'adsorption
E_d	Energie de désorption
E_{cin_0}	Energie cinétique d'un atome en sortie de source
E_D	Energie de diffusion
E_{finale}	Energie cinétique d'un atome lors de son contact avec le substrat
E_{perdue}	Energie dissipée par un atome lors de son trajet depuis la source vers le substrat
$E_{pot.}$	Energie potentielle exercée par le substrat sur un atome
$F_{dés.}$	Flux de désorption d'adatomes
Γ_x	Fréquence à laquelle un agrégat de taille x devient un agrégat de taille $x+1$
γ_B	Exposant associé à la loi de diffusion brownienne des îlots à la surface du substrat
γ_{couche}	Energie de surface de la couche
$\gamma_{substrat}$	Energie de surface du substrat
$\gamma_{couche/substrat}$	Energie de surface de l'interface couche-substrat
γ_{JG}	Energie de surface associée à la création d'un joint de grains
i^*	Nombre d'atomes composant un *nucleus* critique (de rayon r^*)
ι_x	Probabilité pour un agrégat de taille x de perdre un adatome
ξ_x	Probabilité pour un agrégat de taille x de gagner un adatome
$\overline{\xi}$	Probabilité moyenne pour les îlots critiques de capturer un adatome
$L_{diff.}$	Distance de diffusion
N	Densité de *nuclei* stables à la surface du substrat
N^*	Densité critique de *nuclei* à la surface du substrat
$\dot{N}$	Taux de nucléation
n_1	Densité d'adatomes
n_s	Nombre total de sites de nucléation
ν_0	Fréquence de vibration d'un adatome à la surface du substrat
n_x	Densité d'agrégats de taille x
Ω	Taux de fixation des atomes sur la surface
$R_{coal.}$	Taille critique d'îlot à partir de laquelle la coalescence est concurrencée par le flux d'atomes
r	Rayon d'un *nucleus*
r^*	Rayon critique de nucléation
t	Taille moyenne des grains d'argent
θ	Angle de contact d'un *nucleus*

Procédés de dépôts.

$\alpha_{pulv.}$ et μ	Constantes adimensionnées dépendantes du ratio entre la masse des ions du plasma et celle des atomes de la cible
C	Constante géométrique associée à la chambre de dépôt
d	Distance cible-substrat
$\Delta\mu$	Différence de potentiel chimique associée à la supersaturation
E_{ion}	Energie des ions mis en jeu dans le procédé de pulvérisation
η	Coefficient relié aux sections efficaces des atomes mis en jeu lors d'une collision
F	Flux d'atomes
G	Facteur de transfert d'énergie lors d'une collision élastique
λ	Libre parcours moyen d'un atome dans la chambre
M	Masse atomique du matériau déposé
M_{Ag}	Masse atomique de l'argent
M_{Mo}	Masse atomique du molybdène
M_{ion}	Masse des ions composant le plasma
M_{cible}	Masse atomique des atomes composant la cible
P	Pression dans la chambre à vide
p	Pression de vapeur saturante du matériau déposé
P_h	Pression hydrostatique agissant sur la cellule d'évaporation
Φ	Supersaturation
T_{gaz}	Température du gaz dans la chambre à vide
T_{source}	Température de la source d'atomes
U_{cible}	Energie de liaison du matériau composant la cible
V_b	Potentiel de polarisation au niveau du substrat
V_f	Potentiel flottant au niveau du substrat
Y	Rendement de pulvérisation

Outils de mesures *operando*.

Contraintes.

$A[i,j]$	Environnement pixelique d'un pixel (i,j) sur l'image de référence f (en CDI)
a	Position d'un pixel, dans la direction x, sur l'image de référence f (en CDI)
b	Position d'un pixel, dans la direction y, sur l'image de référence f (en CDI)
α	Angle entre le motif et la caméra en CDI
$B[i,j]$	Environnement pixelique d'un pixel (i,j) sur l'image déformée g (en CDI)
a'	Position d'un pixel, dans la direction x, sur l'image déformée g (en CDI)
b'	Position d'un pixel, dans la direction y, sur l'image déformée g (en CDI)
d_0	Ecart initial entre deux faisceaux laser du système MOSS
δd	Deviation relative des faisceaux laser du système MOSS après réflexion sur le système courbé
$f_{reg,x}$	fonction linéaire d'ajustement du facteur zoom Z_x
$f_{reg,y}$	fonction linéaire d'ajustement du facteur zoom Z_y
f	Image de référence (en CDI)
g	Image après déformation (en CDI)
G	Distance motif-caméra (en CDI)
γ_M	Grandissement d'un miroir
$h(x,y)$	Fonction paraboloïdique d'ajustement (en CDI)
κ^{CDI}	Courbure calculée par CDI
$\kappa^{calib.}$	Courbure calculée par CDI et calibrée par profilométrie optique
$\kappa^{Prof.}$	Courbure calculée par profilométrie optique
κ_x	Courbure du substrat dans la direction x
κ_y	Courbure du substrat dans la direction y
L	Distance substrat-caméra (pour le MOSS et la CDI)
m	Grossissement de la caméra
$O''P_x$	Distance d'un pixel au centre de l'image de référence f, dans la direction x
$O''P'_x$	Distance d'un pixel au centre de l'image de déformée g, dans la direction x
$O'M_x$	Projection de $O''P_x$ dans le plan du substrat
$O'M'_x$	Projection de $O''P'_x$ dans le plan du substrat
$O''P_y$	Distance d'un pixel au centre de l'image de référence f, dans la direction y
$O''P'_y$	Distance d'un pixel au centre de l'image de déformée g, dans la direction y
$O'M_y$	Projection de $O''P_y$ dans le plan du substrat
$O'M'_y$	Projection de $O''P'_y$ dans le plan du substrat
$\mathrm{R}_{\mathrm{cor.}}$	Matrice de corrélation (en CDI)
$r(i,j)$	Coefficient de corrélation calculé (en CDI)
$\mathbf{u}$	Champ de déplacement (en CDI)
θ_x	Angle de courbure locale du substrat dans la direction x
θ_y	Angle de courbure locale du substrat dans la direction y
Z	Facteur zoom -en général- dû à la déformation du substrat
Z_x	Facteur zoom, dans la direction x, dû à la déformation du substrat
Z_y	Facteur zoom, dans la direction y, dû à la déformation du substrat

Réflectivité.

A_s	Signal SDRS normalisé par l'épaisseur correpondante
α_b	Terme non résonnant correspondant à l'absorption optique d'un matériau massif
$\alpha_{\parallel}$	Polarisabilités des particules d'argent parallèlement au substrat
$\alpha_{\perp}$	Polarisabilités des particules d'argent perpendiculairement au substrat
α_{cor}	Coefficient de correction du signal SDRS
β_{cor}	Coefficient de correction du signal SDRS
β	Susceptibilités de surface dans la direction perpendiculaire au substrat
$\frac{\Delta\mathcal{R}}{\mathcal{R}}$	Réflectivité optique différentielle
F_i	Force d'oscillateur des particules d'argent selon le mode i
Γ_i	Amortissement de la résonance des particules d'argent selon le mode i
γ	Susceptibilités de surface dans la direction parallèle au substrat
H_m	Hauteur moyenne des particules d'argent
I	Intensité lumineuse en général
I_{banc}	Intensité lumineuse des élements optiques (lentilles, polariseur, *etc.*)
I_c	Intensité lumineuse de référence (corrigée par les intensité résiduelles)
I_{pl}	Intensité lumineuse totale du plasma
I_{pl}^d	Intensité lumineuse du plasma directement captée par les lentilles du montage SDRS
I_{pl}^r	Intensité lumineuse du plasma captée par les lentilles du montage SDRS après réflexion au niveau du substrat
I_{res}	Intensité lumineuse résiduelle dans la chambre de dépôt
ω_i	Fréquence de résonance des particules d'argent selon le mode i
$\mathcal{R}_0$	Réflectivité native du substrat
s/p	Polarisation optique perpendiculaire/parallèle au plan d'incidence
θ_0	Angle d'incidence de la lumière en SDRS
V_p	Volume d'une particule d'argent

Résistivité.

E	Champ électrique
F_G	Facteur géométrique de mesure de résistivité *operando*
I_e	Amplitude du courant électrique
i_e	Courant électrique sinusoïdal
J_e	Amplitude de la densité de courant électrique
p_{FS}	Coefficient de réflexion des électrons aux interfaces inférieure et supérieure de la couche, associé au modèle de Fuchs-Sondheimer
$R^{él.}$	Résistance électrique de couche non normalisée
$R_{\square}^{él.}$	Résistance électrique de couche normalisée par la géométrie de mesure
$R_{\square}^{el.,réelle}$	Résistance électrique de couche normalisée et calibrée
R_{MS}	Coefficient de réflexion des électrons au niveau des joints de grains, associé au modèle de Mayadas-Shatzkes
ρ_{FS}	Résistivité de couche selon le modèle de Fuchs-Sondheimer
ρ_{MS}	Résistivité de couche selon le modèle de Mayadas-Shatzkes
ρ_0	Résistivité des grains d'argent
v	Potentiel électrique sinusoïdal
V_X	Amplitude du potentiel électrique au point X

Modèle thermique.

A_{sub}	Surface du substrat
α_{acco}	Coefficient d'accommodation
$E_{cond.}$	Energie de condensation d'un atome à la surface du substrat
$E_{pla.}$	Energie fournie par le plasma au substrat
$E_{repulv.}$	Energie dissipée lors de la repulvérisation de la couche déposée
δ	Constante mathématique associée au modèle thermique
ΔT	Ecart de température dû au refroidissement de la couche en fin de dépôt
$\Delta T_{dép.}$	Augmentation de température due au dépôt par pulvérisation
$\Delta T_{relax.}$	Diminution de température due à l'arrêt du dépôt
$\Delta T_{dép.}^{max}$	Augmentation maximale de température atteinte en fin de dépôt
$\Delta T_{relax.}^{max}$	Diminution maximale de température après l'arrêt du dépôt
$\Delta T_{fin}^{n,a/b}$	Augmentation de température théorique atteinte lors de n cycles de dépôts séquencés a/b.
ΔT^{TC}	Ecart entre les températures mesurées par thermocouple et extraites des contraintes thermiques
$h_{dép.}$	Constante d'épaisseur associée à la dynamique d'échauffement du système lors du dépôt
Λ_0	Conductivité thermique moléculaire du gaz utilisé dans la chambre à vide
$\Phi_{ent.}$	Flux énergétique parvenant au système (substrat-couche) lors d'un dépôt de couche
$\Phi_{ch.}$	Flux énergétique parvenant au système lors d'un dépôt de couche du fait des espèces chargées
$\Phi_{rad.}^{ent.}$	Flux énergétique radiatif entrant sur le système lors d'un dépôt de couche
$\Phi_{sort.}$	Flux énergétique perdu par le système pendant et après un dépôt de couche
$\Phi_{cond.-s}$	Flux énergétique perdu par le système par conduction avec le porte-échantillon
$\Phi_{cond.-g}$	Flux énergétique perdu par le système par échange avec le gaz
$\Phi_{rad.}^{sort.}$	Flux énergétique radiatif perdu par le système pendant et après un dépôt de couche
$\Phi_{rad.}^{1}$	Flux énergétique radiatif perdu par le système pendant et après un dépôt de couche du côté de la face de dépôt
$\Phi_{rad.}^{2}$	Flux énergétique radiatif perdu par le système pendant et après un dépôt de couche du côté de la face arrière (sans dépôt)
$R_{th.}$	Résistance thermique du système substrat-couche
$\tau_{dép.}$	Constante de temps associée à la dynamique d'échauffement du système lors du dépôt
$\tau_{relax.}$	Constante de temps associée à la dynamique de refroidissement du système après dépôt

Avant-propos

Introduction générale

Contexte industriel

Le procédé industriel de fabrication du verre plat par flottage n'offre que peu de marges de manœuvre pour la fonctionnalisation des vitrages, laquelle apporte une nette valeur ajoutée au produit final. La méthode la plus simple et la plus largement employée sur le plan industriel est donc le dépôt de couches minces à la surface du verre, l'exemple historique étant le miroir à l'argent. La fonctionnalité visée conditionne la nature des couches déposées [1, 2]. Elle peut être de nature optique (coloration, opacité contrôlable, miroir, isolation thermique), chimique (autonettoyage du vitrage) ou encore mécanique (protection contre les rayures). Chacune conduit à des produits spécifiques.

Au-delà de l'emploi du double vitrage qui réduit les pertes par conducto-convection, l'isolation thermique des fenêtres des bâtiments a largement été améliorée, depuis trois décennies, par l'emploi de films minces à base d'argent, déposés sur les faces internes du produit (figure 1(a)).

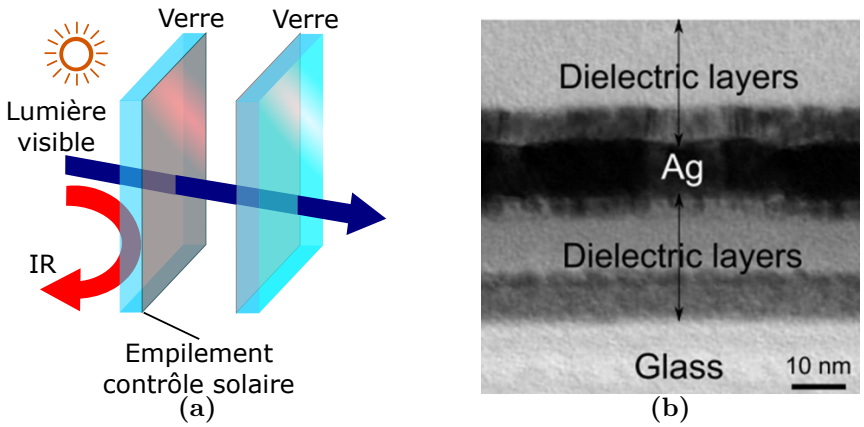


Fig. 0.1 (1(a)) Principe d'un vitrage à contrôle solaire ; (1(b)) image en Microscopie Électronique à Transmission (MET) d'une couche d'argent dans un empilement produit par Saint-Gobain (d'après Saint-Gobain Research Paris.

L'objectif dans ces vitrages dits bas-émissifs ou de contrôle solaire est d'empêcher le rayonnement infrarouge de sortir (en hiver) ou de pénétrer (en été) à l'intérieur du bâtiment. L'idée est d'exploiter les propriétés optiques spécifiques d'un métal, l'argent en l'occurence, en terme de réflexion infrarouge. Cependant un compromis en épaisseur doit être respecté pour que ce film métallique soit suffisamment mince afin d'être transparent dans le visible (400-800 nm) comme le verre, mais suffisamment épais pour être le plus réfléchissant possible dans l'infrarouge, tel que le montre la figure (0.2).

Cette épaisseur critique est de l'ordre de 10-15 nm. Du fait de son caractère de métal noble, l'argent interagit peu sur le plan chimique et mouille difficilement les matériaux diélectriques comme le verre. Sa tendance thermodynamique est donc de croître de façon tri-dimensionnelle, *i.e.* sous forme de nanoparticules dont les résonances plasmon conduisent à une coloration délétère pour un vitrage. La morphologie de couche mince, à la base des propriétés optiques recherchées, est donc obtenue hors-équilibre. Pour palier à cet inconvénient et stabiliser le film actif lors de traitements thermiques (trempe ou bombage) ou sur la durée de vie du produit, l'argent est encapsulé dans des empilements relativement complexes pouvant comporter une dizaine de couches de diélectriques (oxydes/nitrures) et de métaux. Leurs fonctions sont variées (barrière anti-diffusion, sous-couche de cristallisation, couche tampon *etc.*) et elles contribuent aux propriétés optiques

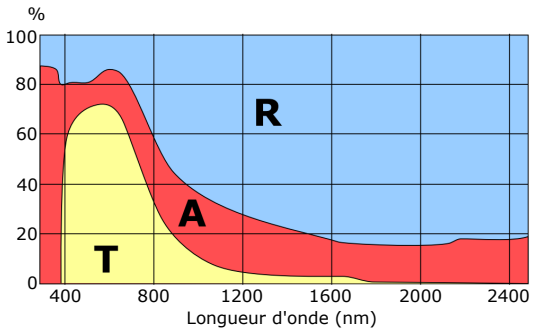


Fig. 0.2 Mesure des propriétés optique en absorption ($\mathcal{A}$), réflexion ($\mathcal{R}$) et transmission ($\mathcal{T}$) d'un empilement Saint-Gobain Thomocontrol R contenant une couche d'argent.

finales (couleur, transparence notamment).

Le procédé industriel employé par les verriers pour réaliser ces empilements de couches est la pulvérisation cathodique magnétron sous vide. Les raisons essentielles sont sa versatilité en termes de matériaux (oxydes, nitrures, métaux), les vitesses de croissance qui permettent de répondre à la problématique de production en grande quantité ainsi que l'uniformité des dépôts sur des panneaux de verre de grandes dimensions. D'après la relation de Hagen-Rubens [3], le coefficient de réflexion de l'argent $\mathcal{R}$ est lié à sa conductivité $\sigma^{él.}$

$$\mathcal{R} \cong 1 - 2\sqrt{\frac{2\epsilon_0\omega}{\sigma^{él.}}} \tag{0.0.1}$$

où ϵ_0 est la permitivité diélectrique du vide et ω la pulsation angulaire. Les performances maximales pouvant être atteintes par l'argent en terme de réflectivité sont ainsi celles du matériau massif, pour lequel la conductivité est de $6.25 \cdot 10^7\ \Omega^{-1}\mathrm{m}^{-1}$ [4]. L'amélioration des produits bas-émissifs ou de contrôle solaire passe donc par l'optimisation des couches polycristallines d'argent en terme de conductivité électrique ; à épaisseur donnée, cette dernière est conditionnée par la microstructure du film, en particulier la densité de joints de grains, sa cristallinité et la qualité des interfaces. Tout ceci est bien évidemment régi par le procédé de croissance lui-même et les traitements thermiques.

Problématique et démarche.

Pour améliorer la conductivité d'un film mince d'argent, il est ainsi primordial de comprendre le lien entre le procédé de pulvérisation cathodique, les mécanismes de croissance et la microstructure finale. A l'inverse de l'évaporation, la pulvérisation possède de nombreux paramètres ajustables tels que le mode d'alimentation, la puissance, la distance cathode-substrat, la pression et la composition du gaz de travail ; ceux-ci permettent de moduler la microstructure du film donc ses différentes propriétés d'usage [5, 6]. Au-delà du procédé, l'empilement lui-même, et plus particulièrement la sous couche de croissance, conditionnent largement la qualité structurale du film d'argent [7].

Pour appréhender cette problématique, une des approches les plus usitées est d'étudier un instantané de l'état de la couche à un moment donné du processus de croissance. De nombreuses techniques telles que les microscopies électroniques (MEB, MET) ou à champ proche (AFM) ou la diffraction de rayon X (DRX) peuvent être croisées pour caractériser la microstructure du film et sa cristallinité. Néanmoins, ces outils, dits *ex situ*, ne permettent pas d'étudier le dépôt tout au long de sa progression. Pour y remédier, d'autres techniques dites *in situ* et *operando*[1] telles

1. C'est-à-dire *in situ* et en temps réel.

que l'ellipsométrie [8], la réflectivité optique différentielle [9], la résistivité électrique [10] et les contraintes mécaniques [11] peuvent être mises en oeuvre pendant le dépôt par pulvérisation. Elles sont d'autant plus intéressantes dans le cas de l'argent que ce matériau peut être instable sous forme de couche mince à l'air ambiant [12].

Dans ce cadre, le but de cette thèse est donc faire un lien entre les paramètres de dépôt de la pulvérisation cathodique magnétron, les mécanismes de croissance et la microstructure de la couche d'argent. Pour ce faire, trois méthodes de caractérisation *operando* (contraintes mécaniques, réflectivité optique différentielle et résistivité électrique) ont été, non seulement utilisées lors de ce travail, mais également adaptées et développées sur la bâti de croissance du laboratoire. Leur complémentarité nous a permis de suivre les différentes étapes de croissance du film : nucléation, croissance, coalescence, percolation, formation de film continu puis uniforme et enfin sa relaxation post-dépôt. Cette étude a été menée essentiellement sur un substrat de silicium oxydé mais également modifié par une sous-couche de ZnO, le tout en fonction de la puissance, la pression de dépôt et la composition du gaz. Des comparaisons ont été faites avec des dépôts par évaporation thermique ainsi qu'avec des mesures complémentaires *ex situ*.

Plan du manuscrit

Ce manuscrit se découpe en six chapitres.

Le premier chapitre fait une revue des connaissances sur les différentes thématiques abordées dans le reste du manuscrit : modèles thermodynamiques et cinétiques de croissance de couches minces, procédés de pulvérisation cathodique magnétron et d'évaporation thermique et enfin, études de l'argent sous forme de couches minces.

Le second chapitre introduit l'ensemble des méthodes expérimentales utilisées lors de ces travaux. Il fait ainsi état des techniques de croissance de couches minces, des outils d'analyses *ex situ*, *in situ* et *operando* mais également des outils de modélisation.

Les mesures *operando* (contraintes mécaniques, réflectivité optique différentielle, résistivité électrique et, en complément, température), faisant la spécificité de ce travail puisqu'elles sont rarement croisées sur le même système, sont introduites dans le chapitre 3. Outre leurs principes, leurs apports et intérêts respectifs quant à la problématique de croissance sont décrits. L'accent est mis sur les développements instrumentaux et d'analyse réalisés lors de ce travail de thèse. Peuvent être tout particulièrement cités dès à présent les mises au point d' : (a) une mesure très sensible de contraintes par corrélation d'images, (b) d'un montage de réflectivité optique à acquisition rapide et d'un algorithme de suppression du signal du plasma, (c) d'une mesure de résistivité fiable et reproductible.

En s'appuyant sur les techniques présentées précédemment, le chapitre 4 traite de la problématique de le croissance des couches minces d'argent sur une couche d'oxyde de silicium. La comparaison entre pulvérisation cathodique magnétron et évaporation thermique est systématiquement faite. Il y est question essentiellement de l'impact du procédé de dépôt sur les étapes de croissance.

La chapitre 5 fait suite directement au précédent, puisqu'il se concentre sur la problématique d'instabilité et de relaxation des contraintes dans les couches d'argent après leur dépôt. A l'aide d'ajustements mathématiques et d'un modèle thermique, trois mécanismes de relaxation à trois échelles de temps différentes sont mis en lumière.

Le sixième et dernier chapitre s'inscrit davantage dans la thématique industrielle. Il y est en effet question de la croissance de l'argent sur une sous-couche d'oxyde de zinc, telle qu'employée dans les empilements verriers.

Chapitre 1
Etat de l'art.

Sommaire du chapitre

1.1 Mécanismes et modèles de croissance des couches minces. 3
1.1.1 Couches minces : définition, histoire et applications. 3
1.1.2 Modèle thermodynamique de croissance. 4
1.1.3 Modèle cinétique de croissance. 7
1.1.4 Modèle empirique de croissance d'une couche polycristalline. 14
1.2 Dépôt de couches minces par PVD. 16
1.2.1 Le procédé d'évaporation. 17
1.2.2 Le procédé de pulvérisation cathodique magnétron. 19
1.2.3 Différences entre l'évaporation et la pulvérisation cathodique magnétron. 26
1.3 L'argent, un matériau d'intérêt. 29
1.3.1 Historique et application. 29
1.3.2 Argent, énergie de surface et mode de croissance thermodynamique. . . . 29
1.3.3 Mécanismes de croissance cinétique de l'argent. 32
1.3.4 Instabilité de l'argent. 36
1.4 Démarche de travail. 38
1.5 Conclusion du chapitre. 39

1.1 Mécanismes et modèles de croissance des couches minces.

Pour diverses raisons qui seront développées plus loin, nombreux sont les matériaux qui sont employés sous la forme de couches minces. A l'origine utilisées empiriquement, leurs applications se sont développées à mesure que leur compréhension évoluait. Des modèles ont ainsi été développés afin de décrire leur croissance, à partir de paramètres relatifs au substrat et à la méthode de dépôt. D'abord thermodynamiques -et ainsi ne prenant pas en compte les phénomènes transitoires-, ces modèles ont été étendus au domaine de la cinétique. Les phénomènes hors équilibres étaient ainsi pris en compte afin de décrire plus fidèlement le procédé de dépôt.

Ce chapitre se consacre dans un premier temps à un bref historique des couches minces et de leurs applications. Dans un second temps, les modèles thermodynamique et cinétique, permettant une description simple de la croissance de couches, seront décrits afin d'éclairer sur les paramètres clés de la croissance. Pour terminer, cette dernière sera décrite avec un regard empirique, à la lumière de la littérature actuelle.

Dans l'ensemble, l'objectif de cette partie est d'apporter des clés de compréhension générales pour aborder la problématique de la croissance des couches d'argent.

1.1.1 Couches minces : définition, histoire et applications.

Par définition, une couche mince est un matériau dont l'une des dimensions, à savoir l'épaisseur, est très petite devant les deux autres. De par ce confinement dans une direction, celle-ci est ainsi considérée comme un matériau à deux dimensions.

Si l'avènement de leur étude aux échelles micro et nanométriques est récent, les premières traces de couches minces connues à ce jour datent de plusieurs millénaires [13]. Les égyptiens employaient déjà il y a 5'000 ans de l'or sous la forme de couche mince à des fins décoratives et optiques. Extrait depuis des mineraies, l'or était d'abord récupéré chimiquement puis aminci mécaniquement pour obtenir des feuilles de moins de 300 nm d'épaisseur. Des fouilles archéologiques ont permis d'en retrouver des traces dans certaines pyramides [14]. Les techniques de dépôt ont par la suite évolué jusqu'à l'avènement de l'électricité. C'est alors que les voies électrochimiques, solgel et sous vide ont vu le jour au cours des 17ème, 18ème et 19ème siècles, jusqu'à l'arrivée du monde technologique tel qu'on le connaît actuellement.

Comme évoqué précédemment, les premières couches minces utilisées étaient métalliques : or, argent et cuivre [13]. Grâce à la diversification des techniques de dépôt, ce sont ensuite les semiconducteurs et les diélectriques qui ont pu être synthétisés à cette échelle [15], jusqu'à déposer une multitude de matériaux hybrides [16, 17, 18]. Les couches minces sont ainsi utilisées aujourd'hui dans d'innombrables domaines tels que l'électronique, les revêtements protecteurs à hautes températures et fortes contraintes mécaniques ou encore dans les capteurs comme les piezoélectriques [19], pour ne citer que ces applications.

Les couches minces présentent d'importants avantages [13, 20]. D'abord, elles permettent de par leurs faibles dimensions d'obtenir certaines propriétés équivalentes au matériau massif, à moindre coût. De plus, elles permettent de miniaturiser des systèmes pour des applications de santé notamment, comme des capteurs sous-cutanés. Elles donnent aussi la possibilité de faire de grandes économies de poids, essentielles pour l'aviation par exemple. La diversité des matériaux déposés et les dimensions accessibles offrent une multitude de possibilités pour obtenir des systèmes complexes. Par exemple, l'utilisation de textures, de défauts ou de transitions de phases permet d'élaborer de nouveaux matériaux, non présents dans la nature. Il est impossible de terminer sans évoquer de nouveau leur emploi massif dans l'industrie microélectronique, qui a donné naissance à une nouvelle ère technologique.

Les parties suivantes seront consacrées à la description de modèles théoriques et empiriques développés pour mieux comprendre leur croissance.

1.1.2 Modèle thermodynamique de croissance.

Une couche mince solide peut être polycristalline (c'est-à-dire composée d'une multitude de cristallites) ou amorphe. Dans le premier cas, la matière est ordonnée à longue distance (on parle d'orientations cristallines) tandis que dans le second cas, elle est ordonnée à courte distance.

Ces couches sont majoritairement obtenues par changement de phase [liquide $\mapsto$ solide] ou [gaz $\mapsto$ solide] [15]. La compréhension de leur microstructure requiert donc d'étudier ce changement de phase. En métallurgie par exemple, ces transformations de phase sont décrites par la théorie classique de la nucléation [21]. Cette théorie consiste à comparer l'énergie de Gibbs des différentes phases pour en déterminer leurs stabilités respectives. Lorsque l'énergie de Gibbs d'une phase devient plus faible que celle de la phase existante initialement, des *nuclei* se forment et grossissent. Il est possible d'adapter cette théorie à deux dimensions au cas des gaz d'atomes formant des *nuclei* solides à la surface d'un substrat. Ces *nuclei* jouent en effet un rôle primordial sur la microstructure finale de la couche. Une meilleure détermination de leurs caractéristiques (telles que leur taille critique et leur densité) est donc la clé de la compréhension de la microstructure finale.

1.1.2.1 Théorie classique de nucléation

Selon la théorie classique de nucléation, le taux de nucléation est défini par des barrières énergétiques [15]. Ces barrières énergétiques sont fonctions de la nature du matériau nucléant et du substrat, et peuvent conduire à deux types de nucléation : l'homonucléation et l'hétéronucléation. La première correspond à la nucléation d'un matériau dans un même milieu. L'angle de contact θ, tel qu'il est défini dans la figure (1.1), est alors de π radians. L'hétéronucléation correspond quant à elle à la nucléation d'un matériau sur un autre. Par définition, la mouillabilité n'y est pas idéale, si bien que l'angle de contact θ est compris entre 0 et π radians. Ainsi lorsqu'un *nucleus* de rayon r se forme (en homo ou en hétéronucléation), deux types d'énergies de formation sont mises en jeu : l'enthalpie de formation du matériau massif, notée ΔG_V et les énergies de surface notées γ.

Remarque. Les termes "agrégats d'atomes", "*nuclei*" et "îlots" sont utilisés dans la suite de manière équivalente.

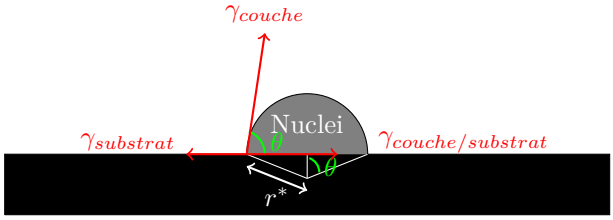


Fig. 1.1 Energie de surface et taille critique de *nucleus*.

L'énergie libre totale de formation d'un *nucleus* de rayon r s'écrit ainsi :

$$\Delta G = a_3 r^3 \Delta G_V + a_1 r^2 \gamma_{couche} + a_2 r^2 \gamma_{couche/substrat} - a_2 r^2 \gamma_{substrat}. \tag{1.1.1}$$

$a_1 r^2$, $a_2 r^2$ et $a_3 r^3$ sont respectivement l'aire surfacique du *nucleus*, l'aire de l'interface couche/substrat et le volume du *nucleus*. γ_{couche}, $\gamma_{couche/substrat}$ et $\gamma_{substrat}$ sont les énergies associées à chaque

interface. La figure (1.2) montre schématiquement l'évolution de cette énergie ΔG selon le rayon r du *nucleus*. Elle tend à augmenter du fait de sa surface et diminuer du fait de son volume. Par conséquent, le *nucleus* est stable au delà d'un rayon critique r^*, appelé taille ou rayon critique de nucléation.

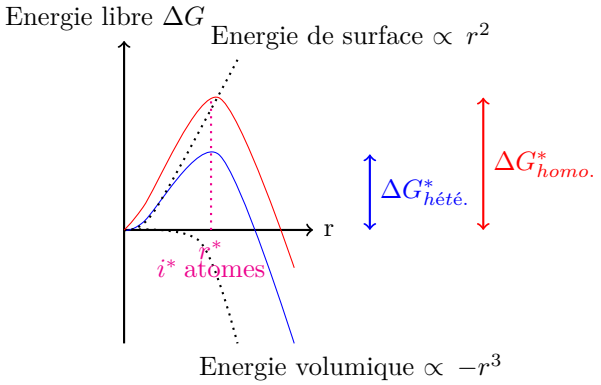


Fig. 1.2 Evolution de l'énergie libre ΔG des *nuclei*, des contributions surfacique et volumique associées, en fonction de leur rayon r, dans les cas de l'homo et de l'hétéronucléation. r^* correspond au rayon critique de nucléation d'un *nucleus* stable possédant i^* atomes.

Les conditions d'équilibre du *nucleus* conduisent à la relation de Young-Dupré :

$$\gamma_{couche/substrat} + \gamma_{couche} \cos\theta = \gamma_{substrat}. \tag{1.1.2}$$

A l'aide de cette relation de Young-Dupré (1.1.2) et de l'expression (1.1.1), l'énergie associée à la création d'un *nucleus*, notée $\Delta G_{hété.}$, s'exprime comme :

$$\begin{aligned} &\Delta G_{hété.} = \left(\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma_{couche}\right) S(\theta), \\ &\text{où} \quad \Delta G_V < 0, \\ &\text{et} \quad S(\theta) = \frac{(2+\cos(\theta))(1-\cos(\theta))^2}{4}. \end{aligned} \tag{1.1.3}$$

A partir de la condition de stabilité énergétique $\frac{\partial \Delta G_{hété.}}{\partial r} = 0$, la taille critique de nucléation r^* s'écrit :

$$r^* = -\frac{2\gamma_{couche}}{\Delta G_V}, \tag{1.1.4}$$

Il est important de noter que cette taille critique de nucléation ne dépend intrinsèquement que du matériau déposé. L'influence du substrat s'exprime quant à elle à travers de l'énergie critique d'hétéronucléation, qui s'écrit :

$$\Delta G^*_{hété.} = \frac{16\pi\gamma^3_{couche}}{3\Delta G_V^2} S(\theta). \tag{1.1.5}$$

Dans le cas de l'homonucléation, $\theta = \pi$ et $S(\theta) = 1$. En dehors de ce cas, $S(\theta) < 1$. Ainsi dans le cas de l'hétéronucléation, la présence d'un substrat de nature différente permet, à travers $S(\theta)$, d'abaisser la barrière énergétique (en comparaison avec l'homonucléation) et d'augmenter le taux de nucléation. La croissance de la couche est donc énergétiquement plus favorable sous forme d'hétéronucléation.

Le terme $\Delta G^*_{hété.}$ dépend ainsi du matériau déposé à travers γ_{couche} et ΔG_V, tandis qu'il dépend du substrat à travers θ. Il définit la barrière énergétique à franchir pour le changement de phase ou, en d'autres termes, les forces motrices thermodynamiques de nucléation et de croissance de couche. Il permet de déduire la concentration critique de *nuclei* stables, notée N^* [en $nuclei{\cdot}\mathrm{cm}^{-2}$], comme :

$$N^* = n_s \exp\left(-\frac{\Delta G^*_{hété.}}{k_b T_{substrat}}\right) \tag{1.1.6}$$

où n_s est le nombre total de sites de nucléation. k_b est la constante de Boltzmann tandis que $T_{substrat}$ est la température du substrat. La taux de nucléation $\dot{N}$ [en $nuclei{\cdot}\mathrm{cm}^{-2} \cdot \mathrm{s}^{-1}$] s'exprime finalement en fonction du taux de fixation d'atomes Ω [en $\mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{s}$] et de l'aire critique A^* [1], tel que :

$$\dot{N} = N^* A^* \Omega \tag{1.1.7}$$

Ajoutons enfin que la présence de défauts influence directement l'énergie de nucléation $\Delta G^*_{hété.}$ mais aussi la densité de sites disponibles n_s. L'abaissement de la barrière énergétique entraîne une fixation des *nuclei* préférentiellement au niveau des défauts. Ces derniers contrôlent finalement la densité de nucléation.

> Dans une gamme donnée de température, il est finalement possible d'exprimer le taux de nucléation en fonction des constantes thermodynamiques du système, à savoir les énergies de surface. Cela permet de prévoir le comportement de la couche lors de la phase de nucléation. Il est également possible d'y incorporer des effets de flux d'atomes et de diffusion [15]. Cependant, ces modèles ne traitent pas de l'effet individuel des adatomes et de l'effet d'instabilité des agrégats. Ils ne s'appuient que sur des considérations microscopiques pouvant présenter des limites à l'échelle d'agrégats de quelques atomes. Ces effets seront discutés dans la partie (4.1.2), à travers la théorie cinétique de nucléation.

1.1.2.2 Critère de Bauer

Comme nous l'avons vu précédemment, le mouillabilité d'une couche mince sur un substrat dépend des énergies de surface des matériaux et des interfaces, à travers l'équation de Young-Dupré (1.1.2). A partir de la valeur de l'angle de contact θ, cette équation donne un moyen simple de distinguer les différents modes de mouillabilité et de croissance d'une couche mince [15].

Pour des *nuclei* partiellement mouillants à la surface du substrat, $0 < \theta \leq \pi$ et $0 \leq \cos\theta < 1$, si bien que d'après l'équation (1.1.2) :

$$\gamma_{couche/substrat} + \gamma_{couche} > \gamma_{substrat} \tag{1.1.8}$$

Cette équation suggère, à condition que $\gamma_{couche/substrat}$ soit faible, que ces dépôts soient partiellement mouillants lorsque l'énergie de surface du matériau γ_{couche} excède celle du substrat $\gamma_{substrat}$. Ceci est par exemple le cas des métaux sur les semi-conducteurs ou les diélectriques (oxydes, nitures). Cette croissance est dite de type Völmer-Weber (ou 3D).

Lorsqu'au contraire, les *nuclei* mouillent le substrat, alors $\theta \approx 0$ et $\cos\theta \approx 1$. Ainsi :

$$\gamma_{couche/substrat} + \gamma_{couche} \leq \gamma_{substrat} \tag{1.1.9}$$

Puisque $\gamma_{couche/substrat}$ est généralement faible, ce cas intervient lorsque des matériaux ont des énergies de surfaces très proches, tels que des dépôts de métal sur métal ou semi-conducteur sur semi-conducteur. On dit que cette croissance est de type Frank-van der Merwe (2D).

Pour terminer, un troisième mode croissance est défini sous le nom Stranski-Krastanov. Selon ce mode, quelques monocouches se forment initialement sur le substrat, suivies par la suite d'îlots.

1. L'aire critique A^* représente la surface d'un site de nucléation d'un adatome.

Ce mode met initialement en jeu des considérations énergétiques similaires à celles du mode Frank-van der Merwe (équation 1.1.9). Toutefois après la formation de quelques monocouches, des effets de distorsion élastique au niveau de la couche entraînent un basculement de régime, causant la formation d'îlots 3D.

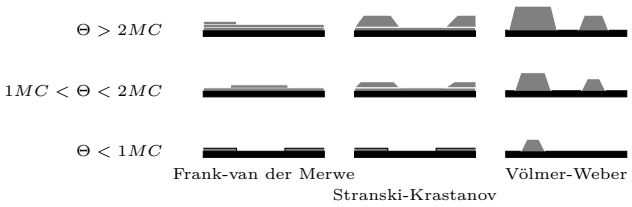


Fig. 1.3 Représentation schématique des différents modes de croissance selon le critère de Bauer (d'après [22]). "MC" signifie monocouche.

Les équations (1.1.8-1.1.9) constituent le critère de Bauer [22]. Il permet d'évaluer les tendances sur les modes de croissance (représentés en figure 1.3) auxquels on peut s'attendre à partir des énergies de surfaces du matériau déposé et du susbtrat. Ce critère fait néanmoins appel à des considérations pûrement thermodynamiques. Il ne prend en aucun cas compte de la voie de dépôt et sera ainsi limité quant à la compréhension des mécanismes de croissance.

1.1.3 Modèle cinétique de croissance.

Comme évoqué précédemment, la croissance de couches peut être décrite en première approximation par des critères thermodynamiques impliquant les énergies de surface. Néanmoins, cette théorie s'appuie sur des considérations macroscopiques à l'équilibre et semble limitée pour décrire des phénomènes hors équilibre à l'échelle atomique. D'après Michely *et al.* [21], la taille critique de nucléation serait en réalité inversement proportionnelle au déséquilibre -ou supersaturation, *c.f.* partie (1.1.3.1)-. Les tailles critiques de nucléation attendues dans le cas des couches minces seraient donc très faibles, si bien que les considérations thermodynamiques seraient caduques. L'étude de la nucléation hors-équilibre requiert donc une théorie atomistique faisant appel à d'autres paramètres. La "théorie classique de nucléation", développée en partie par John Venables [23], tente de répondre à ces critères. Telle que la figure (1.4) l'indique, elle prend en compte les phénomènes dynamiques se déroulant lors du dépôt [21, 15] :

- le flux d'atomes,
- l'adsorption des atomes (devenant des adatomes),
- la diffusion des adatomes à la surface,
- la désorption des adatomes,
- l'agrégation des adatomes par les *nuclei*.

Le flux d'atomes F est alors conditionné par le procédé de dépôt. Il définit, *modulo* le taux d'adorption et de désorption, la quantité d'atomes parvenant au substrat par unité de surface et par seconde. Le taux de nucléation, noté $\dot{N}$, est contrôlé par la diffusion des adatomes à la surface, leur nombre, la taille des *nuclei* existant et le taux d'agrégation des adatomes. Selon leurs importances relatives, ces phénomènes vont impacter la croissance hors équilibre de la couche. Ils seront abordés dans la suite à partir des travaux proposés par Venables [2] [23, 24].

2. Ces travaux sont basés sur la croissance par évaporation. Ils considèrent des atomes thermalisés et de faibles flux incidents.

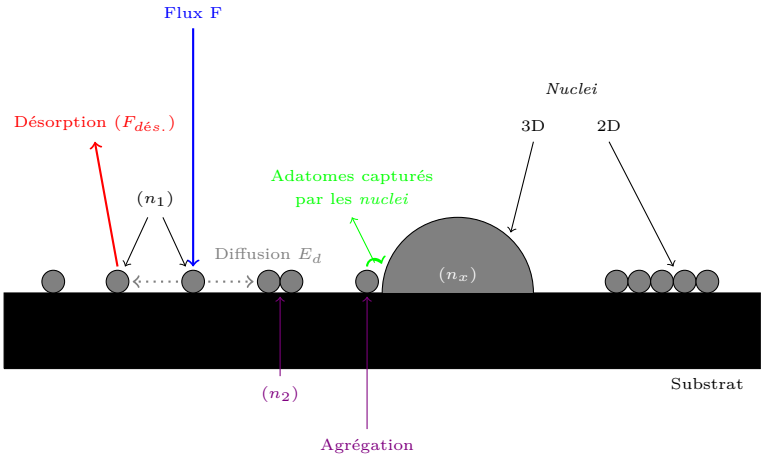


Fig. 1.4 Représentation des différents phénomènes de surface lors de la croissance d'une couche, pris en compte dans le modèle cinétique de croissance.

1.1.3.1 Flux d'atomes, adsorption et désorption.

La formation d'une couche débute par l'arrivée d'un flux d'atomes F [en atomes $\cdot\, \mathrm{cm}^{-2} \cdot \mathrm{s}^{-1}$] à la surface du substrat (figure 1.4). Lors du dépôt par évaporation d'un matériau -cas modèle ici-, F est défini à partir de la pression de vapeur saturante p, de la masse atomique du matériau déposé M, de la température de la source T_{source} et enfin de la constante de Boltzmann k_b. La géométrie de la chambre de dépôt est prise en compte à travers un paramètre C. Finalement, F s'exprime :

$$F = C\frac{p}{\sqrt{2\pi M k_b T_{source}}}, \tag{1.1.10}$$

Puisque le substrat se trouve lors du dépôt à une température plus basse que celle de la source (très souvent la température ambiante), les atomes incidents rencontrent une surface favorable énergétiquement à leur condensation. Autrement dit, la différence entre la pression d'atomes au niveau de la source $p(T_{source})$ et la pression de vapeur saturante au niveau du substrat $p(T_{substrat})$ est la force motrice de l'adsorption des atomes évaporés. Energétiquement, exprimer cette force motrice revient à exprimer la différence de potentiel chimique $\Delta\mu$:

$$\Delta\mu = \Phi k_b T, \tag{1.1.11}$$

où

$$\Phi = \ln\left(\frac{p(T_{source})}{p(T_{substrat})}\right)$$

est une grandeur appelée supersaturation qui réprésente le déséquilibre du dépôt. Ainsi, plus le flux F est grand, plus Φ et le déséquilibre sont élevés. Markov et Kaischew [25] proposent d'inclure cette supersaturation Φ dans les équations (1.1.8) et (1.1.9) du critère de Bauer, tel que :

$$\gamma_{couche/substrat} + \gamma_{couche} - \frac{\Delta\mu}{K} > \gamma_{substrat}, \tag{1.1.12}$$

et

$$\gamma_{couche/substrat} + \gamma_{couche} - \frac{\Delta\mu}{K} \leq \gamma_{substrat}, \tag{1.1.13}$$

où K est une constante. Ces nouvelles équations (1.1.12) et (1.1.13) définissent un nouveau critère de Bauer et montrent finalement que la supersaturation a tendance à favoriser une croissance 2D,

ce qui n'est pour autant pas le cas de l'argent. La supersaturation étant difficile à évaluer, nous nous appuierons par la suite sur le critère de Bauer défini par les équations (1.1.8-1.1.9).

Lors des dépôts, les atomes gazeux possèdent une énergie cinétique en sortie de source E_{cin_0} qui leur est propre. De par l'attraction du substrat, les atomes ont la possibilité de gagner en plus de l'énergie potentielle $E_{pot.}$ (entre 0.2 eV et 5.0 eV). Ils perdent également une partie de l'énergie cinétique initiale E_{perdue} à travers les divers chocs subis lors de leur trajet dans la chambre. Au moment de son arrivée à la surface du substrat, un atome possède donc une énergie :

$$E_{finale} = E_{cin_0} + E_{pot.} - E_{perdue} \tag{1.1.14}$$

Selon son énergie finale, un atome peut alors se fixer au substrat de trois manières (figure 1.5) avec une probabilité de fixation [3] donnée : (a) par physisorption, grâce à des interactions de Van der Waals dont l'énergie est inférieure à 1.0 eV (on parle alors d'adatome, lequel peut autodiffuser à la surface) ; (b) par chemisorption, grâce à des liaisons ioniques, covalentes ou métalliques dont l'énergie est supérieure à 1.0 eV (l'atome est incorporé à la structure) ; (c) par implantation, lorsque l'énergie cinétique finale est supérieure à plusieurs centaines d'électronvolts.

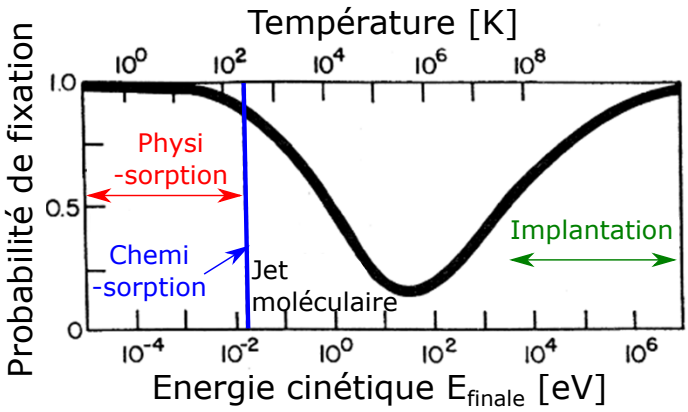


Fig. 1.5 Probabilité de fixation sur le substrat d'un atome incident en fonction de son énergie cinétique. Les régimes associés y sont indiqués (d'après [15]).

Selon son énergie à la surface du substrat, un adatome peut se désorber. Ce phénomène, concurrentiel de l'adsorption, est souvent négligé pour des raisons de barrières énergétiques supérieures [26]. Il dépend de la température du substrat, de l'énergie de désorption E_d mais également de la densité d'adatomes n_1 et de leur fréquence de vibration à la surface du substrat ν_0 (de l'ordre de 10^{-13} s^{-1}). Le taux de désorption se note alors :

$$F_{dés.} = n_1 \nu_0 \exp\left(\frac{-E_d}{k_b T_{substrat}}\right). \tag{1.1.15}$$

La désorption sera négligée tout au long de cette étude pour les raisons de barrières énergétiques avancées précédemment [26], mais également pour simplifier la problématique.

En résumé, la croissance de couche est fortement conditionnée par les atomes incidents. D'une part, un grand flux F joue sur la supersaturation, ayant elle-même une influence sur la stabilité finale de la couche. Egalement, l'énergie cinétique des atomes incidents a une influence sur la nature de l'adsorption des atomes ainsi que sur leur probabilité de fixation. Elle peut aussi jouer un rôle sur les atomes déjà présents à la surface du substrat.

3. Pourcentage de chance pour que l'atome incident se fixe dans un état donné.

1.1.3.2 La diffusion.

Lorsque les atomes sont adsorbés à la surface du substrat, ceux-ci ont la possibilité de diffuser grâce à leur énergie thermique. Cette diffusion -ou autodiffusion- est caractérisée par un coefficient de diffusion noté D_S [en $\mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{s}^{-1}$], dépendant de trois paramètres à travers une loi d'Arrhenius : (a) le coefficient de diffusion D_0 [4] à température infinie ; (b) l'énergie d'activation E_D, nécessaire pour passer la barrière énergétique au niveau de la position d'équilibre ; (c) la température du substrat $T_{substrat}$. D s'exprime ainsi :

$$D_S = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{k_b T_{substrat}}\right). \tag{1.1.16}$$

L'équation (1.1.16) décrit statistiquement le passage de la barrière énergétique E_D permettant le mouvement d'un adatome d'un site d'adsorption vers un autre (figure 1.6). Lorsque la probabilité d'un saut s'approche de 1, *i.e.* lorsque E_D est faible et/ou la température du substrat est élevée, alors l'autodiffusion est fortement favorisée.

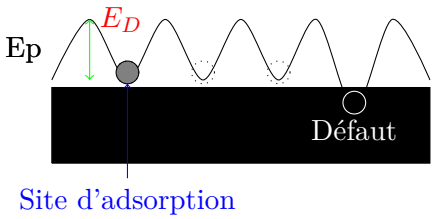


Fig. 1.6 Diffusion d'adatome et barrières énergétiques.

L'expression (1.1.16) permet également de définir une distance moyenne de diffusion :

$$\sqrt{\langle (L_{diff.}(t) - L_{diff.}(0))^2 \rangle} = \sqrt{\nu_0 a_0^2 t} = 2\sqrt{D_S t}, \tag{1.1.17}$$

dépendant du temps en $\sqrt{t}$ [21]. La trajectoire suit statistiquement un mouvement brownien dans le cas d'une surface sans défauts. Bien évidemment, la présence de ces derniers (marches, coins, agrégats, adatomes, *etc.*) affecte la diffusion en favorisant la fixation (ou nucléation) de ces adatomes sur des sites favorables énergétiquement (figure 1.6). Cette diffusion peut aussi être impactée par l'énergie cinétique des espèces incidentes à deux niveaux. Si une partie de la quantité de mouvement est conservée par un atome après adsorption, il peut aisément passer la barrière énergétique et diffuser [21]. Aussi, les atomes incidents peuvent transmettre directement leur quantité de mouvement aux atomes ou agrégats déjà présents à la surface. Cela favorise alors le mouvement de ces derniers par diffusion. Ces phénomènes peuvent notamment entraîner une redistribution des tailles des agrégats [27, 28]. Dans les deux cas, on parle de diffusion induite.

Le tableau (1.1) donne ici des exemples d'énergies de diffusion E_D et de fréquence de vibration pour des couples [matériau déposé/substrat] donnés.

La diffusion est donc un paramètre clé de la croissance de couches, qu'il sera nécessaire de considérer dans la suite. Favorisée ou non par un changement de substrat et de température, mais également intrinsèquement par les conditions de dépôt (flux, moment cinétique), elle joue un rôle majeur sur la microstructure selon une dépendance en $\sqrt{t}$. Elle permet, le cas échéant, un retour à l'équilibre après un dépôt hors équilibre. Telle qu'elle est décrite ici, la diffusion est moyenne et ne traduit qu'un comportement diffusif global. Il faut en effet garder à l'esprit que cette diffusion dépend de la taille des objets considérés (adatomes ou agrégats).

4. $D_0 = 1/(2d_D)a_0^2\nu_0$ où ν_0 est la fréquence de vibration des adatomes et a_0 la distance de saut d'un adatome. d_D est la dimension de la diffusion, *i.e.* 1 en 1D, 2 en 2D et 3 en 3D.

	[Matériau déposé/substrat]			
	[Pt/Pt(111)] [29]	[Si/Si(001)] [30]	[Pd/Cu(001)] [31]	[Ag/MgO(001)] [32]
ν_0 (Hz)	10^{13}	$10^{12.6\pm1.3}$	$10^{12.4\pm0.4}$	/
E_D (eV)	0.26	0.94 ± 0.09	0.88 ± 0.03	0.05

Table 1.1 Energie de diffusion et fréquence de vibration pour différents systèmes [matériau déposé/substrat].

1.1.3.3 L'agrégation des adatomes et la théorie atomistique de nucléation.

L'objectif est ici de comprendre les phénomènes d'agrégation se déroulant à la surface du substrat. Ces phénomènes peuvent par exemple intervenir au cours de la diffusion d'un adatome à la surface. Selon le formalisme de Venables [21, 23] permettant de rendre compte de l'impact de la supersaturation, cette question est abordée à l'aide d'une théorie atomistique. Celle-ci a pour but de décrire les interactions entre adatomes et *nuclei* à la surface du substrat à travers la diffusion de surface telle qu'on l'a vue précédemment. Le but est d'obtenir une taille critique de nucléation, de manière analogue au modèle thermodynamique. Aucune énergie de surface macroscopique n'est considérée. Ce modèle est ainsi pûrement statistique.

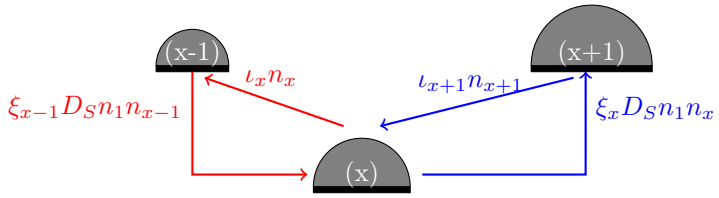


Fig. 1.7 Evolution de la taille des *nuclei* pendant la nucléation et la croissance. ι_x est la probabilité, pour un *nucleus* de taille x, de perdre un adatome. ξ_x est la probabilité, pour un *nucleus* de taille x, de gagner un adatome.

La variable clé de ce modèle est le nombre par unité de surface de *nuclei* possédant x adatomes, noté $n_x(t)$, et dépendant du temps t. $n_1(t)$ correspond ainsi à la densité d'adatomes, $n_2(t)$ à la densité de dimères, *etc.* Selon ce formalisme, la variation du nombre de *nuclei* de taille x s'exprime en fonction du temps comme :

$$\frac{dn_x}{dt} = \Gamma_{x-1} - \Gamma_x, \tag{1.1.18}$$

où $x \geq 2$ et où Γ_x est la fréquence à laquelle des *nuclei* de taille x deviennent des *nuclei* de taille $x+1$. Γ_x s'exprime donc à partir des pertes d'adatomes de la part des *nuclei* de taille $x+1$ et des gains de la part de *nuclei* de taille x (figure 1.7), tel que :

$$\Gamma_x = \xi_x D_S n_1 n_x - \iota_{x+1} n_{x+1}, \tag{1.1.19}$$

A partir des équations (1.1.18) et (1.1.19) et en négligeant la désorption, la variation temporelle de la densité d'adatomes s'exprime comme :

$$\frac{dn_1}{dt} = F - 2\Gamma_1 - \sum_{x\geq 2} \Gamma_x. \tag{1.1.20}$$

Par hypothèse, il existe un nombre critique d'adatomes, noté i^*, correspondant à la taille à partir de laquelle un *nucleus* reste stable à la surface du substrat. Les *nuclei* strictement plus petits -en nombre d'atomes- disparaissent alors en se fixant aux *nuclei* stables. Grâce à cette variable i^*, la densité de *nuclei* stables à la surface du substrat, notée N, s'exprime comme :

$$N = \sum_{x>i^*} n_x, \tag{1.1.21}$$

si bien que l'évolution temporelle du nombre de ces *nuclei* s'écrit :

$$\frac{dN}{dt} = \Gamma_{i^*} = \xi_{i^*} D_S n_1 n_{i^*}. \tag{1.1.22}$$

En ne considérant alors que les îlots stables, leur probabilité moyenne de capturer un adatome, notée $\bar{\xi}$, s'écrit alors :

$$\bar{\xi} = \frac{1}{N} \sum\nolimits_{x \geq i^*+1} n_x \xi_x. \tag{1.1.23}$$

A l'aide de l'expression (1.1.23), l'équation (1.1.20) s'écrit alors :

$$\frac{dn_1}{dt} = F - \xi_{i*} D_S n_1 n_{i*} - \bar{\xi} D_S n_1 N. \tag{1.1.24}$$

Finalement, les expressions (1.1.22) et (1.1.24) permettent d'identifier deux régimes de nucléation représentés sur la figure 1.8 : (a) le régime transitoire pendant lequel la densité d'adatomes est forte si bien que le nombre total de *nuclei* stables N augmente fortement. Dans ce régime, un adatome a plus de chance de rencontrer un autre adatome qu'un *nucleus*, rendant ces derniers négligeables ; (b) le régime permanent, pendant lequel les *nuclei* stables ne croissent que par capture d'adatomes. Le flux d'atomes est alors totalement compensé par la capture, si bien que la concentration $n_1(t)$ est constante et s'exprime à partir de l'expression (1.1.24) comme :

$$n_1 = \frac{F}{D_S \bar{\xi} N}. \tag{1.1.25}$$

L'expression (1.1.25), relative au régime permanent, permet de simplifier par séparation des variables l'équation différentielle (1.1.22) en loi d'échelle (1.1.26). Selon cette dernière, la densité de *nuclei* stables est donnée à son maximum en fonction du flux F, de la diffusion de surface D et de la taille critique de *nuclei* i^* :

$$N \approx \left(\frac{F}{D_S}\right)^{\chi} \quad \text{avec} \quad \chi = \frac{i^*}{i^*+2}. \tag{1.1.26}$$

i^* dépend de la géométrie des différents phénomènes pris en compte [5] (diffusion des adatomes, diffusion de dimères, trimères, *etc.*) [21]. Ainsi pour un flux dominant la diffusion, cette dernière est limitée, si bien que des *nuclei* se forment rapidement et en grande quantité. Au contraire, une diffusion dominante entraîne une faible densité de *nuclei*. Il sont alors d'une taille plus grande (figure 1.8). A la suite du régime permanent, la quantité de *nuclei* stables diminue du fait de la jonction des îlots -appelée coalescence-. Cette coalescence peut ensuite être suivie par une nucléation secondaire.

La loi d'échelle (1.1.26) fournit fonc un moyen théorique de relier la densité maximale de nucléation aux facteurs cinétiques que sont le flux et la diffusion. Contrairement au modèle thermodynamique, ce modèle décrit la nucléation dans le cas d'un dépôt hors équilibre avec des *nuclei* polyatomiques. Néanmoins et comme son nom l'indique, ce modèle se contente de décrire la nucléation et ne permet pas de prévoir les phénomènes lui succédant lors du reste de la croissance. Il est ainsi nécessaire de les traiter de manière empirique comme il en est question dans la partie (1.1.4).

1.1.3.4 Modèles de coalescence.

Lorsque la densité et la taille des îlots sont suffisamment importantes, les îlots peuvent se toucher et fusionner ; on parle de coalescence. Celle-ci fait donc décroître la densité de particules

5. Dans les cas de l'homonucléation, $i^* = 1$ ou $i^* = 2$ [21].

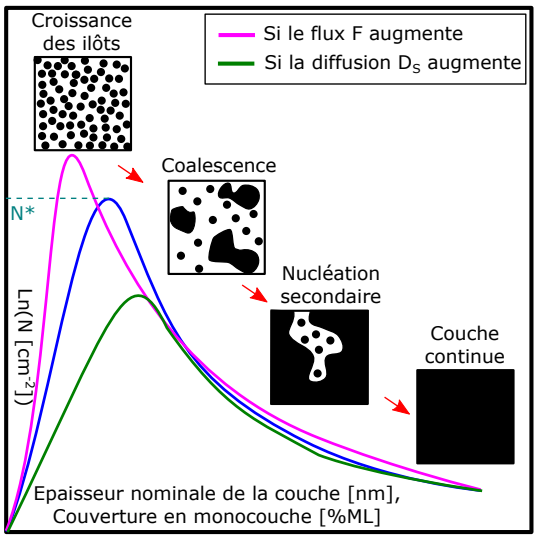


Fig. 1.8 Evolution de la densité de *nuclei* en fonction de l'épaisseur ou du taux de couverture (d'après [33]). On représente également l'effet d'une augmentation de flux à diffusion fixée et d'une augmentation de diffusion à flux fixé sur cette densité de nucléation.

depuis sa valeur maximale N^*, dite à saturation, vers des valeurs plus faibles.

Les travaux théoriques de Meakin [34] sur la coalescence statique [6] de gouttes liquides portées par un substrat solide ont permis de mettre en évidence la dynamique du phénomène, pour autant que le temps de remise à l'équilibre lors de la jonction des gouttes soit négligeable devant leur vitesse de croissance. En considérant des gouttes tridimensionnelles sur un substrat plan, une loi d'évolution temporelle en :

$$\frac{\partial N}{\partial t} \sim \frac{1}{N^3} \tag{1.1.27}$$

a été mise en avant, conduisant à un loi de puissance en $N(t) \sim N^* - Kt^{0.25}$ pour la densité de particules (K étant une constante). En parallèle, la taille moyenne évolue linéairement avec le temps et le taux de couverture croit pour saturer autour de 55 %.

En réalité dans le cas d'îlots solides, la coalescence impacte fortement la microstructure de couche en conduisant à un unique îlot, comportant ou non un joint de grains et ayant un rapport d'aspect [7] plus ou moins grand suivant la cinétique de remise à l'équilibre de la forme de l'objet. Cette dernière, qui implique une forte diffusion de surface, est définie par un temps caractéristique $\tau_{coal.}$. Dans le modèle de Jeffers *et al.* [35], une compétition doit s'établir entre la cinétique de changement de rapport d'aspect et la vitesse latérale de croissance d'un îlot pour toucher un autre voisin. Cette dernière est donnée par un temps caractéristique $\tau_{gro.}$. Ainsi, une taille critique d'îlot $R_{coal.}$ obtenue pour $\tau_{coal.} = \tau_{gro.}$ est telle que :

$$R_{coal.} \approx 2\left(\frac{2D_S^{Ag}\gamma_{Ag}\Omega^{4/3}}{A_r k_b T_{substrat} F}\right)^{1/3} \tag{1.1.28}$$

où D_S^{Ag} est le coefficient de diffusion surfacique de l'argent [en $\mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{s}^{-1}$], γ_{Ag} [en $\mathrm{J} \cdot \mathrm{m}^{-2}$] l'énergie de surface de la couche d'argent, Ω [en nm^3/atome] le volume atomique, A_r le rapport d'aspect d'un îlot à l'équilibre et F [en $\mathrm{nm} \cdot \mathrm{s}^{-1}$] le flux de croissance. $R_{coal.}$ donne la taille critique

6. La coalescence est dite statique car les objets croissent à positions fixes. La coalescence dynamique implique la diffusion des objets eux-mêmes.

7. Défini comme le rapport entre le diamètre, noté $D_{lat.}$, et la hauteur de l'îlot, notée H_m.

à partir de laquelle la coalescence est trop lente et induit un changement de rapport d'aspect. Cependant les ordres de grandeur de la littérature des paramètres de l'équation (1.1.28) pour les flux impliqués en pulvérisation cathodique donnent des valeurs de $R_{coal.}$ microniques [9]. Ce chiffre excède largement la taille obtenue dans le cas de la croissance de couches minces d'argent, à savoir de l'ordre de la dizaine de nanomètres. En effet, seuls les effets capillaires de diffusion sont pris en compte dans $\tau_{coal.}$ alors que la nucléation/croissance de nouvelles facettes et la présence d'un joint de grains sont les vrais facteurs cinétiquement limitants lors de la jonction de deux particules [36].

En résumé, il existe des modèles théoriques de coalescence permettant d'évaluer la dynamique du phénomène dans la cas de gouttes liquides. Dans le cadre d'une limitation pûrement capillaire par la diffusion de surface, il est possible de prévoir la taille critique à partir de laquelle la coalescence se fait sentir sur le rapport d'aspect. Cette valeur est néanmoins bien supérieure aux échelles de tailles réellement observées présageant de l'importance d'autres facteurs cinétiques limitants.

Cette partie a d'abord mis en évidence l'importance de la cinétique et du caractère hors équilibre dans la croissance de couches minces. D'abord il a été montré que les atomes incidents étaient un facteur clé de la croissance de couche. Plus précisément, leur flux ainsi que leur énergie cinétique moyenne se sont montrés essentiels quant à l'adsorption et la diffusion de surface. Cette dernière, qu'elle soit relative aux adatomes ou aux agrégats, s'est avérée être une des origines principales de la microstructure d'une couche. A travers la théorie cinétique de nucléation développée par Venables, ces deux paramètres cinétiques ont été reliés à la densité maximale de nucléation obtenue lors d'un dépôt de couche. Puisque la nucléation est l'origine même du reste de la croissance, la problématique des couches minces d'argent devra être abordée à la lumière des modèles thermodynamiques mais également de cette théorie cinétique de nucléation. Les modèles théoriques de coalescence, abordés ensuite, se sont avérés pertinents mais limités dans leur usage. Ces modèles seront donc utilisés comme support de réflexion aux mesures expérimentales.

1.1.4 Modèle empirique de croissance d'une couche polycristalline.

Les modèles précédemment présentés permettent d'établir une liste de critères thermodynamiques (macroscopiques) et cinétiques (atomistiques) influençant la croissance des couches minces dans un mode 3D (ou Völmer-Weber), comme il en est question pour les couches minces d'argent. Ils traitent uniquement des étapes de nucléation et de croissance des îlots avant la coalescence. Cependant, de nombreuses études théoriques et empiriques se sont attelées à décrire les étapes de croissance, avec un point de vue, non plus atomistique, mais microscopique [37, 10]. La croissance a été ainsi décrite à partir de différentes étapes :

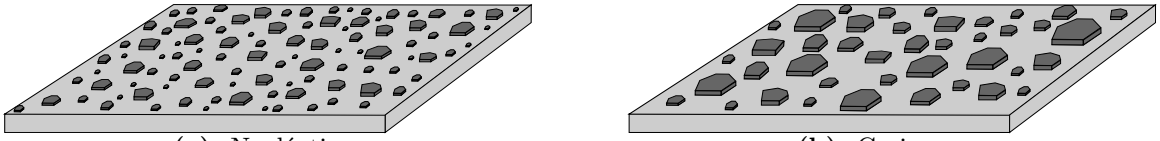
- nucléation d'îlots,
- croissance d'îlots,
- coalescence d'îlots,
- percolation de la couche (facilement mesurable dans le cas d'un matériau conducteur),
- obtention d'une couche continue,
- obtention d'une couche uniforme.

Ces étapes de croissance sont décrites dans la suite telles qu'elles sont présentées dans la littérature.

1.1.4.1 Nucléation (ou hétéronucléation).

Le dépôt d'une couche commence par une étape de nucléation. Lorsque les adatomes rencontrent un site de nucléation (adatome, défaut, agrégat), ils nucléent à la surface et forment un *nucleus*.

Ce phénomène se déroule sur l'ensemble de la surface du substrat. Cette dernière se couvre alors de *nuclei* (figure 1.9(a)).



(a) Nucléation. **(b)** Croissance.

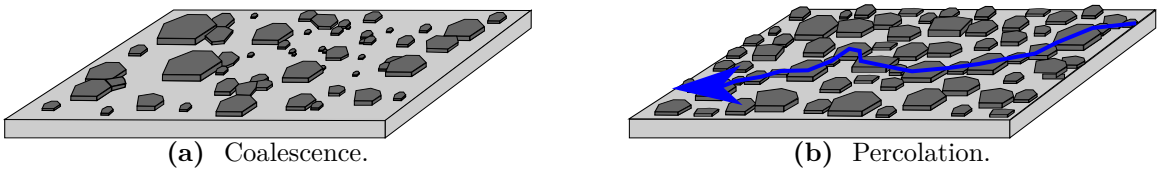
Fig. 1.9 Représentation des étapes de (1.9(a)) nucléation et de (1.9(b)) croissance des îlots.

1.1.4.2 Croissance d'îlots.

Dans un second temps, les *nuclei* stables (dont la taille est supérieure ou égale à la taille critique de nucléation r^*) croissent au détriment des *nuclei* instables (figure 1.9(b)). Cette croissance peut s'effectuer par deux processus : (a) par fixation d'adatomes libres ; (b) par mûrissement d'Ostwald (diffusion à distance d'atomes depuis un îlot vers un autre). Ce mécanisme se déroule parallèlement à la nucléation pour finalement mener à une densité maximale d'îlots (de l'ordre de $10^{11} - 10^{13}$ cm^{-2} [21] [8]) lorsque l'étape de coalescence débute.

1.1.4.3 Coalescence d'îlots.

Lorsque la densité d'îlots stables est constante et que ces derniers atteignent une taille suffisante, ils coalescent. On entend par coalescence une mise en contact de leurs interfaces (figure 1.10(a)). Ces interfaces peuvent disparaître pour finalement ne laisser place qu'à un seul agrégat. On parle de grossissement. Ces interfaces peuvent aussi persister et laisser place à un joint de grains en fonction de la cinétique de diffusion et du coût énergétique de ce défaut. La partie (1.1.3.4) a permis de calculer, à partir d'un modèle capillaire, une taille critique marquant la transition entre ces deux régimes. Puisque cette taille critique était largement supérieure aux tailles d'îlots observées dans notre cas, il semble que les grains coalescent par grossissement. Cependant, ce n'est pas le cas en réalité, puisque des joints de grains apparaissent lors de la croissance. Du fait de la complexité de la coalescence entre deux grains solides, il est finalement difficile de déterminer la transition entre ces deux phénomènes. Nous considérerons que la coalescence mène à la création de joints de grains. Ainsi, la densité d'îlots indépendants diminue dès lors que cette coalescence débute. Egalement, le rapport d'aspect tend à augmenter. La coalescence peut être accompagnée de la croissance ainsi que par une nouvelle nucléation -dite secondaire-, en faible proportion.



(a) Coalescence. **(b)** Percolation.

Fig. 1.10 Représentation des étapes de (1.10(a)) coalescence et de (1.10(b)) percolation.

1.1.4.4 Percolation de la couche.

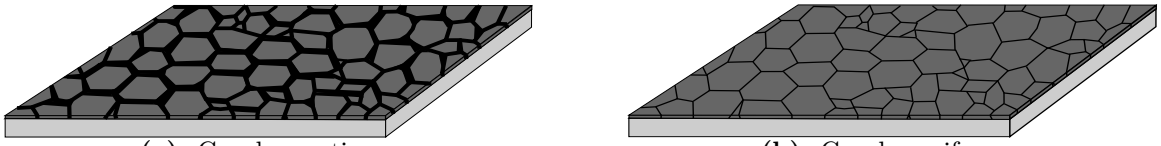
A un stade avancé de coalescence, la couche devient couvrante et les joints de grains suffisamment nombreux pour former une couche dite percolante (figure 1.10(b)). Cette percolation se

8. Cet ordre de grandeur est donné à titre indicatif. Il peut bien évidemment varier selon la nature de la surface.

comprend facilement d'un point de vue électrique puisqu'elle correspond au seuil à partir duquel il existe un chemin électrique au sein de la couche entre deux points du substrat. Il n'est par conséquent pas nécessaire que la couche recouvre totalement le substrat. C'est en effet ce qui diffère la couche percolée d'une couche continue.

1.1.4.5 Obtention d'une couche continue.

Après la percolation, la couche continue de croître dans le plan du substrat. Les grains grossissent alors jusqu'à recouvrir totalement sa surface. La couche est alors dite continue (figure 1.11(a)). Tous points du périmètre d'un grain est en contact avec un autre grain. Cependant, les joints de grains venant d'être formés ne sont pas d'une hauteur équivalente à la hauteur de la partie centrale des grains. Ces derniers ont encore la possibilité de croître latéralement avant l'obtention d'une couche dite uniforme.



(a) Couche continue. **(b)** Couche uniforme.

Fig. 1.11 Représentation des étapes de (1.11(a)) couche continue et de (1.11(b)) couche uniforme.

1.1.4.6 Obtention d'une couche uniforme.

Lorsque la couche est continue, les grains grossissent plus favorablement dans la direction parallèle au plan du substrat. En effet, pour des raisons de potentiel chimique [38, 39], les adatomes vont préférentiellement diffuser dans les joints de grains. Ces derniers vont alors progressivement se former jusqu'à l'obtention d'une épaisseur constante sur tout le diamètre du grain (figure 1.11(b)). Les joints de grains sont approximativement d'une même hauteur que celle des grains en leur centre. A cet instant, la couche est dite uniforme.

L'ensemble de ces étapes définit la croissance d'une couche mince polycristalline telle qu'elle est décrite dans la littérature. Dans la suite de ce travail, il s'agira d'identifier ces étapes de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron et de comprendre les mécanismes associés. Cette description "empirique" sera faite à la lumière des modèles présentés précédemment.

1.2 Dépôt de couches minces par PVD.

Une large gamme de procédés peut être employée pour le croissance de films minces. Parmi ceux-ci, deux catégories sont les plus régulièrement employées : les procédés PVD (ou Physical Vapour Deposition) et les procédés CVD (Chemical Vapour Deposition) [13]. Les technologies PVD, auxquelles on s'intéresse ici, doivent leur essor à celui des technologies du vide et de l'électricité. En s'appuyant sur les travaux de Toricelli (1640), Van Guericke découvrit en 1652 les relations vide/pression et inventa la première pompe à piston [20]. Les travaux de Volta permirent, plus d'une centaine d'années plus tard, l'avènement de l'électricité. A l'aide des avancées effectuées dans ces deux domaines, Grove devint en 1852 le premier à effectuer un dépôt par pulvérisation cathodique. Ceci marqua le début de l'ère PVD, puisque l'évaporation fut conceptualisée dans le même temps. Depuis, les progrès technologiques ont permis le développement de ces techniques telles

qu'on les connaît aujourd'hui sous forme d'évaporation thermique et de pulvérisation cathodique magnétron.

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons à ces deux procédés de dépôt. La pulvérisation est très employée aujourd'hui dans l'industrie verrière pour sa versatilité. L'évaporation a quant à elle été énormément étudiée dans le cadre de la croissance des couches d'argent. Leurs aspects théoriques et leurs impacts respectifs sur les phénomènes de croissance des couches seront décrits par la suite. Une partie sera enfin consacrée à leurs différences sur chacun des aspects théoriques présentés.

1.2.1 Le procédé d'évaporation.

L'évaporation sous vide est un procédé qui, comme son nom l'indique, permet de produire des matériaux à partir d'une phase vapeur. Grâce aux phénomènes de supersaturation, cette vapeur se condense sur un substrat, permettant l'obtention d'une couche mince [33]. Un grand nombre de couches minces est aujourd'hui obtenu à l'aide de ce procédé, notamment dans le cas des métaux ou des semi-conducteurs. Originellement effectuée par effect Joule, elle est désormais optimisée par couplage à d'autres technologies comme le bombardement ionique, électronique, par faisceau laser ou arc électrique. Ceci facilite la vaporisation du matériau. Le tout est fait sous vide ou ultra vide, pour des pressions allant de 10^{-3} à 10^{-6} μbar. Les atomes évaporés ne subissent alors quasi aucune collision entre la source et le substrat sur lequel ils vont se déposer (voir partie 1.2.1.2). Les vitesses de dépôt atteintes sont relativement lentes par rapport à la pulvérisation (fraction de nanomètre à la minute). L'évaporation met finalement en jeu trois phénomènes (figure 1.12) : (a) la production d'atomes gazeux ; (b) le transport de ces atomes depuis la source vers le substrat ; (c) la condensation de ces atomes sur le substrat pour y former la couche mince. Chacune de ces étapes sera évoquée ici afin d'éclairer quant à leur importance vis-à-vis des mécanismes de croissance.

1.2.1.1 La production d'un gaz d'atomes.

Lors de ce procédé, le matériau passe d'un état solide à gazeux. Pour décrire cela, il faut s'appuyer sur la pression de vapeur saturante du matériau p à une température donnée. Elle permet de considérer la faisabilité du procédé ainsi que la vitesse de dépôt. Les travaux de Hertz [40], Knudsen [41] et Langmuir [42] ont permis historiquement d'exprimer de manière analytique le flux d'évaporation F tel que :

$$F = C\frac{(p - P_h)}{\sqrt{2\pi M k_b T_{source}}}. \tag{1.2.1}$$

Cette expression est une extension de l'équation (1.1.10) vue précédemment [9]. Elle prend en plus en compte la pression hydrostatique agissant sur la cellule d'évaporation, notée P_h. Pour évaporer le matériau, il faut ainsi que la pression de vapeur saturante p soit plus élevée que la pression ambiante P_h. Cette condition est atteinte grâce à une température élevée au niveau de la source. Ainsi pour une pression donnée, plus la température est haute, plus la pression de vapeur saturante l'est et plus le flux d'atomes est important. Le devenir des atomes dépend aussi fortement de la géométrie de la cellule d'évaporation et de la position du substrat (distance, orientation), considérées à travers le paramètre géométrique C. Seule une partie des atomes gazeux quittant le source est déposée à la surface du substrat. Ceci est également conditionné par le parcours des atomes entre source et substrat (partie 1.2.1.2).

1.2.1.2 Le transport des atomes.

Les atomes évaporés quittent la source selon une fonction de distribution en $\cos\theta$ (au premier ordre) par rapport à la normale de la cellule. L'énergie cinétique emmagasinée leur permet de se

9. Les grandeurs mises en jeu sont donc les mêmes : p, M, k_b et T_{source}.

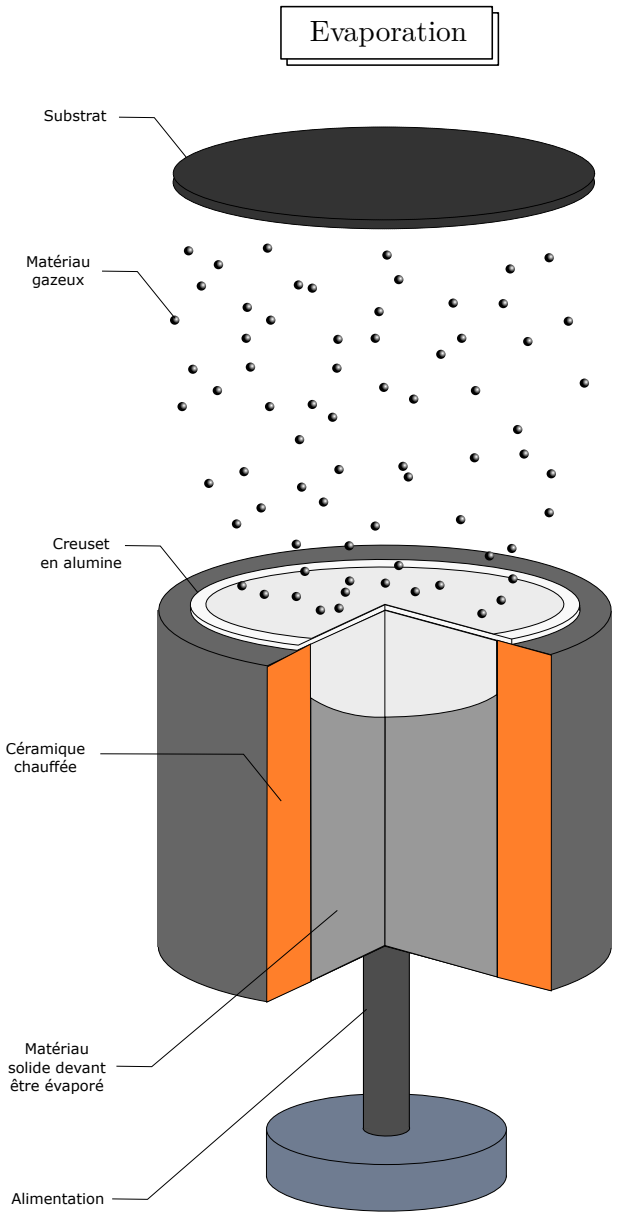


Fig. 1.12 Schéma de principe du procédé d'évaporation thermique.

diriger en direction du substrat. A pression nulle, un atome ne rencontre aucun obstacle avant le substrat, si bien que sa trajectoire est linéaire. A pression non nulle, les atomes peuvent statistiquement rencontrer un obstacle (autres atomes) et dévier de leurs trajectoires intiales. La distance moyenne parcourue entre chaque collision est appelée "libre parcours moyen". Ce libre parcours moyen λ dépend fortement de la pression mais également de la nature du matériau déposé et donc du gaz mis en jeu. Il s'exprime comme :

$$\lambda = \frac{k_b T_{gaz}}{\eta P}, \tag{1.2.2}$$

où η est relié aux sections efficaces des atomes mis en jeu dans la collision. T_{gaz} est la température du gaz d'atomes en question. Cette relation (1.2.2) peut être approximée [33] dans la plupart des gaz à température ambiante par l'expression :

$$\lambda = \frac{5}{P}, \tag{1.2.3}$$

où λ s'exprime en centimètres et P en millitors. A partir de la relation (1.2.3), il est possible d'évaluer le devenir d'un atome gazeux quittant la cellule, ainsi que son énergie finale avant condensation. Les collisions font, en effet, perdre de l'énergie aux atomes. Aux pressions utilisées lors du procédé d'évaporation, le libre parcours moyen est de l'ordre de $6.7 \cdot 10^3$ cm. Dans ces conditions, aucune collision n'est donc subie par les atomes entre la source et le susbtrat, puisque les distances cellule-substrat sont typiquement de l'ordre de quelques centimètres. L'énergie des atomes au niveau du substrat est ainsi la même qu'en sortie de source.

1.2.1.3 La condensation des atomes.

Les atomes provenant de la cellule parcourent la chambre pour rencontrer une surface et possiblement s'y condenser. Lors du dépôt par évaporation, les atomes incidents possèdent généralement une énergie cinétique bien inférieure à 1.0 eV [15, 43]. Cette énergie, suffisamment faible, leur permet de se condenser à la surface par physisorption ou chemisorption (figure 1.5). Dans le cas contraire, les atomes sont réfléchis en direction de la chambre. Pour un métal, il peut être considéré que la totalité des atomes parvenant au substrat s'y condensent. Dès lors, les atomes ont la possibilité de diffuser sur la surface.

En somme, le procédé d'évaporation dépend de :
- la pression de la chambre,
- la température de la source,
- la distance source-substrat,
- l'angle entre la normale de la source et celle du substrat,
- la température du substrat.

1.2.2 Le procédé de pulvérisation cathodique magnétron.

Comme évoqué, la pulvérisation cathodique magnétron est une technique de choix pour l'industrie de par sa versatilité et son adaptabilité à grande échelle. Grâce à cette technique, il est possible d'obtenir une large gamme de matériaux, allant des métaux aux diélectriques, autant sur des substrats souples (type polymère) que rigides (type verre) [44]. Elle présente la spécificité d'être effectuée à des vides allant de 10^2 à 10^{-1} μbar et d'atteindre de hautes vitesses de dépôt. Ces vitesses peuvent aller de quelques dizièmes à plusieurs nanomètres par seconde. De manière analogue à l'évaporation, ce procédé met en jeu trois étapes, que l'on étudiera ici successivement : (a) la pulvérisation des espèces ; (b) le transport des atomes à travers la chambre ; (c) la condensation des atomes à la surface du substrat.

1.2.2.1 La pulvérisation des atomes.

1.2.2.1.1 Les différents régimes de pulvérisation. La pulvérisation cathodique magnétron rassemble divers concepts associés les uns aux autres (figure 1.13). On l'appelle tout d'abord pulvérisation car un gaz d'atomes est créé par arrachage depuis un matériau solide -appelé cible- [45]. Cet arrachage a lieu grâce à la transmission de quantité de mouvement entre un plasma très énergétique et la cible. L'adjectif cathodique est quant à lui associé au mode de pulvérisation à l'aide de ce plasma. Lors de tout dépôt, un gaz généralement rare est en effet injecté dans la chambre -initialement à une pression d'au moins 10^{-3} μbar-. Du fait du potentiel électrique appliqué au niveau de la cathode, l'ionisation de ce gaz s'initie pour former le dit plasma. Le gaz est ainsi dit plasmagène. La chambre contient alors des espèces gazeuses neutres et chargées positivement mais également des électrons. Ces derniers alimentent alors le plasma déjà présent

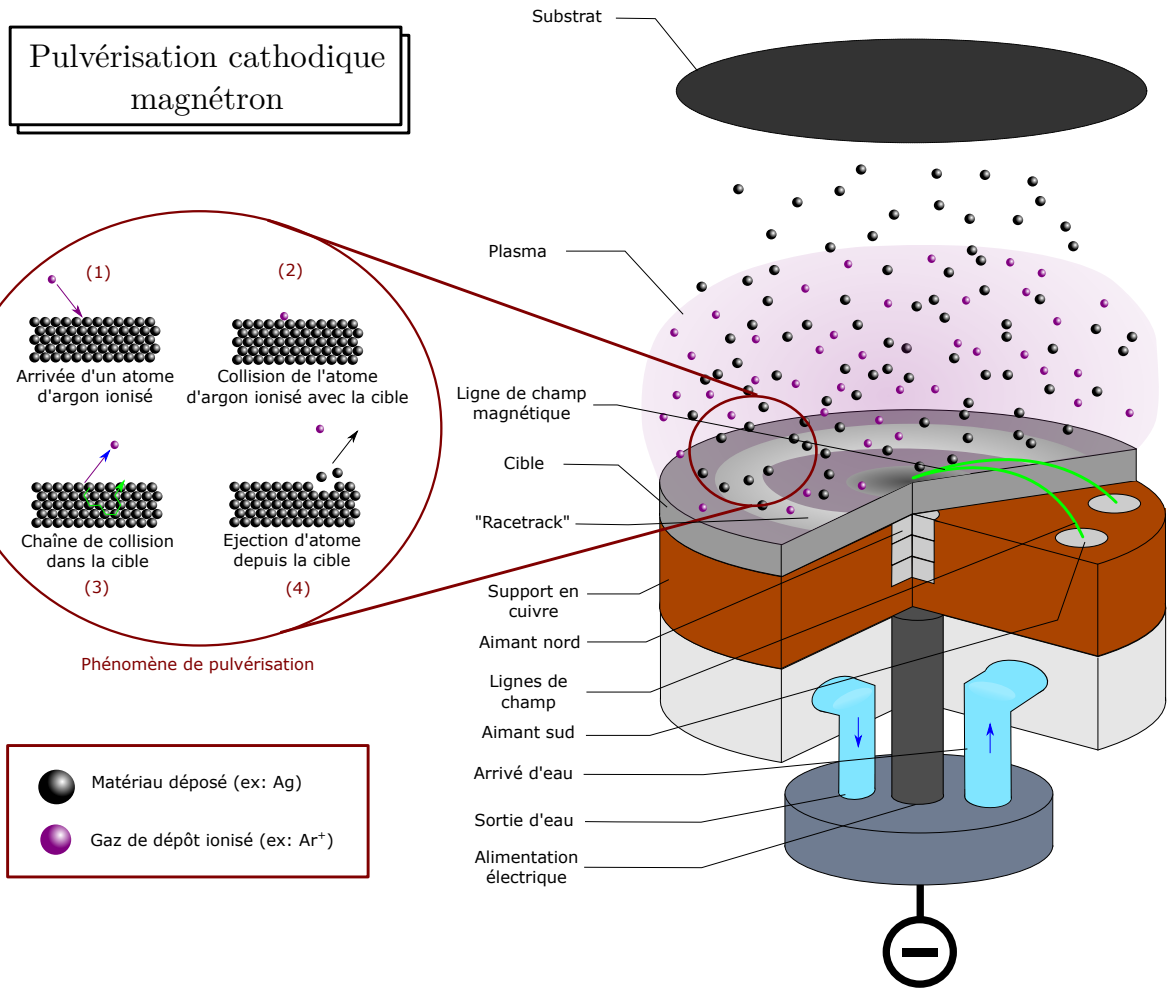


Fig. 1.13 Schéma de principe du procédé de pulvérisation cathodique magnétron.

pour l'amplifier et le stabiliser : c'est le régime de Townsend. On dit que le plasma s'autoalimente. Dans notre configuration, les aimants placés sous la cible -associés à l'adjectif magnétron- créent des lignes de champ depuis le centre vers le bord de celle-ci. Elles permettent de confiner les électrons et favorisent l'autoalimentation en électrons du plasma, sa stabilité et donc son efficacité. Le plasma est en effet plus dense lorsqu'il est ionisé, ce qui permet d'augmenter l'arrachage des atomes de la cible. Dans un même temps, les cations sont accélérés par le champ électrique $\vec{E}$ en direction de la cible (figure 1.14), qu'ils percutent. Une quantité de mouvement est transmise aux atomes de la cible, permettant leur pulvérisation.

Dans ses travaux [46], Sigmund a montré que la cascade de collisions à travers la cible (nombre d'atomes impliqués, angle d'éjection) dépendait de l'énergie incidente lors de la première collision et de la masse des atomes mis en jeu. En considérant les atomes comme des sphères, il a mis en évidence plusieurs régimes de pulvérisation en fonction de l'énergie cinétique : (a) la collision simple ou directe ; (b) la cascade linéaire ; (c) le régime de pointes (figure 1.15).

Dans notre cas, les énergies mises en jeu sont de l'ordre de 100 eV. Ces énergies correspondent ainsi à régime de cascade linéaire. Un ion incident peut donc provoquer plusieurs éjections d'atomes. A l'aide de son modèle de collision, Sigmund a pu exprimer le rendement de pulvérisation comme :

$$Y = \frac{3}{4\pi^2}\alpha_{pulv.}\frac{GE_{ion}}{U_{cible}} \tag{1.2.4}$$

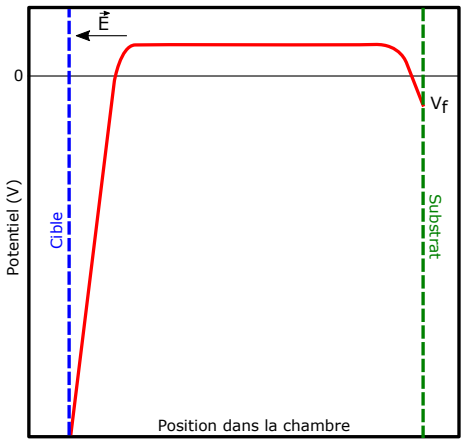


Fig. 1.14 Représentation de l'évolution du potentiel électrique depuis la cible jusqu'au substrat lors d'un dépôt par pulvérisation cathodique magnétron DC.

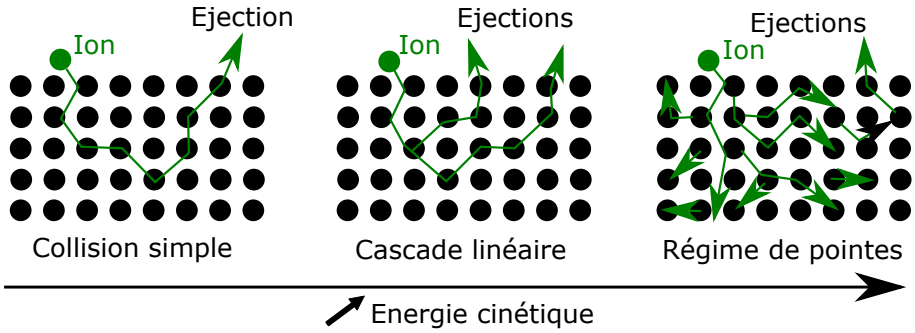


Fig. 1.15 Représentation des trois phénomènes de pulvérisation selon l'énergie cinétique des ions incidents au niveau de la cible (d'après [33]).

où E_{ion} est l'énergie des ions. G est le facteur de transfert d'énergie lors d'une collision élastique entre deux atomes. Il dépend de leurs masses respectives. U_{cible} est l'énergie de liaison du matériau cible. $\alpha_{pulv.}$ est une fonction adimensionnée dépendant du ratio entre la masse des ions et celle des atomes de la cible. Une pulvérisation efficace requiert donc que l'énergie incidente des ions soit importante. Matsunami *et al.* [47] ont dans ce sens montré que, pour permettre la pulvérisation de la cible, l'énergie des ions devait être de l'ordre du ratio $U_{cible}/G \cdot (1 + 5.7 M_{ion}/M_{cible})$ lorsque la masse de l'ion, M_{ion}, était inférieure à celle des atomes de la cible, notée M_{cible}. Dans le cas contraire, ils ont montré que l'énergie des ions devait être de $6.7 \cdot U_{cible}/G$. Les atomes sont alors éjectés depuis la cathode avec une distribution angulaire dépendant de l'énergie incidente des ions [48]. Leur distribution énergétique suit quant à elle une distribution de Thompson modifiée centrée sur une dizaine d'électrovolts, comme l'a proposé Meyer [49].

A noter que la création d'un plasma impose à tous les éléments non reliés à la masse un potentiel négatif dit flottant V_f (figure 1.14), de l'ordre d'une dizaine de volts. Fixé à une valeur choisie, il peut permettre de jouer sur la physique de dépôt. Cet élément sera discuté dans la suite (partie 1.2.2.3). A aimantation constante -ce qui est notre cas ici-, la pulvérisation des atomes dépend donc uniquement du matériau pulvérisé et de la nature du plasma, elle-même contrôlée par les paramètres de dépôt (pression, nature du gaz, type d'alimentation). Ces derniers seront discutés dans la suite.

1.2.2.1.2 Impact de la pression de dépôt. Etant à l'origine composé de gaz, le plasma et sa densité sont contrôlés par la pression de dépôt. Cette pression permet d'ajuster la pulvérisation.

En effet, diminuer la pression diminue la quantité d'ions dans le plasma et ainsi le courant à la cathode. A puissance constante, cela a pour effet d'augmenter le potentiel cathodique, le champ électrique en découlant et ainsi l'énergie des ions pulvérisant [45]. Cependant, cette augmentation d'énergie ne compense pas la diminution de la quantité d'ions liée à la densité du plasma et entraîne une réduction de la vitesse de pulvérisation. Ceci incite à déposer à haute pression afin d'atteindre de hautes vitesses de dépôt. Cependant si la pression augmente, le libre parcours moyen des espèces présentes dans la chambre diminue. La distribution angulaire de ces espèces est également impactée. Cet effet sera traité dans la suite. Lorsque la pression devient trop grande ($> 130\mu bar$), le nombre de collisions en sortie de cible devient tellement important qu'il entraîne une chute conséquente de la vitesse de dépôt [50].

La pression de dépôt est ainsi un des paramètres essentiels du procédé de pulvérisation cathodique magnétron, vis-à-vis de la vitesse de dépôt, de l'énergie des espèces et de leur distribution angulaire. Elle nous permettra par la suite d'influencer la croissance de l'argent pour mieux comprendre ses mécanismes.

1.2.2.1.3 Impact du gaz de dépôt. A cela s'ajoute la possibilité d'effectuer des dépôts réactifs. En ajoutant au gaz neutre un gaz réactif tel que le dioxygène ou le diazote, le matériau composant la cible réagit avec ce dernier et forme des composés tels que des métaux oxydés ou nitrurés. Ces conditions de dépôt permettent d'obtenir des matériaux oxydés ou nitrurés à partir de cibles métalliques ($Zn + O_2$, $Ti + N_2$, $Ti + O_2$ par exemple) mais également d'enrichir des matériaux déjà oxydés (ZnO :Al) ou nitrurés (SiN_x). En résumé, un même matériau oxydé/nitruré peut être déposé à partir : (a) d'une cible pure ; (b) d'une cible oxydée/niturée avec un gaz neutre ; (c) d'une cible oxydée/niturée en dépôt réactif. Ceci permet notamment d'ajuster le taux d'oxydes ou de nitrures présents dans le matériau et ainsi jouer sur sa microstructure [51].

Dans ce mode réactif, la réaction dépend de la quantité de gaz ajouté. Prenons l'exemple d'un matériau métallique déposé en mode réactif : l'oxyde d'aluminium [52]. A faible quantité de gaz réactif (O_2), ce dernier est entièrement consommé par adsorption dans toute la chambre. La réaction à la surface de la cathode ne s'effectue pas et le dépôt est ainsi métallique (figure 1.16). A plus haut flux de gaz réactif (1.7 sccm ici), l'oxygène est en quantité suffisante pour réagir avec la cible. Un changement s'effectue alors au niveau de la pression totale et du potentiel à la cathode : le dépôt passe en mode réactif. De l'oxyde d'aluminium est alors déposé. La vitesse de dépôt associée est alors beaucoup plus faible.

Le gaz de dépôt est ainsi un paramètre important vis-à-vis de la composition du plasma mais également de la vitesse de dépôt.

1.2.2.1.4 Impact de l'alimentation électrique. L'alimentation joue également un rôle majeur dans la pulvérisation. Il est possible d'utiliser divers types d'alimentations électriques [53] (figure 1.17). Les métaux comme l'argent sont majoritairement déposés à l'aide d'alimentations de type DC. Elles permettent de maintenir un courant continu au niveau de la cathode et de déposer une couche à partir de cibles conductrices. Dans le cas de cibles isolantes -type diélectrique-, le procédé peut nécessiter l'utilisation d'alimentations radiofréquence ($f = 12.56$ MHz dans notre cas) ou DC-pulsé. Elles limitent l'accumulation des charges à la surface de la cible -du fait de son caractère isolant- et permettent le maintien de la pulvérisation. Il existe aussi des cas hybrides pour lesquels le matériau isolant composant majoritairement la cible est dopé à l'aide d'un matériau conducteur afin de rendre la cible conductrice (ZnO dopé Al par exemple). Il est alors possible de déposer ces matériaux à l'aide d'une alimentation DC.

Selon le type d'alimentation, la physique de dépôt est fortement modifiée, notamment la vitesse de pulvérisation et l'énergie des espèces déposées. Cela peut affecter la microstructure de couche en terme de taille de grains, de cristallinité et même de la composition [54]. Pour un type d'alimentation donné, la puissance appliquée à la cathode joue aussi un rôle important. Elle permet,

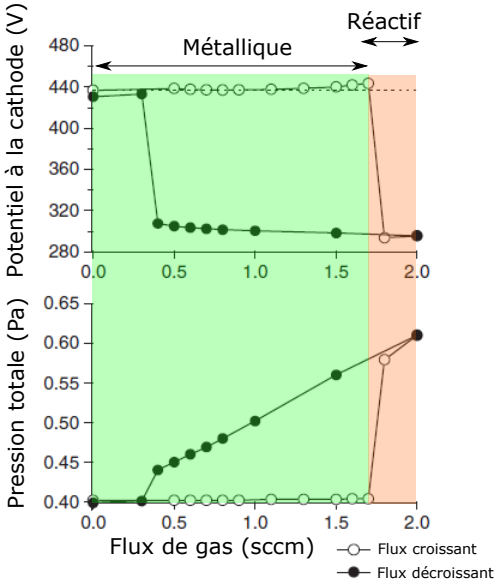


Fig. 1.16 Représentation d'un cycle hystérésis (pression totale et potentiel à la cathode) selon le flux d'oxygène (en sccm) dans le cas de l'oxyde d'aluminium. Les modes métallique et réactif indiqués sont relatifs à l'augmentation du flux de 0 à 2.0 sccm (d'après [52]).

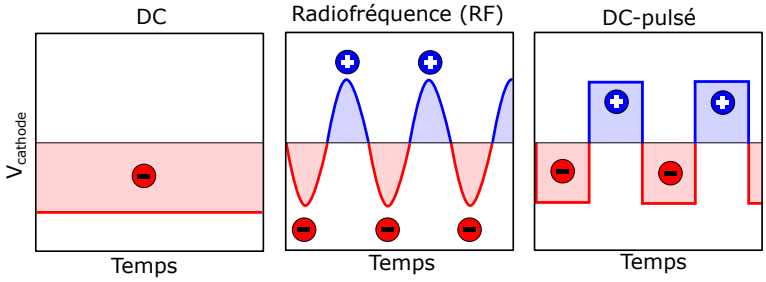


Fig. 1.17 Réprésentation du potentiel électrique appliqué à la cathode selon les types d'alimentations utilisés dans cette étude : DC, RadioFréquence, DC-pulsé.

par l'intermédiaire du potentiel cathodique, d'augmenter l'énergie des ions incidents. Ceci a pour effets principaux d'augmenter le rendement de pulvérisation et l'énergie des espèces pulvérisées [45]. La vitesse de dépôt augmente ainsi à puissance plus importante. Enfin la fréquence des alimentations RF et DC-pulsé est fondamentale dans les temps de réactions au niveau de la cathode, mais également dans l'élimination des charges à la surface de la cible. N'étant pas modifiés ici, ces paramètres ne seront pas étudiés dans la suite.

La phase de pulvérisation, sous forme de cascade linéaire ici, conditionne fortement le dépôt. Par la pression et la nature de gaz utilisé, le type de l'alimentation, la puissance appliquée et la fréquence (le cas échéant), il est possible de changer de manière radicale la nature du plasma. Ces paramètres ont des conséquences sur la nature, l'énergie et la quantité d'espèces pulvérisées. *Modulo* les étapes de transport et de condensation, ceci a donc des effets sur la microstructure finale du film. Tous ces paramètres devront donc être pris en compte minutieusement pour comprendre les mécanismes de croissance des couches d'argent.

1.2.2.2 Le transport des particules à travers la chambre.

Lors du procédé de pulvérisation en mode DC (principalement utilisé ici), les atomes éjectés sont majoritairement neutres (1% ionisés d'après [33]). Ceux-ci sont accompagnés en quantité non négligeable d'ions incidents rétrodiffusés, dans le cas où la masse atomique des ions est inférieure à celle des atomes de la cible. Ces deux types d'espèces sont ainsi en mouvement dans la chambre de dépôt. Contrairement au procédé d'évaporation, l'ajout de gaz induit des collisions entres les particules éjectées et les atomes composant ce dernier. Le nombre de collisions est relié au libre parcours moyen (équation 1.2.2) et à la géométrie de la chambre. A température ambiante et pour des pressions allant de 1 à 10 μbar, le libre parcours moyen λ oscille entre 6.7 et $6.7 \cdot 10^{-2}$ cm. Dans notre géométrie de chambre, un atome doit, pour de se condenser, parcourir une distance cible-substrat de 7 à 15 cm, c'est à dire de l'ordre λ. Il subit donc un nombre de chocs non négligeable lors de ce trajet, *i.e.* entre 1 et 225. Ceci entraîne chez lui une perte d'énergie liée au ratio distance/libre parcours moyen. Ainsi, si un atome possède une énergie E_{cin_0} au niveau de la cible, son énergie E_{finale} au niveau du substrat s'écrit [45] :

$$E_{finale} = E_{cin_0} \exp\left(\frac{-\mu d}{\lambda}\right) = E_{cin_0} \exp\left(\frac{-\mu \eta P d}{k_b T_{gaz}}\right) \tag{1.2.5}$$

μ est un nombre adimensionné relié au rapport entre la masse du gaz et la masse des atomes de la cible. P est la pression dans la chambre, d la distance cible-substrat et k_b la constante de Boltzmann. T_{gaz} est la température du gaz à travers lequel passent les particules. Pour simplfier le problème, elle sera considérée égale à la température ambiante, bien que le plasma puisse avoir une température plus élevée. Ainsi pour exprimer la perte d'énergie qui en découle, il est possible d'utiliser le produit pression-distance (appelé nombre de Knudsen) [55]. Lors d'un dépôt par pulvérisation cathodique magnétron, on peut grossièrement considérer que l'énergie d'un atome pulvérisé est de 5.0 eV [45]. Pour se thermaliser, un atome doit, par définition, voir son énergie tomber à $k_b T_{amb}$, c'est à dire quelques dizièmes d'électronvolt. Cela correspond à un nombre de Knudsen de 150-300 μbar $\cdot$ cm. Trois régimes de pression sont ainsi définis en relation avec le libre parcours moyen :

- le régime balistique, dans lequel aucun choc n'est subi par les atomes,
- le régime intermédiaire, dans lequel les atomes subissent quelques chocs et perdent quelque peu leur énergie,
- le régime thermalisé, dans lequel le nombre de chocs important entraîne une thermalisation des atomes.

Le logiciel SIMTRA permet de simuler la perte d'énergie subie par un atome au cours de son transport à l'aide d'un algorithme Monte-Carlo [56]. En définissant la nature du matériau utilisé, la géométrie de dépôt et de la chambre, la distribution angulaire de pulvérisation et la pression de gaz, il est possible d'obtenir les énergies, trajectoires et points d'impacts des atomes. L'effet de la pression sur l'énergie cinétique des particules est ainsi estimé. SIMTRA sera utilisé dans la suite de cette étude afin de corréler l'effet de pression observé lors de mesures *operando*, à l'énergie cinétique théorique des particules.

> En résumé, la pression de gaz et la distance cible-substrat conditionnent l'énergie cinétique avec laquelle les atomes parviennent à la surface du substrat. Ceci peut donc avoir un fort effet sur les phénomènes cinétiques se déroulant à la surface du substrat et notamment la diffusion induite. La pression peut, de ce point de vue, directement contribuer à la modification de microstructure.

1.2.2.3 La condensation et l'implantation des atomes.

1.2.2.3.1 La distribution angulaire finale. Après leur transport à travers la chambre, les atomes terminent leur trajectoire en se condensant. Comme évoqué dans le cas de l'évaporation,

la trajectoire d'un atome entre la cible et le substrat dépend de la pression dans la chambre, du fait des collisions entre particules. Le dépôt est ainsi très directionnel à basse pression (régime balistique) et multi-directionnel à pression moyenne (régime intermédiaire). Une augmentation de pression a donc pour conséquence, de ce point de vue ci, de réduire la vitesse de dépôt en propageant les atomes aléatoirement à travers la chambre. Il peut donc y avoir une compétition entre l'effet de pression à la cathode -permettant d'augmenter la quantité d'atome pulvérisés- et l'effet de pression dans la chambre. La distribution angulaire au niveau du substrat est modifiée pour les mêmes raisons.

1.2.2.3.2 Effet de l'énergie cinétique finale. Les atomes parvenant au substrat possèdent des énergies allant de quelques dizièmes à quelques dizaines d'électronvolts. Selon cette énergie, les atomes peuvent : (a) se condenser ; (b) s'implanter (c) repulvériser la couche et être rétrodiffusés (figure 1.5, d'après [15]). A faible énergie (< 0.01 eV), les atomes s'adsorbent à la surface au niveau de leur position d'arrivée. Ils peuvent ensuite autodiffuser à la surface du substrat pour finalement trouver un site d'adsorption. A des énergies intermédiaires ($0.01 - 1.0$ eV), une partie de l'énergie est restituée au substrat sous forme d'énergie thermique. L'autre partie est conservée par l'atome qui peut alors directement diffuser à la surface du substrat et trouver un site d'adsorption. On parle de diffusion transitoire. A haute énergie ($1 - 100$ eV), un phénomène de jet moléculaire se met en place. Il est alors possible que la couche soit repulvérisée ; la vitesse de dépôt diminue alors considérablement. Enfin à très haute énergie (>100 eV), les atomes peuvent s'implanter dans la couche déjà déposée. Ces phénomènes sont inhérents à la pulvérisation cathodique magnétron. Néanmoins, en fixant le potentiel du porte échantillon, il est possible de modifier extrinsèquement l'énergie des espèces déposées. En polarisant négativement le substrat à l'aide d'un potentiel V_b supérieur en valeur absolue au potentiel flottant V_f (figure 1.14), l'énergie des cations augmente d'une valeur $-e(V_f - V_b)$. Les espèces étant peu ionisées en mode DC, cet effet n'y est que très peu marqué. Si le potentiel est au contraire fixé positivement, les électrons et les anions sont fortement attirés. Le chauffage électronique du substrat s'intensifie, augmentant entre autre la diffusion de surface.

1.2.2.3.3 Effet du substrat. Pour terminer, la nature intrinsèque du substrat est essentielle dans la condensation. Notamment, la présence d'oxyde à sa surface favorise l'adsorption des métaux. Toujours dans le cas des métaux, un substrat de nature similaire modifie l'adsorption des atomes et la croissance 2D, de même que la présence d'un substrat rugueux ou encore polycristallin [7, 57]. Dans une autre mesure, la température du substrat joue un rôle dans la condensation des espèces. Aussi, son augmentation favorise la diffusion des espèces (partie 4.1.2) jusqu'à des sites d'adsorption préférentiels. Cet effet thermique est d'autant plus présent en pulvérisation que la température augmente intrinsèquement du fait des électrons, de l'énergie cinétique des espèces déposées et des diverses radiations [58]. Pour terminer, la présence d'un substrat en mouvement a un impact sur le dépôt. Ceci peut notamment modifier la cristallinité finale, à cause d'effets d'ombrage par exemple [59].

En résumé, le processus de condensation des atomes est fortement tributaire de la pulvérisation de la cible, du transport des atomes et des particules présentes dans la chambre. Intrinsèquement, la condensation est toutefois contrôlable à travers le substrat. De par sa nature chimique et sa température, il est possible d'ajuster l'adsorption et la diffusion qui s'en suit. Mais également et contrairement à l'évaporation, la condensation est modifiable à l'aide du potentiel du porte-échantillon. Dans la suite de ce travail, l'effet du substrat sera étudié à travers le matériau qui le constitue et son potentiel électrique.

Pour conclure plus généralement sur le procédé de pulvérisation cathodique magnétron, ce dernier peut impacter la croissance de couche à partir de :
- la pression de la chambre,
- la composition du gaz ionisé,
- le type d'alimentation de la cathode,
- la puissance électrique appliquée au niveau de la cathode,
- la distance cible-substrat,
- la température du substrat,
- le potentiel électrique du substrat,
- le caractère statique ou dynamique du dépôt,
- l'angle entre axe de la cible et axe du substrat (non discuté ici).

1.2.3 Différences entre l'évaporation et la pulvérisation cathodique magnétron.

En nous appuyant sur les différences entre pulvérisation et évaporation, nous cherchons dans cette étude à établir des liens entre les mécanismes de croissance des couches d'argent et les spécificités du procédé de pulvérisation. Du fait de sa complexité technique, ce dernier est difficile à étudier seul. L'objectif est finalement de pouvoir relier certains paramètres du dépôt par pulvérisation aux grandeurs physiques et cinétiques et à la microstructure des couches d'argent (voir partie 1.4). Ici, les deux méthodes de dépôts sont donc comparées à l'aide des aspects fondamentaux présentés précédemment.

Tout d'abord, la production du gaz d'atomes est fondamentalement différente dans ces méthodes de dépôt. L'énergie thermique est mise en jeu lors de l'évaporation tandis que la transmission de quantité de mouvement est la clé de la pulvérisation. Ceci implique des différences d'énergie cinétique en sortie de source. Dans le cas du cuivre, Eckertova [43] a comparé par une méthode spectroscopique la distribution en vitesse des espèces éjectées par évaporation et par pulvérisation (figure 1.18). Il a été montré que les distributions énergétiques étaient respectivement centrées sur 0.3 eV et 5.3 eV : un facteur 10 sépare les deux techniques. Les vitesses de dépôt propres à la pulvérisation sont de l'ordre de plusieurs nanomètres par seconde, tandis qu'elles sont 100 à 1'000 fois plus faibles en évaporation. Ceci s'explique par le procédé même de production de gaz et peut avoir un rôle vis-à-vis de la densité de nucléation et de la croissance de couche qui s'en suit (équation 1.1.26).

Aussi, ces deux voies ne sont pas utilisées dans les mêmes gammes de pression. L'évaporation est pratiquée en ultra vide (de l'ordre $10^{-3} - 10^{-6}$ μbar) tandis que la pulvérisation est pratiquée à des pressions réduites ($10^{0} - 10^{2}$ μbar). Ceci a pour effet de modifier le libre parcours moyen des espèces (tableau 1.3) et par conséquent d'affecter leur vitesse et leur énergie cinétique. Les chocs atomiques sont négligeables lors de l'évaporation tandis qu'ils sont très importants en pulvérisation. Le gaz est ainsi un levier important du dépôt par pulvérisation puisqu'il permet de thermaliser ou non les atomes éjectés depuis la cible.

Pour résumer ces effets, Movchan et Demischin [60] ont proposé un diagramme permettant de différencier les différents régimes de croissance par évaporation. En fonction du rapport température de substrat sur température de fusion du matériau ($R = T_{substrat}/T_f$, tableau (1.2)), ils classèrent en trois zones les différentes microstructures adoptées par les métaux et les oxydes.

La zone 1, du fait de la faible diffusion, correspond à des cristallites poreux séparés par des trous. La zone 2, dans laquelle la diffusion est activée, correspond quant à elle à des grains colonnaires. La zone 3 enfin, où la diffusion est fortement activée, est caractérisée par une recristallisation des

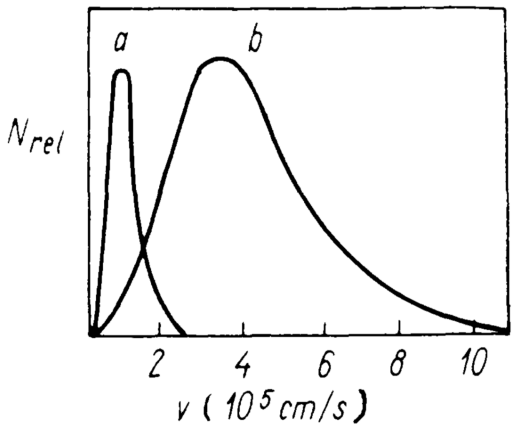


Fig. 1.18 Description qualitative de la distribution en vitesse (et donc en énergie) des atomes éjectés depuis la source dans les cas de (a) l'évaporation thermique et (b) de la pulvérisation du cuivre (d'après [43]).

	Zone 1	Zone 2	Zone 3
Métaux	$R < 0.3$	$0.3 \leq R \leq 0.45$	$R > 0.45$
Oxydes	$R < 0.26$	$0.26 \leq R \leq 0.45$	$R > 0.45$

Table 1.2 Critères de délimitation des trois zones microstructurales dans le cas de métaux et oxydes obtenus lors de dépôts par évaporation (d'après [60]). $R = T_{substrat}/T_f$.

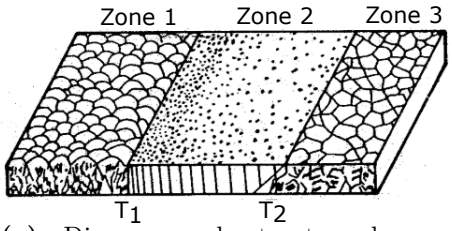
grains et par l'obtention d'une taille de grains importante (figure 1.19). Les températures T_1 et T_2 sont, d'un point de vue général, les températures du substrat correpondant aux transitions de zones.

Par la suite, Barna et Adamik rajoutèrent à ces travaux une zone de transition T entre les zones 1 et 2 [61]. Dans cette zone, la diffusion de surface est activée tandis que la diffusion aux joints de grains est limitée par la croissance des grains. Les grains sont ainsi en forme de V.

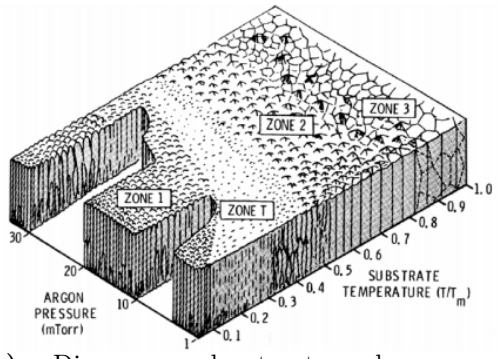
Grâce au développement des techniques de dépôt et de caractérisation, Thornton [62] proposa ce type de diagramme dans le cas de la pulvérisation, intégrant également l'effet de la pression de dépôt. L'effet de cette dernière est particulièrement marqué au niveau de la zone 1, où la diffusion est peu active. En effet, une basse pression active fortement la mobilité de surface tandis qu'une haute pression revient à un régime proche de la thermalisation et donc de l'évaporation (figure 1.19). Ces travaux montrent finalement que la structure de la couche dépend de la pression de dépôt et de la température de surface.

A la suite des premiers travaux de Messier sur l'énergie des ions [63], Anders proposa, dans le cas des procédés plasma en général, une extension du diagramme de Thornton [64], non plus en fonction de la pression mais de l'énergie cinétique des particules incidentes (notée E_{finale} ici) et de l'épaisseur de film (h_f). L'énergie cinétique dépend alors de la pression. Au contraire des travaux de Messier, Anders considère l'énergie cinétique des espèces chargées et non chargées. Grâce à ce diagramme, il met en évidence un des facteurs clés de la croissance par procédé plasma : l'énergie cinétique E_{finale}. L'ajout de l'épaisseur h_f permettait de prendre en compte les phénomènes de repulvérisation de la couche déjà deposée, selon l'énergie E_{finale}.

En résumé, ces études ont démontré que la forte différence énergétique entre pulvérisation et évaporation était la cause principale des différences microstructurales. Contrairement à ce que pouvait laisser présager la loi d'échelle (équation 1.1.26), le flux de dépôt ne semble pas jouer un rôle majeur dans ces différences. Finalement, le tableau (1.3) rassemble les différentes grandeurs caractéristiques de ces deux méthodes de dépôts.



(a) Diagramme de structure de zone en fonction du ratio $T_{substrat}/T_f$ dans le cas des dépôts par évaporation (d'après [60]).



(b) Diagramme de structure de zone en fonction du ratio $T_{substrat}/T_f$ et de la pression dans le cas des dépôts par pulvérisation (d'après [62]).

Fig. 1.19 Diagrammes de structure de zone des couches minces dans le cas de (1.19(a)) l'évaporation thermique et (1.19(b)) de la pulvérisation.

Grandeurs	Evaporation	Pulvérisation cathodique magnétron
Force motrice	Energie thermique	Quantité de mouvement
Pression de dépôt [μbar]	$10^{-3} - 10^{-6}$	$10^{0} - 10^{2}$
Libre parcours moyen [cm]	$6.7 \cdot 10^{3} - 6.7 \cdot 10^{6}$	$6.7 - 6.7 \cdot 10^{-2}$
Energie au niveau de la source/cible [eV]	$0.1 - 1.0$	$1.0 - 100$
Energie au niveau du substrat [eV]	$0.1 - 1.0$	$0.1 - 10$
Chauffage intrinsèque du substrat	Rayonnement creuset	Rayonnement cible, plasma et chambre ; e^- ; ions, atomes incidents
Vitesses de dépôt [nm/s]	$10^{-4} - 10^{-2}$	$0.5 - 2.0$

Table 1.3 Tableau comparatif entre dépôts par évaporation et par pulvérisation cathodique magnétron.

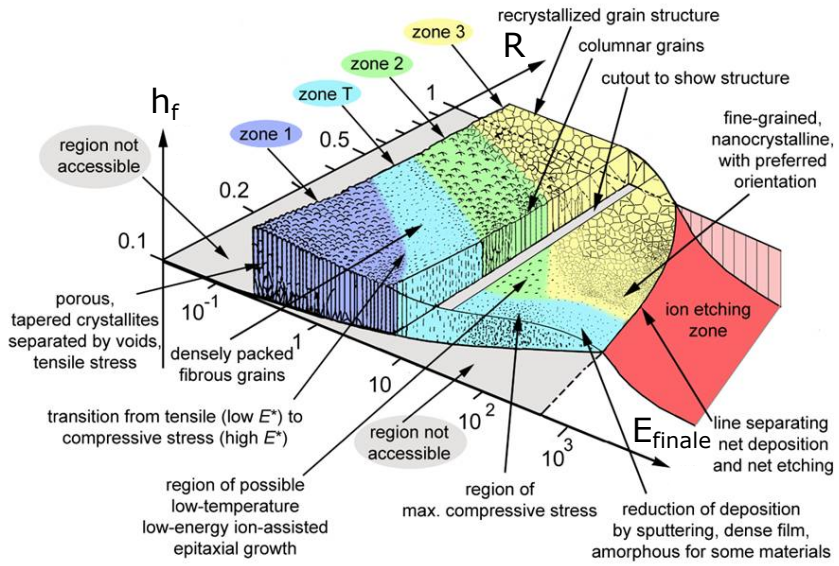


Fig. 1.20 Diagramme de structure de zones complété en fonction du ratio $R = T_{substrat}/T_f$, de l'énergie cinétique des espèces et de l'épaisseur de la couche dans le cas des dépôts par pulvérisation (d'après [64]).

La suite de ce travail s'appuiera sur ces points afin de comprendre l'impact des méthodes de dépôt sur les mécanismes de croissance et sur la microstructure des couches minces d'argent.

1.3 L'argent, un matériau d'intérêt.

1.3.1 Historique et application.

Les premières traces d'argent datent de la période prédynastique de l'Egypte, en -5'000 avant JC. A l'époque non exploitées, les mines d'argent le devinrent plus tardivement, aux alentours de 2'000 ans avant JC en Espagne et 500 ans avant JC en Grêce, marquant son utilisation plus intense. Les premiers procédés chimiques, destinés à l'analyse de métaux précieux (coupellation) virent alors le jour. Quelques centaines d'années plus tard, l'argent se démocratisa lorsque les romains décidèrent d'en faire le composé principal de leurs pièces de monnaie. Le nom abusif "argent" prit d'ailleurs racine dans cette utilisation, à l'époque du Moyen-Âge. L'argent se développa par la suite dans de nombreux domaines pour finalement devenir un matériau clé de la civilisation actuelle [65].

Etymologiquement, "argent" vient du grec $\alpha\rho\gamma\nu\rho\varsigma$ signifiant brillant, en accord avec son aspect quand il est pur. Ductile et maléable, l'argent est un excellent conducteur électrique et thermique. Il est d'ailleurs très utilisé dans l'industrie pour ces propriétés. Généralement isolé depuis l'argentite (Ag_2S), l'argent est extrait du sol en grande quantité chaque année (17'900 tonnes en 2000). Il est aujourd'hui majoritairement utilisé dans l'industrie électronique, pour des usages bactéricides, en tant que catalyseur, en bijouterie, dans l'industrie du verre et pour sa résistance chimique.

1.3.2 Argent, énergie de surface et mode de croissance thermodynamique.

1.3.2.1 Généralités sur l'argent.

L'argent métallique, de symbole Ag, cristallise dans un réseau de Bravais cubique faces centrées avec un paramètre de maille de 0.409 nm (tableau 1.4). Il existe ainsi trois familles de plans cristallins de bas indices : (001), (101) et (111) (figure 1.21).

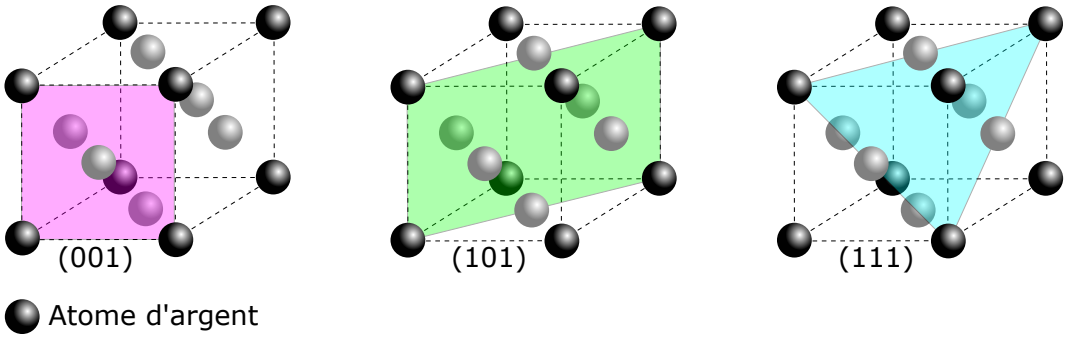


Fig. 1.21 Représentation des différentes familles de plans cristallins de l'argent (d'après [4]).

Chacun de ces trois plans met en jeu sa propre énergie de surface. La création de surfaces du type (001), (101) et (111) requiert respectivement 1.20, 1.29 et 1.12 $J \cdot m^{-2}$ [66]. La face (111) est donc plus favorable énergétiquement. Les propriétés physiques essentielles de l'argent, nécessaires pour la suite de ce travail, sont résumées dans le tableau (1.4).

La courbe de vapeur saturante, paramètre clé lors du dépôt par évaporation, est également présentée en figure (1.22). La température de dépôt étant de 1050°C (voir chapitre 2), la pression

Symbole	Ag
Numéro atomique	47
Masse atomique	107.87
Configuration électronique	[Kr] $5s^1$ $4d^{10}$
Rayon atomique [pm]	160
Point de fusion [°C]	961.78
Etats d'oxydation	+I et +II
Système cristallographique	CFC
Paramètre de maille [nm]	0.409
Conductivité électrique $[\Omega^{-1} \cdot m^{-1}]$	$63 \cdot 10^6$
Conductivité thermique $[W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}]$	429
Coefficient d'expansion thermique $[K^{-1}]$	$16.5 \cdot 10^{-6}$
Module de Young [GPa]	83
Coefficient de Poisson	0.37

Table 1.4 Propriétés physiques de l'argent (d'après [65]).

de vapeur saturante correspondante y est indiquée.

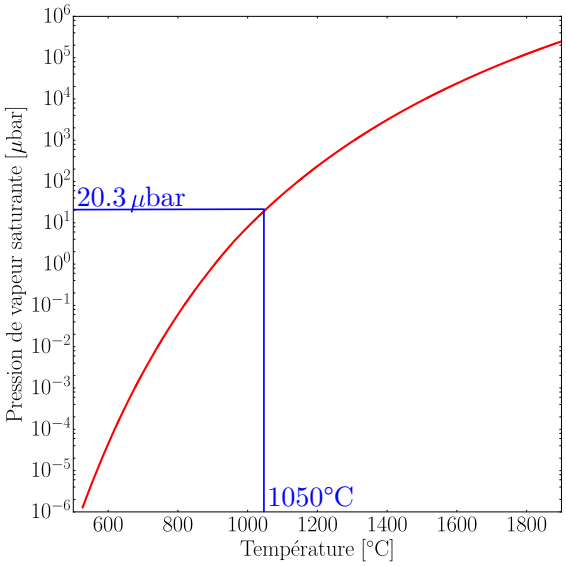


Fig. 1.22 Courbe de pression de vapeur saturante de l'argent (d'après [4]).

1.3.2.2 Croissance thermodynamique des couches minces d'argent.

L'argent est très souvent utilisé dans les empilements de couches minces. La littérature donne ainsi accès à des valeurs d'énergie d'adhésion entre l'argent et différents substrats. Celles-ci sont mesurées expérimentalement par des méthodes mécaniques telles que le clivage ou l'indentation [67, 68]. Ces valeurs peuvent également être calculées par la théorie de densité fonctionnelle. Dans cette étude, nous chercherons à évaluer l'impact de sous-couches telles que l'oxyde de silicium et l'oxyde de zinc sur la croissance de l'argent. Ces sous couches présentent respectivement des énergies de surface de l'ordre de 0.325 J/m^2 [69] et de 1.0-3.0 J/m^2 (selon la terminaison et le taux d'oxygène, d'après [70]).

Avec la volonté d'évaluer le critère de Bauer (*c.f.* partie 1.1.2.2) sur ces deux systèmes, des valeurs d'énergie d'adhésion entre l'argent et ces différents matériaux ont été référencées dans le tableau [10] (1.5).

Interfaces	A à l'interface // $[J \cdot m^{-2}]$	γ $[J \cdot m^{-2}]$
Verre//Ag	-	0.244 [69]
SiO_x//Ag	0.42 [71]	0.21
Verre/ZnO//Ag/ZnO	1.40 [67]	0.70

Table 1.5 Energies d'adhésion A entre l'argent et différentes sous-couches et énergies de surface γ associées ($\gamma = 0.5A$). Les interfaces sont réprésentées par le symbole //.

Le mode de croissance thermodynamique prévu par le critère de Bauer est ainsi déterminé (tableau 1.6)

Interfaces	Mode de croissance de l'argent
Verre//Ag	Völmer-Weber
SiO_x//Ag	Völmer-Weber
Verre/ZnO//Ag	Frank-Van der Merwe

Table 1.6 Modes de croissance de l'argent sur différentes sous-couches, calculés à partir du critère de Bauer (partie 1.1.2.2) sur les interfaces données. Les interfaces sont réprésentées par le symbole //. Le calcul est effectué à partir de l'énergie de surface de l'argent (111).

L'argent possède donc des modes de croissance différents selon les substrats utilisés dans cette étude. Sur le verre et l'oxyde de silicium, l'argent croît selon le mode Völmer-Weber (3D). Dans le cas de l'oxyde de zinc, la croissance devrait suivre le mode Frank-Van der Merwe. Bien évidemment, conclusions émises à partir de données thermodynamiques ne prennent pas en compte la méthode de dépôt et les facteurs cinétiques. A cet effet, la partie suivante y sera consacrée.

1.3.3 Mécanismes de croissance cinétique de l'argent.

Dans notre cas, la problématique se complexifie évidemment puisqu'il est question d'une croissance hors équilibre. Au delà des concepts thermodynamiques, les travaux successifs sur les diagrammes de structure de zones [60, 63, 64] permirent d'affiner les critères en prenant également en compte la température de fusion du matériau T_f, la température du substrat $T_{substrat}$ et l'énergie cinétique des espèces déposées. Du fait de la température de fusion de l'argent (tableau 1.4, R<0.3) et des énergies mises en jeu lors des dépôts (par évaporation et par pulvérisation cathodique magnétron), la croissance attendue est de type Völmer-Weber, au délà de la nature du substrat. Deux critères s'opposent alors dans le cas du ZnO, puisqu'un mode de croissance 2D est attendu thermodynamiquement. Pour nuancer cette contradiction, il très probable que la croissance soit de type 3D, avec toutefois des différences de mouillabilité des îlots formés. Ceci sera ainsi l'objet d'une étude dans le chapitre 6.

Préalablement, cette partie est dédiée à la littérature consacrée à la croissance des couches minces d'argent. Il existe en effet de nombreux travaux sur les mécanismes de croissance des couches d'argent. Ces travaux tentent d'identifier les différentes étapes de croissance et de mettre

10. Ne connaissant pas sa stoechiométrie exacte, la silice native est notée SiO_x et non pas SiO_2.

en relation le procédé de dépôt et la microstructure. Ceux de Wilcock *et al.* [72] portaient sur le procédé d'évaporation thermique. Ils s'appuyaient sur le développement d'outils *in situ* tels que la mesure de contraintes mécaniques mais également *ex situ* telles que l'imagerie électronique en transmission. Par la suite, d'autres études ont porté sur des voies de dépôt différentes telles que le jet moléculaire [73], ou le HiPIMS [74]. Elles sont en revanche peu présentes dans le cas du dépôt par pulvérisation cathodique DC [9, 75, 11, 76, 77]. Une liste non exhaustive de ces travaux est proposée ici. Elle permet de présenter un aspect global de la connaissance actuelle des étapes de croissance des couches d'argent et sur les paramètres cinétiques clés.

1.3.3.1 Identificaton des étapes de dépôts par évaporation thermique.

Wilcock *et al.* [72] furent parmi les pionniers dans l'étude des mécanismes de croissance des couches d'argent. Grâce à une étude couplant mesures de contraintes mécaniques *in situ* et imagerie électronique (figure 1.23) pour le système Ag/verre, ils purent compléter d'anciennes études DRX [78] et identifier les différentes étapes de croissance des couches d'argent : (a) une première étape de nucléation d'îlots amorphes ; (b) une étape pendant laquelle les îlots amorphes se transforment en une couche cristalline, lorsque la couverture est de 2/3 du substrat ; (c) une étape pendant laquelle le paramètre de maille des îlots augmente pour atteindre le paramètre de maille de l'argent massif ; (d) une étape de diminution du nombre de cristallites dans les îlots, et également du nombre d'îlots ; (e) l'obtention finale d'une couche continue par fermeture des derniers trous à la surface du substrat.

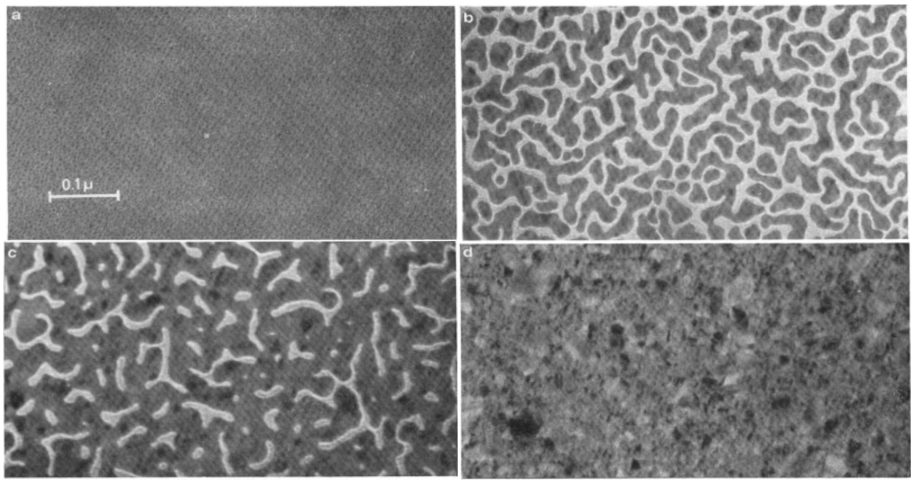


Fig. 1.23 Images obtenues par microscopie électronique en transmission d'une couche d'argent déposée par évaporation à (a) 1 nm (b) 6 nm (c) 8 nm (d) 13 nm (d'après [72]).

L'amélioration des techniques d'imagerie et de techniques *in situ* a permis par la suite un grand nombre d'études complémentaires sur les mécanismes de croissance et de relaxation, particulièrement à l'aide de mesures mécaniques. Ces études se sont largement focalisées sur les phénomènes intervenant en début de croissance. En complément des travaux de Wilcock, plusieurs aspects ont pu ainsi être confirmés. Il a été observé qu'une première phase de nucléation d'îlots avait d'abord lieu. Aussi, cette phase serait suivie d'une évolution du paramètre de maille des îlots d'argent dans le régime pré-coalescence [79, 80, 81, 82]. Ce phénomène est expliqué par la présence de contraintes de surfaces, disparaissant avec le grossissement des îlots. Des modèles ont ainsi vu le jour dans le but de prévoir ces contraintes aux interfaces. D'autres études ont confirmé mécaniquement une diminution de la densité de grains du fait de leur coalescence. Des modèles se sont attelés à décrire cette phase [83, 84, 85]. Après obtention d'une couche continue, il a été proposé que les atomes

parvenant à la surface se dirigeaient préférentiellement -pour des raisons de potentiel chimique- vers les joints de grains, jusqu'à les combler [38, 86]. Les joints de grains seraient en effet, lors du dépôt, des zones d'adsorption plus stables que la surface des grains elle-même en raison de leur plus faible potentiel chimique. Cet argument est en revanche caduc en dehors des dépôts, puisqu'il est lié à la supersaturation, elle-même liée à la présence d'un flux d'atomes.

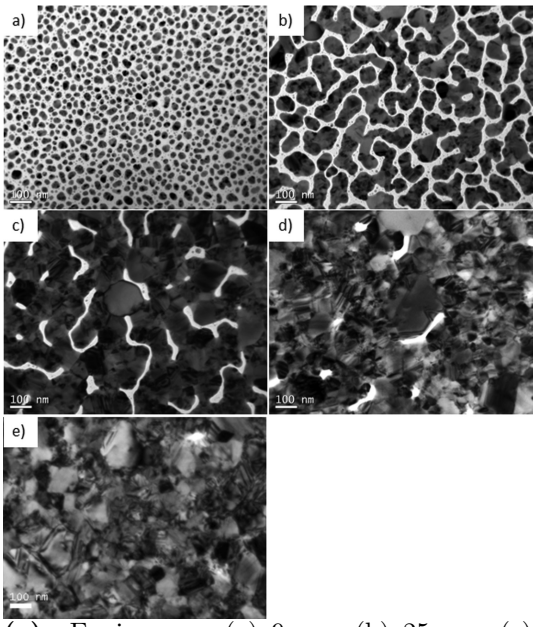
En somme, les phénomènes de croissance dans les couches d'argent obtenues par évaporation ont largement été explorés depuis une soixantaine d'années. Les techniques expérimentales étant restées sensiblement les mêmes malgré leurs améliorations respectives (notamment les mesures mécaniques), ces études se sont plus récemment focalisées sur le développement de modèles théoriques prédictifs. Elles ont malgré tout permis de mettre en avant les étapes de croissance de l'argent ainsi que différentes hypothèses sur l'origine des phénomènes physiques. Dans la suite (chapitre 3), la croissance des couches minces sera détaillée dans le cadre des mesures *operando*, à la lumière de ces hypothèses. Il sera alors question, de manière plus précise, d'associer les modèles et les fondements théoriques abordés dans cette partie, aux mesures de contraintes mécaniques, de réflectivité optique et de résistivité électrique.

1.3.3.2 Influence de la sous-couche de croissance.

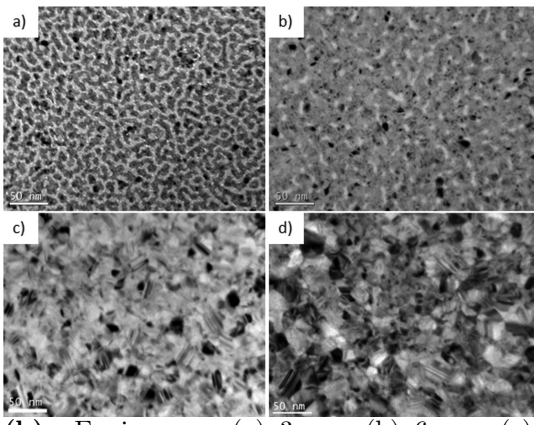
Les étapes de croissance ont été identifiées lors des dépôts par évaporation, tandis que les travaux concernant la technique par jets moléculaires ont permis de déterminer les facteurs clés de la croissance [73]. Toujours en couplant imagerie électronique et mesures mécaniques *in situ*, l'influence de la sous-couche (ici Ge et SiO_x) vis à vis de la croissance a été étudiée. Il a en effet été montré que les étapes de croissance pouvaient être obtenues à plus faible épaisseur équivalente à l'aide de sous-couches modifiant la diffusion de l'argent, ici le germanium. En d'autres termes, une sous-couche de germanium permettait d'obtenir une continue d'argent à plus faible épaisseur, en comparaison aux surfaces de verre ou de mica (figure 5.3). Des résultats semblables ont été observés dans le cas de couches d'argent pulvérisées sur des sous-couches métalliques (Ni, W, Ti) ou des matériaux semi-conducteurs (ZnO) [7, 87]. Dans la suite, il sera ainsi question d'évaluer cet effet dans le cas de couches d'argent déposées sur des sous-couches d'intérêt industriel : l'oxyde de silicium et l'oxyde de zinc.

1.3.3.3 Effets de l'énergie cinétique et du temps de relaxation.

L'avènement du dépôt par voie HiPIMS a entraîné le développement important du nombre d'études concernant les mécanismes de croissance de couches par ce procédé. Du fait de ses spécificités, cette technique a permis d'exacerber certains effets cinétiques (énergie cinétique des espèces déposées, temps de relaxation de la couche), jusqu'ici moins explorés. Des travaux ont notamment permis de mettre en évidence l'influence de l'énergie cinétique des différents types d'argent (Ag, Ag^+, Ag^{2+}) dans la croissance de couches et ses propriétés mécaniques [74]. Il a été démontré que cette énergie modifiait la densité des couches et leur stabilité mécanique par incorporation d'atomes (Ag, Ar) dans les couches déjà déposées [88]. Egalement, il a été observé que le temps de relaxation entre les phases de dépôt par impulsion jouait un rôle sur le temps de diffusion des adatomes. Plus précisément, le temps laissé aux adatomes pour diffuser entre les impulsions permet d'ajuster le temps de vie des adatomes, la densité de nucléation et la coalescence [89]. Ceci prouve alors l'existence de nouveaux leviers afin de contrôler les mécanismes de croissance et ainsi la microstructure de couche. Notamment, il est possible d'appliquer ce formalisme [temps de dépôt/temps de relaxation] aux dépôts par alimentation DC en obstruant le pulvérisateur de manière séquencée. Des études concernant l'influence de l'énergie cinétique et des dépôts séquentiels dans le cas des dépôts DC seront ainsi menées dans les chapitres 4 et 5.



(a) Epaisseurs : (a) 9 nm, (b) 25 nm, (c) 45 nm, (d) 67 nm, (e) 100 nm.



(b) Epaisseurs : (a) 3 nm, (b) 6 nm, (c) 25 nm, (d) 45 nm.

Fig. 1.24 Images obtenues par microscopie électronique en transmission pour différentes épaisseurs de couche d'argent déposée par jet moléculaire sur (1.24(a)) silice et (1.24(b)) germanium (d'après [73]).

1.3.3.4 Cas du dépôt pulvérisation cathodique DC.

Dans l'industrie du verre, les dépôts de couche d'argent sont très souvent réalisés par pulvérisation cathodique magnétron DC, pour des raisons de versatilité et de vitesse de dépôt. Pour autant et comme précisé en introduction, le nombre d'études sur les mécanismes de croissance par cette voie de dépôt reste encore limité aujourd'hui.

Historiquement, cette problématique a été abordée pour les métaux à travers les mesures de contraintes mécaniques, dont Windischmann [90] et Thornton [62] étaient les pionniers. Les mesures mécaniques étant le meilleur outil pour des études *operando*, elles ont été intensément utilisées par la suite dans le cas du cuivre [91, 92], du molybdène [11, 93], du chrome [94], du nickel [95] et de l'or [96]. Malgré l'étude fréquente de l'argent déposé par pulvérisation cathodique DC, l'étude des mécanismes de croissance n'est intervenue que très récemment [11, 9, 75]. Il a ainsi été confirmé que le mécanisme de croissance 3D de l'argent était lié à sa mobilité surfacique. Puis à travers des mesures mécaniques et optiques, les épaisseurs correspondant à la coalescence des îlots et à une couche continue ont été déterminées. Pour finir, ces travaux ont souligné que l'instabilité de la couche d'argent après dépôt était liée à la mobilité de surface des adatomes. D'autres études ont été menées à l'aide d'outils *in situ* complémentaires, tels que la résistance de couche [7], la réfléctivité différentielle dans la gamme UV-visible [97, 98, 99, 100] ou infrarouge [101], l'ellipsométrie [102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109], ou encore l'interférométrie laser [110].

Des travaux ont séparément été menés à l'aide de technique *ex situ* telles que l'AFM, la résistivité, des mesures optiques par transmission/absorption/réflexion et la DRX [111, 6, 112, 76, 5, 113]. Ils ont mis en évidence l'influence de la sous-couche sur la mouillabilité de l'argent, de la présence d'oxygène, du gaz neutre (Ar, Kr) et du potentiel cathodique sur les propriétés finales de la couche d'argent. Ils n'ont cependant pas traité des mécanismes de croissance eux-mêmes.

En résumé, il n'existe aujourd'hui aucune étude *operando* détaillée portant sur les mécanismes de croissance des couches d'argent par pulvérisation cathodique magnétron DC. Certaines études *ex situ* ont été menées mais ne donnent accès qu'à des informations sur la structure finale. D'autres travaux ont été menés de manière *operando*, sans toutefois se focaliser sur l'argent lui-même. Egalement, ces travaux ne faisaient appel qu'à un seul outil de mesure. Seules les études d'Abadias *et al.* [75, 11] couplaient plusieurs techniques complémentaires.

De par les travaux menés jusqu'ici, il est possible d'adapter des méthodologies déjà existantes et employées sur d'autres matériaux Völmer-Weber (Cu, Au, Ni) et sur d'autres voies de dépôts (évaporation, MBE, HiPIMS) afin de comprendre l'influence des paramètres de dépôt. Il serait ainsi judicieux de coupler des techniques *operando* afin d'obtenir de chacune d'elle des informations sur les étapes de croissance. Finalement, cela permettrait à la fois d'identifier les différentes étapes de croissance de l'argent et d'étudier ensuite l'influence des paramètres de dépôts sur la physique du dépôt, la cinétique de croissance et la microstructure finale. La figure (1.25) résume l'ensemble des paramètres procédé relatifs à la pulvérisation cathodique magnétron DC. Egalement, on y retrouve les paramètres physiques associés ainsi que les facteurs cinétiques clés de la croissance, jouant un rôle dans les différents aspects de la microstructure.

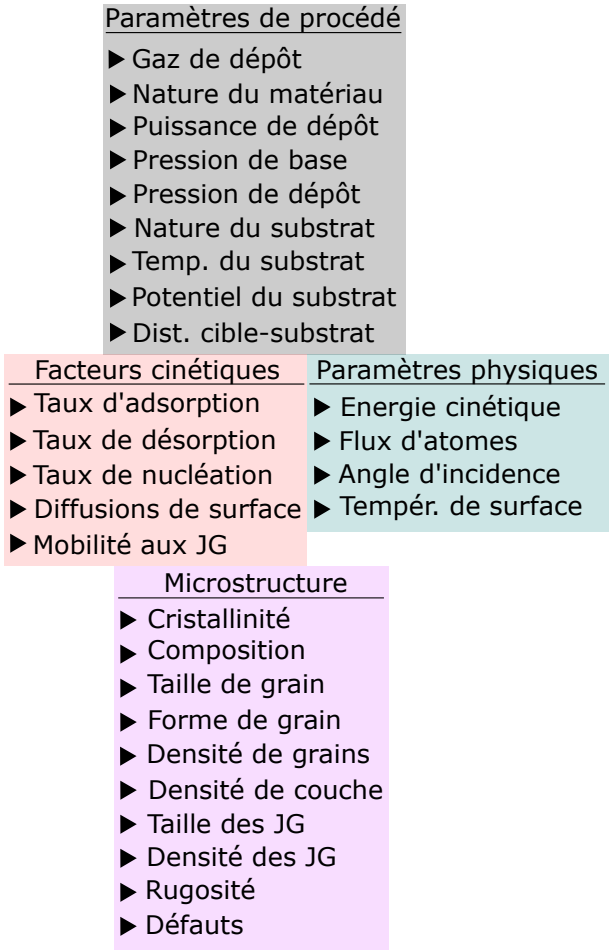


Fig. 1.25 Résumé des différents paramètres de procédé de la pulvérisation cathodique magnétron et des paramètres physiques, cinétiques et microstructuraux. A noter que JG signifie "joint de grains".

Parmi les paramètres de dépot, il sera question dans la suite d'étudier l'influence de la puissance, de la pression, et du gaz de dépôt mais aussi du temps de relaxation lors de dépôts séquentiels. Il sera également question de la sous-couche de croissance -ou substrat-. Enfin plus généralement,

il sera question de la voie de dépôt, en comparant pulvérisation et évaporation. Les dépôts seront étudiés par mesures de contraintes mécaniques, de réflectivité optique différentielle et de résistivité électrique. Du fait des faibles contraintes mécaniques présentes dans les couches d'argent, un nouveau type de mesure, plus résolu, sera dévéloppé. Pour des raisons liées à la luminosité du plasma, il sera également question de développer une méthode de mesure de réflectivité différentielle tenant compte de cet effet. Un montage de mesure de résistivité électrique sera également adapté aux mesures *operando* avec une sous-couche n'ayant pas subi un retour dans les conditions atmosphériques.

1.3.4 Instabilité de l'argent.

1.3.4.1 Instabilité due à la mobilité.

Pour étudier les mécanismes de croissance, il est d'usage de corréler les paramètres de procédé, les aspects cinétiques de croissance et la microstructure finale. Pour cela, des méthodes de caractérisations structurales *ex situ* sont préférentiellement utilisées (type microscopie électronique par exemple). Les effets du dépôt sont associés à la microstructure finale selon l'hypothèse que la couche est stable après dépôt. Cependant, les matériaux à faible température de fusion -comme l'argent- ont la particularité d'être fortement mobiles à la surface du substrat (*c.f.* partie 1.2.3). A ceci s'ajoute le fait que les dépôts par voie magnétron et évaporation sont effectués hors équilibre. Cela implique que les couches obtenues sont dans des états métastables, d'autant plus instables que la mobilité des adatomes est forte. Cette instabilité a d'ailleurs été mesurée mécaniquement pour l'or, le cuivre et l'argent [11]. Elle se traduit par une relaxation de contraintes mécaniques dont l'amplitude est faible pour de faibles épaisseurs de dépôt [91] et beaucoup plus importante lorsque la couche est épaisse [114]. Cette relaxation a notamment donné lieu à plusieurs travaux [115, 116] dans lesquels elle est utilisée afin d'identifier les raisons de l'instabilité des couches. Il a été conclu que les causes majeures étaient les joints de grains, les défauts internes aux grains et le refroidissement de la couche après dépôt.

Ces travaux montrent donc qu'il est impossible d'étudier fidèlement la microstructure d'un matériau à faible température de fusion à l'aide de mesures *ex situ*. Cela impose donc l'utilisation d'outils *in situ* et *operando* et renforce le premier aspect pour lequel elles étaient utiles : l'obtention d'informations à tout instant du dépôt. Egalement, il apparaît que l'étude de l'instabilité des couches pendant/après dépôt fait partie intégrante de l'étude des mécanismes de croissance. On s'attardera aussi sur cet aspect dans le chapitre 5.

1.3.4.2 Instabilité due à l'oxydation.

L'argent peut, en plus de sa mobilité, avoir tendance à s'oxyder. Plus oxydable que l'or mais moins que la plupart des matériaux, ceci joue cependant un rôle majeur lors d'un dépôt à l'échelle nanométrique. Le diagramme d'Elligham de l'argent est ici tracé (figure 1.26(a)) à partir de l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0$ [kJ · mol^{-1}] [4] :

$$\Delta_r G^0(T) = RTlog\frac{P_{O_2}}{P^0} = -27.0 + 57.8 \cdot 10^{-3}T \tag{1.3.1}$$

L'oxyde d'argent apparaît donc instable à haute température (T>200°C) (figure 1.26(a)). En dessous de cette température, la stabilité de l'oxyde d'argent dépend de la pression partielle d'oxygène (figure 1.26(b)). A pression ambiante, la pression partielle d'oxygène est de 21%. Dans ces conditions, l'oxyde est instable au dessus de 150°C. Il est donc présent dans des conditions standards de température et de pression (23°C, 1013 hPa). En revanche, il est intuitivement beaucoup plus instable à des pressions partielles d'oxygène très faibles, correspondant à nos conditions

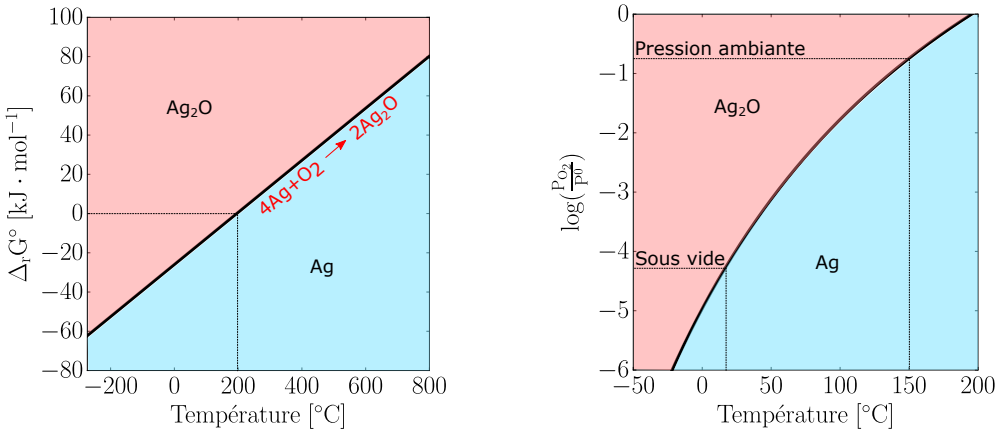


Fig. 1.26 Diagrammes de phase de l'argent en fonction de (1.26(a)) la température et (1.26(b)) de la pression et de la température (d'après [4]).

pratiques de dépôt. A pression réduite, il est supposé, dans une hypothèse la plus restrictive possible, que l'intégralité de l'oxygène présent dans la chambre à vide provient au minimum de l'ajout d'argon pur à 99.995% lors du dépôt par pulvérisation. L'oxygène est alors présent au minimum à 0.005%. A cette pression partielle, l'oxyde d'argent est donc instable à partir de $20°C$. Il ne sera donc pas présent dans des conditions normales de dépôt. Néanmoins lors d'un dépôt réactif avec ajout d'oxygène, la pression partielle en oxygène est plus élevée. L'oxyde d'argent est donc stable jusqu'à des températures plus élevées. Il devra donc être pris en compte dans ces conditions.

1.4 Démarche de travail.

Comme précisé dans cette partie, nous nous intéressons par la suite à l'étude des mécanismes de croissance des couches d'argent. Le but est de répondre à cette problématique dans le cas des dépôts par pulvérisation cathodique magnétron selon plusieurs idées.

La première idée est d'identifier les différentes étapes intervenant lors de la croissance des couches minces d'argent par pulvérisation cathodique magnétron. Pour cela, cette étude s'appuie sur trois techniques de mesure *operando* présentées par la suite : les contraintes mécaniques, la résistivité électrique et la réflectivité optique différentielle. L'originalité de la démarche se situe ici d'abord dans le fait de coupler ces trois méthodes afin de parvenir à des informations croisées et pertinentes sur chaque étape de croissance. Les mesures de réflectivité permettent d'identifier, en terme d'épaisseur, le début de la coalescence dans la couche d'argent. Toujours en terme d'épaisseur équivalente, les mesures de résistivité donnent accès au seuil de percolation et à l'identification de la couche uniforme. Pour terminer, les mesures mécaniques permettent d'identifier un stade de coalescence avancée et l'obtention d'une couche continue. Elles sont également employées afin d'étudier la stabilité après le dépôt de la couche d'argent. L'ensemble de la croissance (incluant la relaxation après dépôt) est ainsi étudiée. Toutes ces mesures sont également corrélées à des outils microstructuraux afin d'y identifier les étapes de croissance en terme de morphologie de couche.

La seconde idée est de comprendre la relation entre les mécanismes et la pulvérisation cathodique magnétron DC. Pour cela, l'objectif est de modifier ces mécanismes en jouant sur différents paramètres de dépôt tout en effectuant des mesures *operando*. Il est ainsi question de l'influence de la puissance, de la pression, et du gaz de dépôt mais aussi du temps de relaxation lors de dépôts séquencés. Aussi, il est d'intérêt de comprendre les effets de la sous-couche de croissance -ou substrat-. Ces effets sont étudiés à la lumière d'une autre voie de dépôt : l'évaporation thermique. Encore une fois, ces mesures sont corrélées à des caractérisations microstructurales.

Ces travaux s'effectuent dans l'optique de :
- développer des outils de mesure *operando* adaptés aux dépôts d'argent par pulvérisation,
- développer le formalisme de leur analyse,
- apporter une compréhension plus fondamentale de la croissance d'argent par pulvérisation cathodique magnétron.

1.5 Conclusion du chapitre.

Cette partie était consacrée aux aspects fondamentaux de nos travaux.

Dans un premier temps, il fut question des modèles thermodynamiques décrivant les premiers stades de la croissance des couches minces. Ensuite, nous nous sommes focalisés sur les modèles cinétiques atomistiques permettant de décrire la nucléation et la croissance des couches hors équilibre. Puis nous avons abordé les différentes étapes de croissance des couches polycristallines selon un mode 3D, telles qu'elles sont empiriquement présentées dans la littérature. Le flux d'atomes lors du dépôt, la diffusion du matériau -liée à sa température de fusion- et la température du substrat se sont avérés fondamentaux.

Dans un second temps, les procédés d'évaporation thermique et de pulvérisation cathodique magnétron ont été présentés à travers leurs différents aspects, toujours avec l'idée de relier le procédé de dépôt à la microstructure de couche. Il était ainsi question, pour chacun de ces procédés, de souligner les paramètres clé pouvant jouer un rôle dans les mécanismes de croissance des couches d'argent et leurs microstructures.

Enfin dans une dernière partie, nous nous sommes focalisés sur l'argent. Après des considérations générales sur ce matériau et sur les aspects thermodynamiques du problème, une revue de la littérature sur les mécanismes et étapes de croissance par divers procédés a été faite. Plusieurs facteurs jouant un rôle dans les mécanismes ont ainsi été identifiés : nature chimique du substrat, énergie cinétique des espèces déposées, temps de relaxation, présence d'oxygène, notamment. Pour finir, l'utilisation de mesures *in situ* et *operando* s'est vue justifiée par des problèmes d'instabilité des couches d'argent du fait de sa forte mobilité et de sa possible oxydation à basse pression.

Chapitre 2

Méthodes de dépôt et techniques de mesure.

Sommaire du chapitre

2.1 Dépôts des couches minces. 43
2.1.1 Les substrats. 43
2.1.2 Dépôt des couches d'argent. 45
2.1.3 Autres dépôts. 46
2.2 Techniques de mesure *in situ* et *operando*. 47
2.2.1 Techniques de suivi *operando* de la croissance des couches d'argent. 47
2.2.2 Mesure de la composition chimique des couches par techniques *in situ*. . . 48
2.3 Techniques de mesure *ex situ*. 49
2.3.1 Caractérisations microstructurales. 49
2.3.2 Caractérisations physiques. 52
2.4 Outils de modélisation. 56

Ce chapitre décrit l'ensemble des techniques, expérimentales et numériques, utilisées au cours de cette thèse. Les techniques de préparation d'échantillons y sont d'abord présentées au travers des différents substrats, matériaux déposés et procédés de dépôt. Les méthodes d'analyse sont ensuite décrites unes à unes, selon leur nature *ex situ*, *in situ* ou *operando*. Les mesures dites *operando* sont effectuées pendant les dépôts de couches alors que celles dites *in situ* sont faites hors dépôt mais sans remise à l'air de l'échantillon, contrairement aux mesures *ex situ*.

2.1 Dépôts des couches minces.

Les couches minces sont déposées sur des substrats de différents types : des substrats de silicium cristallin et des membranes de nitrure de silicium. Elles sont obtenues par pulvérisation cathodique magnétron et par évaporation dans le cas de l'argent, et uniquement par pulvérisation cathodique magnétron pour les autres couches (ZnO : Al, Mo, Ti). Cette partie se consacre aux différents types de substrats, matériaux déposés et procédés associés.

2.1.1 Les substrats.

Cette étude s'ancre dans le contexte industriel verrier dont le substrat est le verre et dont le composant principal est la silice. La nature de la surface du verre étant mal maitrisée en raison de sa forte réactivité, ce substrat nécessite des précautions d'emploi particulières comme le dépôt de couches tampon. Notre étude s'est ainsi tournée vers un substrat stable chimiquement et dont la nature est proche : le silicium cristallin avec sa couche d'oxyde native. Des substrats de nitrure de silicium ont également été employés à des fins techniques et particulièrement pour des observations en microscopie électronique en transmission. On décrira dans la suite chacun de ces substrats ainsi que leurs intérêts techniques.

2.1.1.1 Substrats de silicium.

Lors de ces travaux, les dépôts de couches minces ont été faits sur des substrats de silicium commerciaux d'un diamètre de 2" et d'orientation cristalline (001) [4]. De par l'oxydation de sa surface au contact de l'atmosphère, ce substrat possède une couche d'oxyde de silicium dite "native". Cette couche est amorphe et se rapproche chimiquement de la surface du verre. La faible rugosité de surface (voir figure 2.1) fait de ce substrat un très bon candidat pour la croissance des couches. En conséquence, ces caractéristiques en font un système modèle pour notre étude s'inscrivant dans le contexte industriel de la fonctionnalisation de la surface du verre.

De plus, ce travail s'axe autour de l'utilisation de différentes techniques *operando* afin d'étudier les mécanismes de croissance des couches d'argent. Celles-ci demandent l'utilisation de substrats spécifiques. En particulier, l'étude des contraintes mécaniques intrinsèques à travers la courbure du système couche mince-substrat requiert des substrats les plus fins possibles. Pour cause, la sensibilité de la mesure est intrinsèquement liée son épaisseur. Les mesures de réflectivité optique différentielle et de résistivité des couches d'argent n'imposent quant à elles aucunes contraintes de ce type. Ainsi, l'épaisseur de nos substrats a été adaptée à la nature de la mesure effectuée. Pour s'assurer que cela n'avait aucun impact en terme de croissance, la chimie et la rugosité de surface ont été préalablement contrôlées par photoémission (partie 2.2.2) et à l'aide d'un microscope à force atomique (partie 2.3.1.1). L'épaisseur de la couche native d'oxyde de silicium a été déterminée par ellipsométrie (partie 2.3.2.4). Enfin, l'épaisseur du substrat h_S a été systématiquement mesurée à l'aide d'un micromètre type Palmer après chaque dépôt, en considérant ce dernier négligeable.

Le tableau (2.1) rassemble les caractéristiques des différents substrats employés lors de cette étude.

Référence	h_S [μm]	R_Q [nm]	h_{SiO_x} [nm]	Fournisseur
A	300 $\pm$6	0.144	2.1	Neyco
B	150 $\pm$4	0.212	2.3	Neyco
C	100 $\pm$3	0.150	2.7	Neyco
D	100 $\pm$2	0.163	2.2	Waferworld

Table 2.1 Caractéristiques des différents substrats de silicium (001) utilisés. On indique : leur épaisseur h_S, leur rugosité de surface R_Q quadratique (dont la définition est précisée dans la suite) et l'épaisseur de la couche oxydée à leur surface h_{SiO_x}.

En raison de la similarité de rugosité de surface (faible écart-type) entre ces substrats et du caractère amorphe de la couche d'oxyde, on suppose que la croissance de l'argent n'est pas affectée par le lot de substrats.

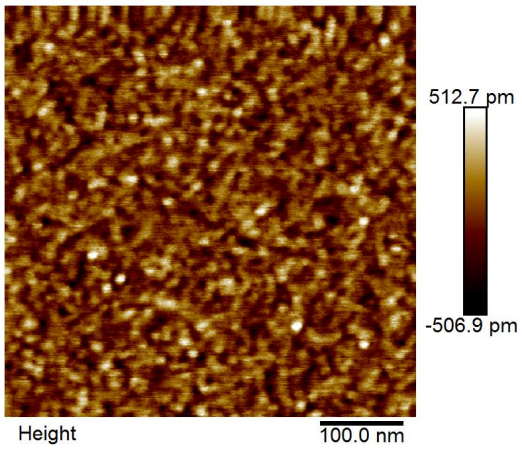


Fig. 2.1 Mesure AFM en hauteur de la surface d'un substrat de silicium de type A.

Les propriétés mécaniques du silicium (001), à savoir son module de Young E_S, les coefficients de Poisson ν_S et d'expansion thermique α_S, sont rapportées dans le tableau (2.2). L'orientation cristalline du silicium a été choisie pour pour des raisons d'homogénéité de déformation [117]. Ces valeurs numériques seront utilisées dans la suite de ce travail pour analyser les mesures mécaniques.

E_S [GPa]	ν_S	α_S [m $\cdot$ K^{-1}]
179	0.22	$3.08 \cdot 10^{-6}$

Table 2.2 Propriétés mécaniques des substrats de silicium (001) (d'après [19] [118]).

Pour terminer, ces substrats ont déjà subi un nettoyage chimique de la part du fournisseur. Ils ont donc été utilisés tels quels après un simple depoussiérage à l'aide d'un jet d'azote sec.

2.1.1.2 Membranes de nitrure de silicium.

A des fins techniques, des dépôts ont été effectués sur des membranes de nitrure de silicium fournies par Ted Pella, Inc. Elles ont l'intérêt d'être suffisamment fines (15 nm) pour être en partie transparentes au faisceau d'électrons à 200 keV d'un microscope électronique en transmission

(MET). Ainsi, les dépôts réalisés directement sur ces membranes peuvent être observés en vue plane. Cette configuration est en effet adaptée pour obtenir, entre autres, des informations sur la taille des grains d'argent dans le plan.

2.1.2 Dépôt des couches d'argent.

Afin d'étudier les mécanismes de croissance dans leur globalité, les couches d'argent ont été déposées à l'aide de deux techniques PVD différentes : l'évaporation thermique et la pulvérisation cathodique magnétron. Nous avons présenté précédemment le principe théorique de chacune de ces deux techniques (dans le chapitre 1). Nous décrirons ici uniquement les aspects instrumentaux.

2.1.2.1 Par pulvérisation cathodique magnétron.

La chambre MISSTIC (fournie en partie par Vinci-Meca 2000), présente l'intérêt de pouvoir effectuer des mesures *operando* lors de dépôts sur des substrats fixes. Elle permet -si besoin- de déposer plusieurs matériaux successivement à l'aide de ses trois pulvérisateurs cathodiques magnétron M1, M2 et M3, en translatant le bras porte-échantillon (figure 2.2). Ce dernier est adapté aux substrats circulaires d'un diamètre de 2". Le pulvérisateur M2 est ajustable verticalement afin de modifier la distance cible-substrat. Il est également aligné avec les bras optiques, permettant d'effectuer des mesures *operando* en parallèle. Ces bras optiques font face à des hublots en silice, situés eux-mêmes à une distance d'environ 50 cm du substrat.

Le système de pompage de la chambre est composé d'une pompe primaire permettant d'atteindre des vides de l'ordre de 10 μbar et d'une pompe turbomoléculaire servant à atteindre un vide limite de 10^{-5} μbar. Deux gaz de dépôt sont utilisés : l'argon et l'oxygène. L'injection d'argon se fait au centre de la chambre. Pour l'oxygène, cette injection se fait au niveau des pulvérisateurs M1 et M3, à proximité des cibles. Le débit de gaz est contrôlé par des débimètres électroniques. Il peut être fixé de 1 sccm à 80 sccm pour l'argon et de 1 sccm à 22 sccm pour l'oxygène. Le réglage de la pression de dépôt est fait en ajustant l'ouverture de la vanne tiroir de pompage. Celle-ci permet d'atteindre un débit de gaz donné afin d'obtenir la pression voulue, entre 0.1 μbar et 100 μbar. Les dépôts sont ainsi effectués à partir de cibles de 2" de diamètre et de 3 mm d'épaisseur. Le champ magnétique généré à l'aide d'aimants permanents au niveau du centre des pulvérisateurs est de l'ordre de 0.3 T. Les pulvérisateurs sont alimentés électriquement par des alimentations de type DC ou RF (12.56 MHz), selon le matériau déposé. La bâti MISSTIC donne également la possibilité de fixer le potentiel électrique du porte-substrat, de -150 V à +150 V. Chacun des pulvérisateurs est recouvert d'un obturateur recouvrant la cible et empêchant le dépôt lorsqu'il est fermé. Ainsi lors d'un dépôt, l'alimentation est d'abord allumée afin d'initier le plasma. L'obturateur est ensuite ouvert afin de démarrer le dépôt sur le substrat qui fait face au pulvérisateur. Une fois que l'épaisseur voulue est atteinte, l'obturateur est refermé et l'alimentation éteinte. L'obturateur du pulvérisateur M2 possède la particularité d'être automatisé afin qu'il s'ouvre et se ferme de manière séquentielle. A noter que chaque cible est nettoyée avant dépôt afin d'éviter tout pollution de surface.

L'argent est déposé en position M2 afin de profiter des bras optiques alignés sur cet axe et d'effectuer des mesures *operando*. Les dépôts y sont effectués à l'aide d'une alimentation DC à des pressions allant de 2.0 μbar à 100 μbar sous gaz neutre (argon). Plus rarement, de l'oxygène est ajouté à l'argon afin d'étudier les effets d'oxydation. Les puissances de dépôt employées -fournies au niveau de la cathode- vont de 50 W à 150 W, tandis que la distance de dépôt est fixée 15 cm. Le potentiel du porte-échantillon est ajusté entre -50 V et 0 V. Les vitesses de dépôt correspondant aux différents jeux de paramètres sont précisées dans la suite. Pour terminer, l'utilisation d'un obturateur automatisé au-dessus de la cible d'argent permet d'effectuer des dépôts séquencés, en alternant phase de dépôt et phase de relaxation de manière maîtrisée ; l'application sera précisée

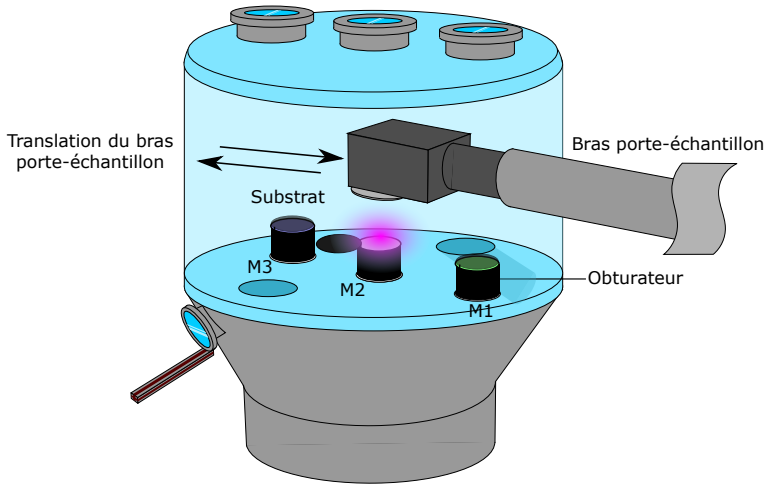


Fig. 2.2 Chambre de dépôt MISSTIC en configuration pulvérisation cathodique magnétron.

par la suite. Ces temps sont fixés à 1 s pour les dépôts et ajustés entre 5 s et 15 s pour les relaxations.

2.1.2.2 Dépôt d'argent par évaporation.

Les dépôts d'argent par évaporation ont été faits dans le bâti MISSTIC, à une pression de 10^{-4} μbar similaire à la pression de base, *i.e.* avant injection de gaz en pulvérisation cathodique. La cellule est chauffée à 1050 °C afin d'atteindre des vitesses de dépôt de l'ordre de 2 nm/min. Elle se trouve à une distance de 15 cm du substrat (figure 2.3). Du fait du manque d'espace, aucun système de refroidissement n'accompagne la cellule. Les dépôts y sont effectués sur les substrats A et D selon les conditions (tableau 2.1), sans dépôt préalable de sous-couche. En parallèle, des mesures de réflectivité optique, de résistivité électrique et de contraintes mécaniques sont effectuées.

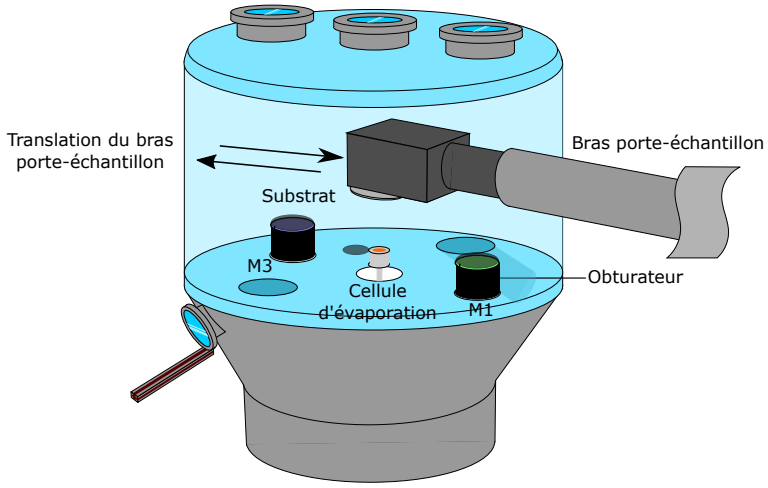


Fig. 2.3 Chambre de dépôt MISSTIC en configuration évaporation.

2.1.3 Autres dépôts.

D'autres couches que l'argent ont été déposées afin :
– de comparer l'argent à un des matériaux ayant une mobilité de surface différente,

– de modifier la nature de la sous-couche de croissance de l'argent,
– d'encapsuler la couche d'argent pour la protéger des espèces oxydantes de l'atmosphère (O_2, H_2O, espèces soufrées).

Dans le premier cas, des dépôts de molybdène [1] ont donc été effectués dans le bâti MISSTIC, à 150 W, 2.0 μbar et à une distance de 15 cm de substrats de type B (tableau 2.1), au niveau du magnétron M2.

Dans les autres cas, des couches de titane et d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (ZnO : Al, noté aussi AZO) ont été déposées dans le bâti MISSTIC à l'aide d'une alimentation DC, respectivement à partir de cibles de Ti et de ZnO : Al. Ces dépôts ont été faits à une distance de 10 cm de tous les types de substrats (pour des raisons techniques), dans ces conditions de puissance allant de 50 W à 150 W et à des pressions allant de 2.0 μbar à 50 μbar.

2.2 Techniques de mesure *in situ* et *operando*.

Pour rappel, nous cherchons dans cette thèse à appréhender les mécanismes de dépôt des couches minces d'argent, au travers de mesures *in situ* permettant de s'affranchir des effets atmosphériques. Ces techniques sont séparées en deux catégories : les techniques dites *operando* (donc en temps réel) et les techniques dites *in situ*.

2.2.1 Techniques de suivi *operando* de la croissance des couches d'argent.

Le chapitre 3 est consacré à la description et au travail de développement des trois méthodes qui sont au coeur de ce travail : contraintes mécaniques, résistivité électrique et réflectivité optique. Celles-ci sont dès à présent introduites, dans le but de donner une idée globale de la démarche de recherche.

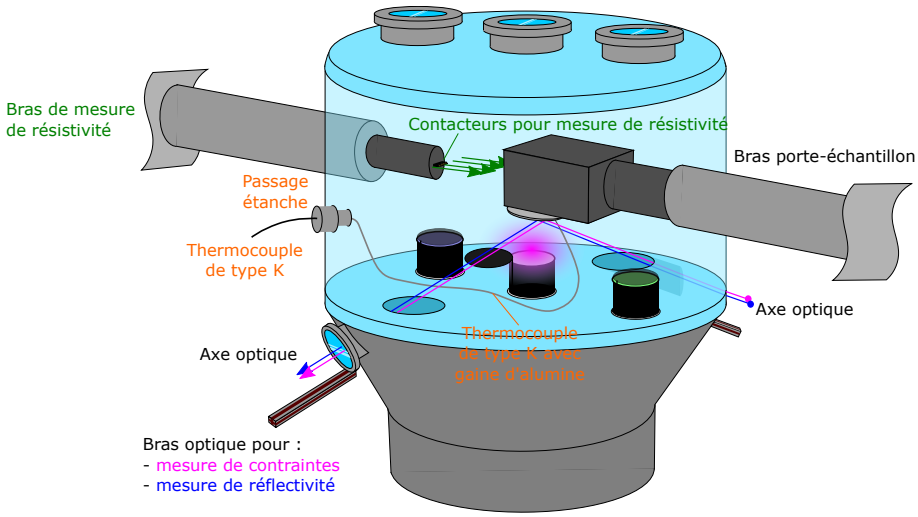


Fig. 2.4 Chambre de dépôt MISSTIC en configuration de mesures *operando*.

2.2.1.1 Mesures de contraintes mécaniques intrinsèques.

L'évaluation des contraintes développées dans les couches minces est utile à la compréhension des mécanismes de croissance. Leur mesure lors du dépôt, au travers de l'évolution de la courbure

1. Son ratio R=$T_{substrat}/T_f$ est égal 0.10 à température ambiante. C'est un matériau de faible mobilité.

macroscopique du système substrat-couche, s'appuie sur la possibilité qu'offre le bâti de dépôt MISSTIC en termes de bras optiques sur la position M2 (figure 2.4). Les propriétés de miroir des substrats de silicium sont alors utilisées, en y projetant un imprimé composée de motifs en noir et blanc, située à 45° sur le bras optique. L'image résultante est enregistrée à l'aide d'une caméra, elle aussi à 45° sur le bras optique opposé. Lors d'un dépôt de couche, la courbure du système substrat-couche entraîne une déformation de l'image. Cette dernière permet de calculer numériquement les contraintes intrinsèques. Ce montage de mesure, l'obtention des données et leur traitement seront décrits précisément dans la partie (3.1).

2.2.1.2 Mesures de la réflectivité optique différentielle.

Par ailleurs, les changements de réflectivité des couches d'argent au cours du dépôt témoignent des mécanismes de croissance. De manière analogue aux mesures de contraintes, des mesures de réflectivité ont donc été effectuées au niveau du dispositif M2, dans l'axe optique (figure 2.4). Les mesures de contraintes et de réflectivité n'ont donc pas pu être réalisées simultanément. A l'aide d'une source lumineuse UV-visible, le substrat est éclairé en lumière non polarisée à 45°. La réflection spéculaire de ce faisceau est mesurée après polarisation à l'aide d'un spectromètre situé sur l'autre bras de mesure. La normalisation par le signal avant dépôt permet de s'affranchir des quantités inconnues que sont l'émission de la lampe, les transmissions des optiques et la réponse du détecteur. Ce montage de mesure ayant également nécessité un développement particulier, la partie (3.2) lui est dédiée.

2.2.1.3 Mesures de résistivité.

La chambre de dépôt MISSTIC offre la possibilité de mettre en contact électrique deux bras situés sur le même axe de translation : le bras porte-échantillon et un bras de mesure relié électriquement à l'extérieur par un passage étanche (figure 2.4). Grâce à cela, il est possible de mesurer la résistivité électrique de la couche mince lors du dépôt au niveau du porte-échantillon. Contrairement aux mesures de contraintes et de réflectivité différentielle, ces mesures sont réalisables au-dessus de chacun des pulvérisateurs cathodiques. La partie (3.3) est consacrée à la description de ce montage et à sa mise au point.

2.2.1.4 Mesures de température.

Toujours dans l'optique de comprendre les mécanismes de croissance des couches d'argent, il a été nécessaire de connaître la température moyenne du système substrat-couche pendant et après dépôt. Pour cela, un thermocouple de type K est fixé à la surface du substrat à l'aide de laque d'argent, permettant un contact mécanique et thermique. Le thermocouple est relié à l'extérieur de la chambre par un passage étanche, jusqu'à un lecteur électronique. Ce montage ainsi que le traitement des données sont décrits précisément dans la partie (3.4), consacrée à cette mesure.

2.2.2 Mesure de la composition chimique des couches par techniques *in situ*.

Pour s'assurer de la nature chimique des couches obtenues et notamment du taux d'oxygène dans les couches, la spectroscopie de photoémission sous excitation de rayons X (ou XPS) a été utilisée *in situ* [119]. Cette technique est basée sur les interactions entre la matière et les rayons X émis par une source, qui génèrent des photoélectrons (figure 2.5), qui sont collectés à l'aide d'un analyseur. Ce dernier permet de remonter aux énergies de liaison auxquelles les photoélectrons sont associés. Des spectres, dont les pics correspondent aux différentes énergies de liaisons, sont obtenus. Ils sont analysés à l'aide d'un logiciel de traitement afin d'en extraire les composantes relatives aux différentes liaisons chimiques présentes dans la couche ainsi qu'à l'extrême surface de cette dernière.

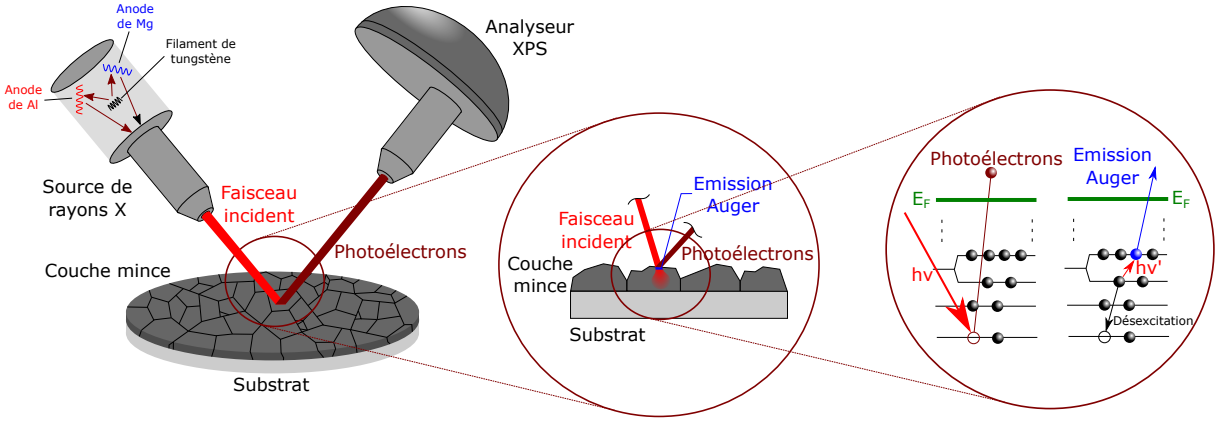


Fig. 2.5 Schéma de principe de l'analyse la composition chimique d'une couche par spectroscopie de photoémission sous excitation de rayons X .

A ces fins, le bâti MISSTIC est équipé d'une source de rayons X à deux anodes (Mg,Al) XR50 et d'un analyseur XPS Phoibos 150 MCD-9 de la marque SPECS. La chambre d'analyse XPS est directement reliée à la chambre de dépôt, permettant le transfert *in situ* des échantillons directement après dépôt. Les échantillons ont aussi la possibilité d'être introduits depuis l'extérieur par le sas de transfert. Les analyses sont effectuées à 200 W sous une tension d'accélération de 12 kV. L'échantillon est situé à 3 cm du canon et la zone analysée est de l'ordre de 5 mm. Les spectres sont analysés à l'aide du logiciel CasaXPS pour en déduire la composition de la couche et principalement son taux d'oxydation.

2.3 Techniques de mesure *ex situ.*

Dans le but de vérifier la nature microstructurale et chimique des couches, un large panel de techniques *ex situ* a été employé lors de ces travaux. Ces techniques sont classées et décrites ici par objectifs, en deux catégories : (a) analyses microstrucurales et (b) analyses de caractéristiques physiques.

2.3.1 Caractérisations microstructurales.

Ces techniques sont utilisées afin d'obtenir des informations sur la taille des grains, la densité de joints de grains, la porosité et la rugosité des couches.

2.3.1.1 Microscope à Force Atomique.

Le microscope à force atomique (ou AFM) est un appareil servant à cartographier la surface de couches à l'échelle nanométrique, à l'aide d'une pointe qui balaye l'échantillon et interagit avec son extrême surface. Ainsi, il est possible d'obtenir, *modulo* la taille de la pointe, une cartographie des grains, joints de grains et porosités en extrême surface de la couche [120]. L'AFM peut être utilisé dans différents modes, dont le mode "tapping" (figure 2.6). Dans ce dernier, la pointe oscille à distance de la surface à sa fréquence de résonnance. La topographie de la surface est obtenue à partir des variations d'amplitude d'oscillation de la pointe. Chaque cartographie est composée de lignes dont la largeur -choisie- détermine la dimension de l'image obtenue. La fréquence d'acquisition, reliée à la vitesse d'acquisition de chaque ligne, est réglable afin d'optimiser le rapport signal/bruit pour adapter le rapport qualité d'image/temps de mesure. L'AFM permet finalement d'obtenir plusieurs types de cartographies dont : (a) la hauteur, donnant le relief de la surface ; (b) la phase, renseignant sur les variations de composition de la surface ; (c) l'amplitude, donnant

également des informations sur les variations de la composition. Ces cartographies sont utilisées pour identifier les grains, leurs tailles ainsi que les joints de grains. L'appareil permet également de calibrer l'épaisseur de la couche à l'aide de la technique décrite dans la suite (partie 2.3.2.1).

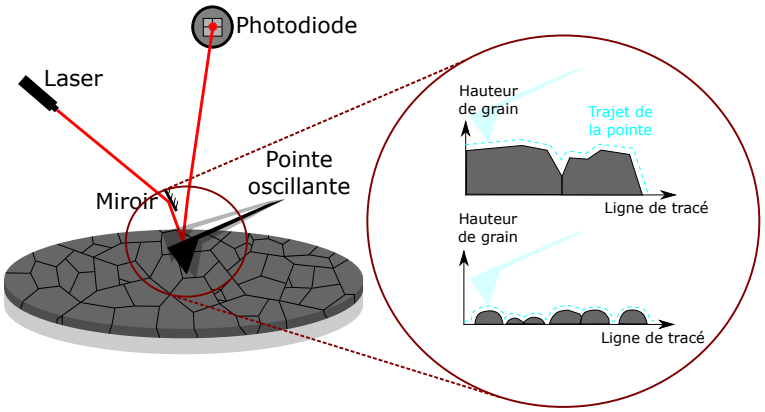


Fig. 2.6 Schéma de principe de l'analyse d'une couche par microscope à force atomique.

L'AFM utilisé ici est un Brüker Dimension Icon en mode tapping. Chaque cartographie est composée de 512 lignes pour des images de différentes dimensions : [500 nm x 500 nm] ou [1 μm x 1 μm] ici. La fréquence d'acquisition des lignes est de 1 Hz. Les cartographies en hauteur, en phase et en amplitude sont utilisées de manière complémentaire. Les mesures d'épaisseurs sont faites sur des images de 5 μm x 40 μm. Cette dimension, suffisante pour mesurer une épaisseur, permet en effet de gagner du temps de mesure. Les images sont traitées grâce au logiciel NanoScope Analysis fourni par Bruker. Ce dernier permet de mesurer les marches, tracer les cartographies de topologie de surface en 2 et 3 dimensions ainsi que de calculer la rugosité de la surface de couche (R_Q [2]).

2.3.1.2 Microscopie Electronique en Transmission et cartographie ASTAR.

Le microscope électronique en transmission (ou MET) permet d'obtenir des informations microstructurales sur les couches avec une précision subnanométrique. Pour cela, un faisceau d'électrons est envoyé en direction de la couche mince avec laquelle il interagit. Les électrons peuvent être diffusés élastiquement par les atomes composant la couche mince, ou inélastiquement par le cortège électronique de ces atomes. En mode d'imagerie champ clair, l'ensemble des contributions élastiques et inélastiques est collecté afin de reconstruire, entre autre, la microstructure. Dans le cas d'une couche polycristalline comme l'argent, le contraste de ces images a plusieurs origines. Il peut être dû aux différentes orientations cristallographiques des nano-cristaux mais aussi au constraste de phase. Les parties poreuses sont claires tandis que les parties denses sont sombres. Le MET peut être couplé à d'autres techniques. Parmi elles, l'ASTAR (ou ACOM) [121] utilise le signal diffracté localement par l'échantillon afin de reconstruire une cartographie des orientations cristallines. Les figures de diffraction de l'échantillon y sont mesurées (sur des pixels de 2 nm de côté). Une base de donnée de diagrammes de diffraction théoriques est ensuite corrélée à la mesure. L'orientation cristalline de chaque pixel est ainsi obtenue statistiquement, selon la fidélité des clichés expérimentaux. Finalement, une cartographie cristalline de l'échantillon est reconstruite.

Pour utiliser ces deux techniques, les couches d'argent sont déposées sur des membranes en SiN_x qui assurent une transmission suffisante du faisceau d'électrons (partie 2.1.1.2). Préablement, des mesures de réflectivité différentielle sur des sous-couches de SiN_x ont montré qu'il n'y avait

2. R_Q est défini comme la moyenne quadratique de la rugosité de surface.

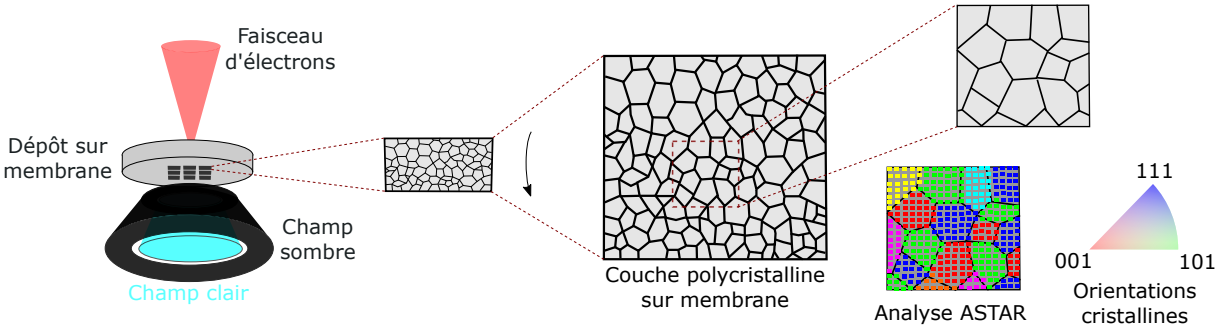


Fig. 2.7 Schéma de principe du couplage entre les techniques MET et ASTAR.

pas de différences notables avec les dépôts sur SiO_x en matière de nucléation/croissance de grains. Dans le cas de l'argent, les figures de diffraction sont comparées aux figures théoriques associées à la diffraction des électrons par les plans (111), (001) et (101). Chacun de ces plans est associé à une couleur différente (respectivement bleu, rouge et vert). Finalement, une cartographie des grains est tracée à partir de leurs orientations respectives, donnant accès dans le même temps à leurs tailles. Les cartographies MET ont été réalisées en mode d'imagerie champ clair, en collaboration avec Julie Bourgon de l'ICMPE (Institut de Chimie et de Matériaux de Paris Est) sur un MET TECNAI F20. Les cartographies ASTAR ont été faites dans le même temps.

2.3.1.3 Diffraction des Rayons X.

Afin d'identifier l'orientation cristalline des couches minces à l'échelle microscopique, deux techniques complémentaires ont été employées : (a) la diffraction en configuration Bragg-Brentano classique (dite θ-2θ) et (b) la diffraction en incidence rasante non coplanaire (dite GID). Contrairement à la technique ASTAR, ces deux mesures permettent d'obtenir l'orientation cristalline globale, sur des zones de plusieurs millimètres de côté. La première technique permet d'accéder à l'orientation des plans cristallins parallèles au substrat. La seconde permet d'accéder à l'orientation des plans cristallins perpendiculaires au substrat. Les diffractogrammes sont analysés grâce au logiciel Profilex. La taille moyenne des grains est extraite du profil des pics d'intérêt à partir de la loi de Scherrer [122] :

$$t = 0.1\frac{k \cdot \lambda_{Cu}}{H \cdot \cos 2\theta}, \tag{2.3.1}$$

où t est la taille latérale moyenne des grains [en nm] pour une orientation cristalline donnée. k est égale à 0.9. λ_{Cu} est égale à 1,540593 Å. Enfin pour un pic de diffraction situé à un angle 2θ [en radians], H est sa largeur à mi-hauteur [en radians]. Les diffractogrammes sont obtenus en collaboration avec Nicolas Casaretto à l'INSP, grâce à un diffractomètre SmartLab haute résolution de Rigaku, alimenté par une source de rayon X à anode tournante de 9 kW.

2.3.1.3.1 Diffraction en configuration θ-2θ. La configuration θ-2θ est la plus fréquemment utilisée pour analyser les couches minces. Un faisceau de rayons X focalisé sur l'échantillon sous un angle θ est diffracté par les différents plans atomiques parallèles au substrat selon la loi de Bragg (2.3.2) :

$$2 \cdot d_{plan} \cdot \sin\theta_X = n \cdot \lambda_X, \tag{2.3.2}$$

où d_{plan} est la distance entre les plans atomiques, θ_X est l'angle d'incidence des rayons X tandis que λ_X est leur longueur d'onde. En modifiant l'angle d'incidence θ_X et de façon symmétrique l'angle de collection, le faisceau interagit avec l'ensemble des plans cristallins parallèles au substrat qu'il rencontre (figure 2.8). Puisque chaque plan cristallin diffracte le faisceau à un angle θ_X donné (d'après la loi de Bragg), les pics mesurés renseignent sur la présence ou non de ces plans cristallins.

Il est ainsi possible d'accéder à l'orientation cristalline majoritaire des plans parallèles au substrat [15].

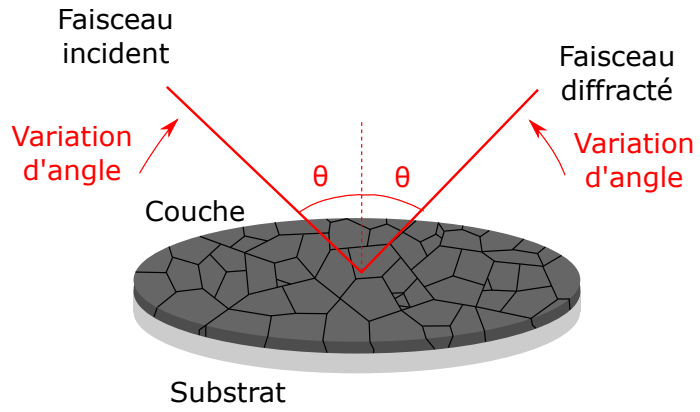


Fig. 2.8 Schéma de principe de la diffraction des rayons X en configuration θ-2θ.

2.3.1.3.2 Diffraction en incidence rasante non coplanaire. Dans cette étude, il est essentiel d'obtenir des informations sur l'orientation cristalline dans le plan de la couche, c'est-à-dire celle des plans diffractants perpendiculaires au substrat. La taille latérale des grains est également reliée à la largeur des pics de diffraction. Une configuration en incidence rasante ($\theta < 1°$), ou dite GID [123], est ainsi adoptée afin de collecter le signal diffracté par les plans orthogonaux à la surface de l'échantillon, en scannant les angles ϕ à l'aide du détecteur (figure 2.9).

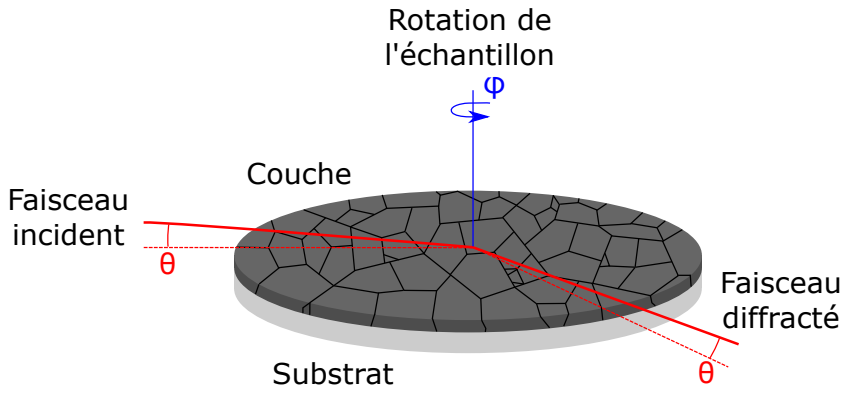


Fig. 2.9 Schéma de principe de la diffraction des rayons X en incidence rasante.

2.3.2 Caractérisations physiques.

En complément des mesures *in situ* et *operando* succinctement présentées dans la partie (2.3), des techniques *ex situ* ont également été employées afin de mesurer certaines caractéristiques physiques des couches minces.

2.3.2.1 Calibration de l'épaisseur des couches.

Pour mesurer l'épaisseur des couches, des dépôts dédiés à la calibration ont été réalisés en traçant préalablement un trait de feutre sur la zone mesurée. Pour minimiser les incertitudes de mesure, les épaisseurs sont choisies dans la gamme de plusieurs centaines de nanomètres. La couche sur le trait de feutre est ensuite retirée dans un bain d'éthanol sous sonication. L'épaisseur des

couches est finalement mesurée par AFM avec une incertitude de $\pm$ 1nm. Cette mesure s'appuie sur l'hypothèse selon laquelle la vitesse de dépôt est constante, depuis l'allumage du pulvérisateur jusqu'à l'arrêt de dépôt.

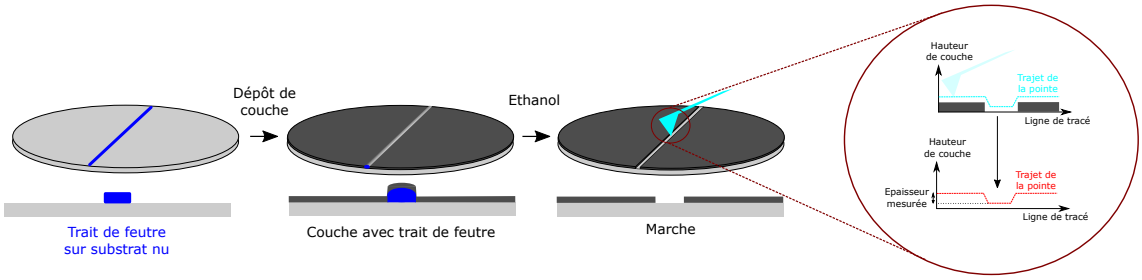


Fig. 2.10 Mode opératoire d'obtention d'une marche de calibration d'épaisseur.

2.3.2.2 Mesure de courbure du système substrat-couche.

Pour rappel, les contraintes intrinsèques induites dans les couches minces lors du dépôt entraînent une courbure naturelle du système substrat-couche, dont la mesure *operando* renseigne sur les mécanismes de croissance. Nécessitant d'être calibrées, ces mesures de courbure *operando* ont été comparées à des mesures *ex situ* sur des systèmes modèles fortement courbés et stables dans les conditions atmosphériques. Le choix s'est porté ici sur les dépôts de molybdène sur des substrats de type B, en veillant au fait que l'oxygène n'ait pas d'effet sur la courbure après dépôt de couche.

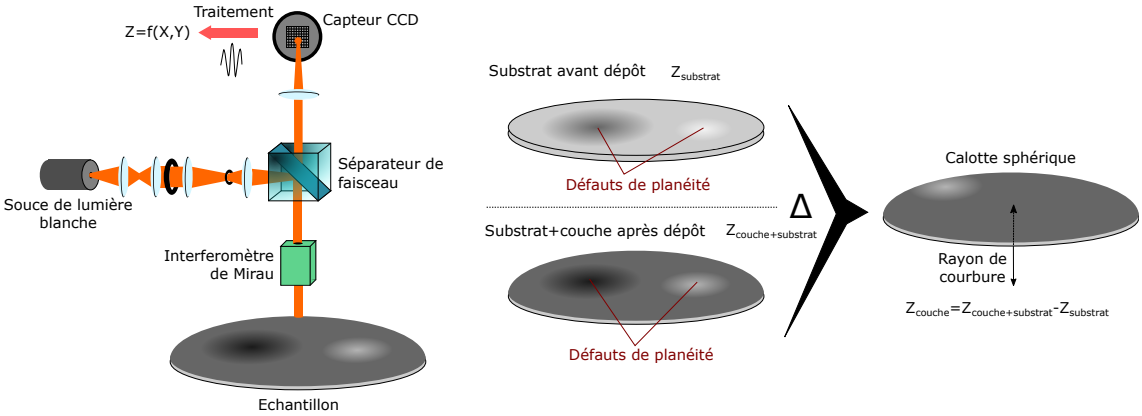


Fig. 2.11 Schéma de principe de l'analyse de la courbure du système après dépôt par profilométrie optique.

Cette courbure *ex situ* est mesurée à l'aide d'un profilomètre optique de la marque STIL, fonctionnant grâce à un capteur confocal chromatique PRIMA. Un faisceau de lumière blanche est envoyé à l'aide d'un séparateur à la surface du substrat, puis réfléchi en direction d'un interferomètre de Mirau (figure 2.11). A partir de la longueur d'onde des interférences constructives -dépendantes de la distance interféromètre/surface-, la hauteur du substrat est mesurée par l'intermédiaire du capteur chromatique, pour obtenir la cartographie de hauteur du substrat courbé. Des cartographies sont effectuées avant et après dépôt afin d'obtenir, par différence, la courbure sphérique inhérente au dépôt de couche. Associée à l'équation (2.3.3), reliant la hauteur au centre du système h, le rayon projeté R_P et la courbure finale κ, la cartographie permet de remonter à cette dernière.

$$\kappa = \frac{1}{R_C} = \frac{2 \cdot h}{h^2 + R_P^2} \tag{2.3.3}$$

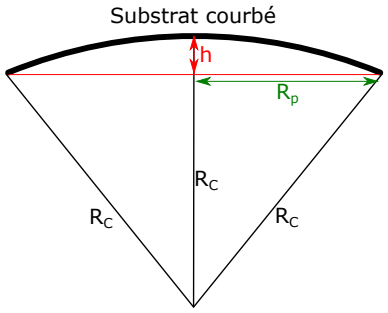


Fig. 2.12 Représentation à une dimension du substrat courbé selon un rayon R_C, en fonction de la hauteur au centre h et de son rayon dans le plan R_P.

2.3.2.3 Mesure de résistivité de couche.

La résistivité d'une couche mince conductrice dépend intimement de sa qualité microstructurale. La mesure effectuée lors du dépôt permet, comme évoqué, d'accéder à différentes étapes de croissance. La calibration de notre montage a été faite par rapport à une mesure de résistance *ex situ* à quatre électrodes [124]. Ces électrodes peuvent être disposées en carré ou alignées sur un même axe et équidistantes deux à deux (figure 2.13). Les électrodes, alignées ici, viennent en contact avec la couche en appliquant une force définie à l'aide d'un poids posé au dessus. Un courant I_e est injecté à travers la couche entre les deux électrodes les plus éloignées. Les deux électrodes centrales mesurent alors la différence de potentiel $(V_A - V_B)$. La résistance de couche dite normée [3] et notée $R_{\square}^{él.}$ [en Ω], est calculée à partir de cette mesure telle que :

$$R_{\square}^{él.} = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{V_A - V_B}{I_e} \tag{2.3.4}$$

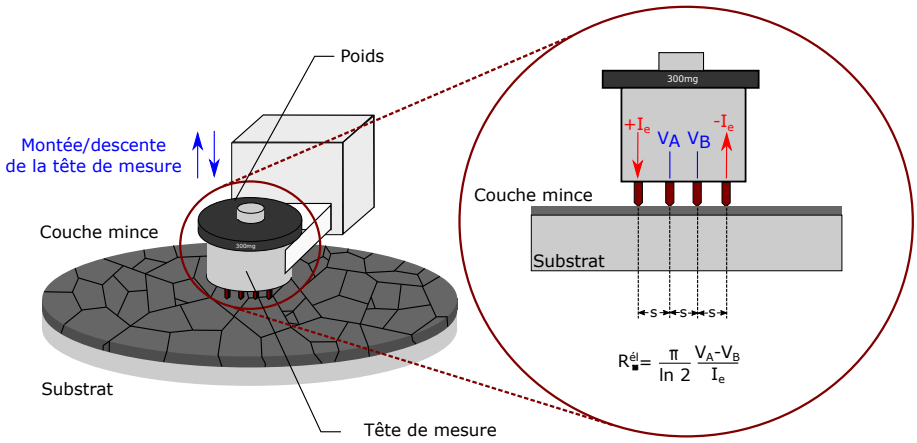


Fig. 2.13 Schéma de principe de la mesure de résistivité de couche par une technique à quatre électrodes.

3. Au contraire du rapport $(V_A - V_B)/I_e$, $R_{\square}^{él.}$ ne dépend pas de la géométrie de mesure.

La résistivité de la couche [en Ω·nm] est finalement calculée en multipliant la résistance normée par l'épaisseur du film h_f, telle que :

$$\rho^{\text{él.}} = R_{\square}^{\text{él.}} \cdot h_f \tag{2.3.5}$$

Dans cette étude, les mesures de résistivité des couches d'argent sont effectuées à l'aide d'un appareil RT-3000/RG-80N de marque Napson. Les électrodes sont alignées et espacées deux à deux de 2 mm. La gamme de courant utilisée est de 1 nA à 100 mA. Le poids utilisé est de 50 mg afin que les électrodes ne traversent pas la couche. Une cartographie de résistivité est effecuée sur l'ensemble de la couche en mesurant celle-ci en 19 points équirépartis angulairement et depuis le centre du substrat. La valeur utilisée est la moyenne arithmétique, puisque le dépôt est considéré homogène.

2.3.2.4 Mesure des propriétés optiques.

Les substrats et les empilements de couches minces ont été caractérisés optiquement par l'intermédiaire d'un ellipsomètre. Cette technique est basée sur le changement de polarisation de la lumière lorsque celle-ci se réfléchit sur un matériau. Ce changement dépend de l'angle d'incidence, de la longueur d'onde et du matériau lui-même. Pour cela, une lumière incidente polarisée est focalisée sur la surface à étudier (figure 2.14). Composée de deux polarisations p (composante de champ électrique parallèle au plan d'incidence) et s (composante de champ électrique perpendiculaire au plan d'incidence), la lumière intéragit différemment avec l'échantillon selon chacune d'elle [125]. Leurs coefficients de réflexion respectifs r_s et r_p sont alors reliés par l'intermédiaire des paramètres Ψ et Δ à travers la relation suivante :

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi)\exp(i\Delta) \tag{2.3.6}$$

La détermination de Ψ et Δ permet de remonter à r_s et r_p et finalement d'obtenir, à partir de modèles optiques, les constantes diélectriques des différents milieux ainsi que leurs épaisseurs. Il est important de noter que cette technique fonctionne très bien avec les milieux diélectriques, beaucoup moins bien avec les milieux métalliques dont l'épaisseur est supérieure à 30 nm du fait de la forte absorption dans ce type de couches. Egalement, les modélisations sont beaucoup plus délicates avec les couches discontinues. Elle est donc principalement utilisée ici pour mesurer les épaisseurs des couches diélectriques continues de manière non destructive.

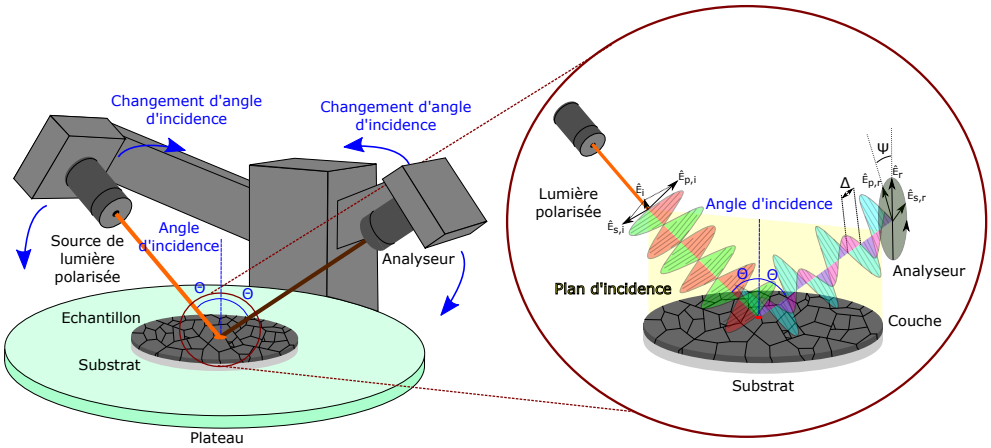


Fig. 2.14 Schéma de principe de l'analyse de couches minces par ellipsométrie.

Ces mesures sont effectuées à l'aide d'un ellipsomètre RC2 (J.A. Woollam), à des longueurs d'onde allant de 193 nm à 2'500 nm, pour des angles allant de 40° à 70° par pas de 10°. Les

modélisations optiques sont faites à l'aide des modèles $Si - JAW$ pour le silicium, $SiO_2 - JAW$ pour l'oxyde de silicium et de Drude pour l'argent, grâce au logiciel CompleteEase (J.A. Woollam). L'épaisseur des couches ainsi que leurs indices optiques sont finalement obtenus.

2.4 Outils de modélisation.

En complément des mesures expérimentales, des simulations numériques sont utilisées afin de mieux appréhender les phénomènes physiques intervenant dans le cadre de notre étude au niveau du procédé de dépôt.

La physique du procédé de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron met en jeu des phénomènes de pulvérisation de la cible. Elle est ainsi conditionnée par le transport et la condensation des particules sur le substrat. Le logiciel SIMTRA a été développé afin de mieux comprendre ces phénomènes de transport. Il permet de simuler le déplacement des particules depuis la cible jusqu'au substrat. En définissant la géométrie de la chambre (figure 2.15), la nature du matériau déposé, du gaz plasmagène ainsi que sa pression, SIMTRA calcule pour chacune des N particules -atomes- quittant la cible, sa trajectoire jusqu'à son point d'impact final. Pour cela, le logiciel prend en compte l'énergie cinétique initiale de la particule déposée et les différentes données d'entrée, puis simule les collisions qu'elle subit lors de son parcours. Parcontre, le logiciel SIMTRA ne permet pas de simuler la pulvérisation des particules. L'énergie cinétique initiale est déterminée à partir de l'énergie de liaison des atomes composant la cible.

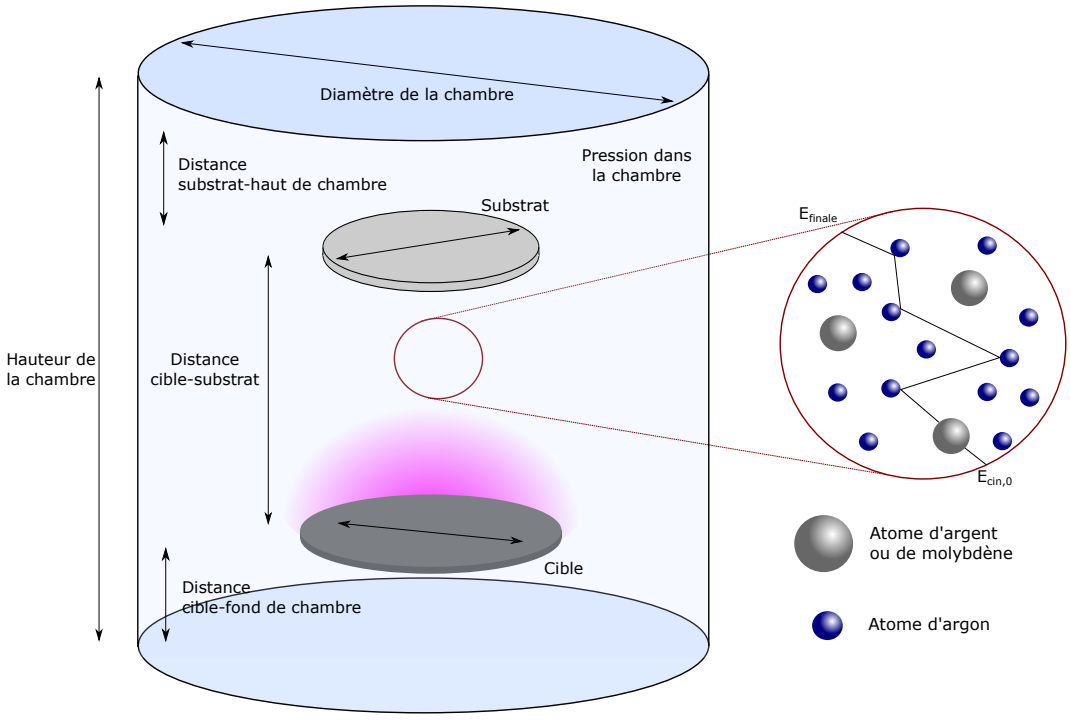


Fig. 2.15 Schéma de principe du logiciel SIMTRA et des différentes paramètres pris en compte dans les simulations.

Pour chacune des N' particules atteignant le substrat, il est possible d'accéder :
- à son angle d'incidence final,
- à son énergie cinétique,
- au nombre de collisions subies,

– à la longueur du trajet parcouru dans la chambre,
– au temps de parcours entre la cible et le substrat,
– à ses positions de départ depuis la cible,
– à ses positions d'arrivée au niveau du substrat.

A partir de ces données -éventuellement moyennées-, on peut ainsi étudier l'influence de la pression et de la distance de dépôt mais aussi du matériau déposé. Le temps de calcul est compris entre 1 et 120 secondes selon la quantité de particules prises en compte dans le calcul, mais aussi en fonction de la pression dans la chambre.

Chapitre 3

Techniques de caractérisation operando de la croissance des couches d'argent.

Sommaire du chapitre

3.1 Mesures de contraintes mécaniques dans les couches minces d'argent. 61
3.1.1 Pourquoi mesurer les contraintes mécaniques ? . . . 61
3.1.2 Mesures de contraintes mécaniques par corrélation digitale d'images. . . . 69
3.1.3 Bilan. . . . 77
3.2 Mesures de réflectivité optique différentielle des couches d'argent. . . 78
3.2.1 Pourquoi mesurer la réflectivité optique différentielle ? . . . 78
3.2.2 Mesures de réflectivité optique différentielle en présence d'un plasma. . . . 83
3.2.3 Bilan. . . . 88
3.3 Mesures de résistivité électrique des couches minces d'argent. 88
3.3.1 Pourquoi mesurer la résistivité électrique ? . . . 89
3.3.2 Mesures de résistivité électrique dans une chambre à vide. . . . 93
3.3.3 Bilan. . . . 97
3.4 Mesures de température de surface du système substrat-couche mince. 97
3.4.1 Pourquoi mesurer la température de surface ? . . . 98
3.4.2 Mesures de la température de surface lors d'un dépôt d'argent. . . . 99
3.4.3 Bilan. . . . 99
3.5 Un exemple d'étude des étapes de croissance d'une couche d'argent, à l'aide des méthodes *operando*. . . . 99
3.6 Conclusion du chapitre. . . . 101

La pulvérisation cathodique magnétron est, comme évoqué précédemment, une méthode industrielle de choix pour le dépôt des couches [20, 126]. Cela incite naturellement à mieux comprendre son impact sur les mécanismes de croissance. Cependant, la présence du plasma, du gaz ainsi que les contraintes liées au vide et aux vitesses de dépôt élevées [53] limitent les possibilités en terme de techniques de caractérisation, non seulement *in situ* mais plus particulièrement *operando* [8, 75, 10, 9]. Parmi celles-ci, les mesures de contraintes mécaniques, de réflectivité optique et de résistivité électrique répondent pleinement aux critères imposés par la pulvérisation. Ce travail de thèse a consisté à coupler ces trois méthodes afin d'étudier la croissance de couches d'argent. En amont, il a aussi consisté à développer ces techniques tant sur le plan expérimental que théorique.

Dans ce chapitre, les trois techniques sont présentées tour à tour. Pour chacune d'entre elles, une première partie dédiée à l'état de l'art et à son intérêt vis-à-vis de la croissance de couches. Puis, il est question du dispositif expérimental utilisé. En particulier, il est fait état des développements qui ont été nécessaires à l'utilisation des techniques dans la chambre de dépôt MISSTIC, ainsi que du traitement des données. Comme ces trois outils de caractérisation ont été complétées par des mesures de températures *operando*, une partie se consacre également à sa description. Enfin, ce chapitre se termine par un cas pratique : l'étude des étapes de croissance d'une couche d'argent à l'aide de ces techniques. Cette partie a pour but de donner un exemple afin de mieux appréhender le formalisme utilisé dans les chapitres suivants.

3.1 Mesures de contraintes mécaniques dans les couches minces d'argent.

La mesure *operando* des contraintes mécaniques est un des moyens les plus utilisés dans la littérature, pour suivre la croissance des couches. Fréquemment, ces contraintes sont mesurées à l'aide d'une détection laser de la courbure (qui est reliée aux contraintes) [127], technique qui ne permet cependant pas d'atteindre la résolution suffisante dans le cas de l'argent. D'autres techniques sont employées et permettent de mesurer directement les contraintes. Parmi elles, on retrouve notamment : (a) la diffraction des rayons X [128, 129] qui utilise la variation du paramètre de maille en fonction de l'état de déformation ; (b) la diffusion Brillouin, utilisant l'interaction entre la lumière et les ondes acoustiques [129] ; (c) la corrélation digitale d'images associée à une abrasion par FIB (Focused Ion Beam), permettant la mesure du relâchement de contraintes et son suivi *in situ* [130]. Si elles offrent un large éventail de possibilités et une précision intéressante sur les structures étudiées, ces techniques sont cependant difficiles à mettre en oeuvre dans un mode *operando* lors d'un dépôt de couches par pulvérisation [131].

De ce fait, nous nous sommes attachés à développer un nouvel outil de mesure, basé sur la corrélation digitale d'images (CDI), à partir des idées préexistantes dans le domaine [132]. Cette partie est d'abord consacrée aux généralités sur les contraintes mécaniques, leurs mesures et leurs apports dans la compréhension des mécanismes de croissance. La suite est dédiée à la description du principe de la CDI, du montage expérimental utilisé et du modèle optique permettant de relier la corrélation d'images aux contraintes.

3.1.1 Pourquoi mesurer les contraintes mécaniques ?

Lors du dépôt de couches minces, des contraintes mécaniques s'y développent [80]. Ces dernières sont liées à la microstructure mais également aux interactions couche-substrat. Réciproquement, elles peuvent être utilisées en tant que témoin de la microstructure afin d'étudier les mécanismes de croissance.

3.1.1.1 Couches minces et contraintes mécaniques.

Les contraintes se développant lors du dépôt d'une couche mince sont dues à la nature hors équilibre du dépôt. Les atomes ne se trouvent pas à leurs positions d'équilibre, ce qui résulte en toutes sortes de défauts dans la couche, notamment les défauts interfaciaux, dans les grains et aux joints de grains, cristallins et les lacunes. Les contraintes mécaniques internes, liées à ces défauts, évoluent ainsi en fonction de l'épaisseur et de la morphologie de la couche. Schématiquement, chaque couche d'atome déposée impacte de manière itérative la contrainte moyenne de la couche, notée $\overline{\sigma}$ [en $\mathrm{N{\cdot}m^{-2}}$]. La force exercée par unité de longueur sur la couche, notée f, s'écrit ainsi comme la somme des composantes interfaciales f_s et f_i, et des contraintes internes à la couche, telle que :

$$f = \overline{\sigma} h_f = \int_0^{h_f} \sigma(z) dz + f_s + f_i. \tag{3.1.1}$$

f_s et f_i sont respectivement les forces exercées à la surface de la couche et à son interface avec le substrat. h_f est l'épaisseur de la couche. Ainsi, l'origine de ces contraintes est liée à celle des phénomènes aux interfaces et à la croissance des grains. En ce sens, il existe un lien étroit entre contraintes et croissance de couche.

La problématique des contraintes mécaniques dans les couches minces a été largement abordée au cours des cent dernières années [133], majoritairement pour des dépôts par évaporation. Des modèles ont été développés [38, 39, 80, 83, 134, 135, 136, 137, 138], mettant en rapport leurs variations lors du dépôt avec les phénomènes de croissance. Ces avancées ont pu avoir lieu grâce au travail préalable de Georges Stoney [139]. En considérant un équilibre mécanique entre un film et son substrat, il a mis en évidence le fait que les contraintes moyennes s'y développant étaient reliées à la courbure du système substrat-couche, tel que :

$$\kappa = \frac{6\ \overline{\sigma}\ h_f}{M_s\ h_s^2}, \tag{3.1.2}$$

où h_s l'épaisseur du substrat ; M_s est le module de Young biaxial du substrat, pouvant se noter $E_s/(1-\nu_s)$ avec E_s le module de Young et ν_s le coefficient de Poisson. Une courbure négative (ou concave) est ainsi associée à des contraintes mécaniques compressives tandis qu'une courbure positive (ou convexe) est liée à des contraintes mécaniques en tension (figure 3.1).

Cette loi fait appelle à certaines hypothèses restreignant son utilisation [140], à savoir :
- que $h_f \ll h_s$,
- que le dépôt soit homogène,
- que la déformation du substrat soit inférieure à sa limite d'élasticité.

En dehors de ces approximations, il existe cependant une loi généralisée reliant courbures et contraintes [141]. Egalement, il est nécessaire de connaître h_f à tout instant mais aussi d'avoir des données fiables concernant les propriétés du substrat et en particulier son épaisseur h_s. Enfin, cette formule simplifiée ne donne accès qu'à la courbure moyenne. Les soixantes dernières années ont vu l'émergence de nombreux montages expérimentaux de mesure de courbure : (a) la mesure laser de la déflexion d'une lamelle semi-fixe, du fait de la courbure liée au dépôt [142] ; (b) des mesures interférométriques [143] ; (c) la mesure de déviation d'une grille projetée sur le système se courbant [144] ; (d) la mesure de la déviation d'un multifaisceau laser, initialement parallèle, projeté en direction du système se courbant. Cette dernière, appelée MOSS (Multi-Beam Optical Stress Sensor), est aujourd'hui une des plus employées et permet de mesurer la courbure κ du système, telle que :

$$\kappa = \kappa_0 + \frac{\delta d}{d_0} \cdot \frac{\cos\Phi}{2 \cdot L_{caméra}}, \tag{3.1.3}$$

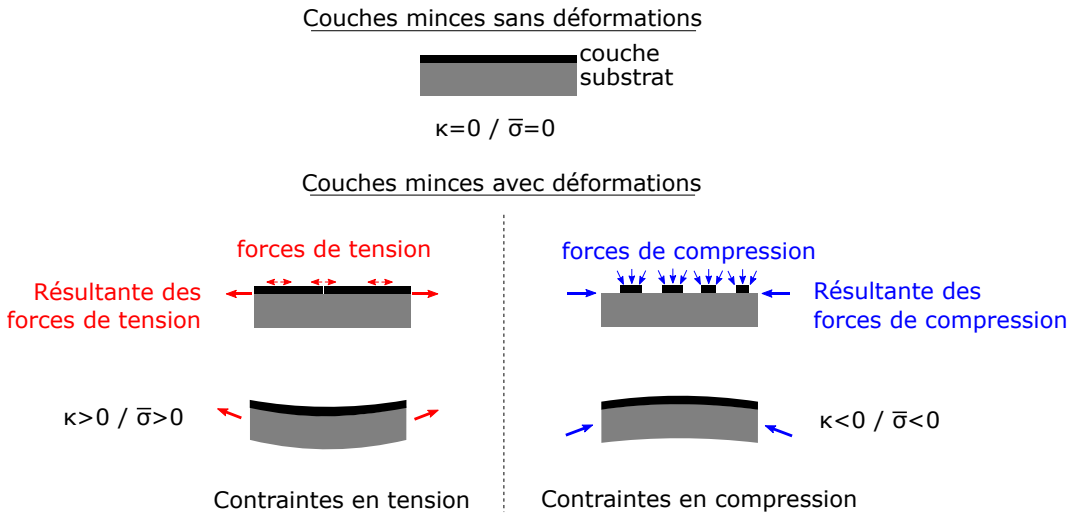


Fig. 3.1 Schéma de la courbure du système substrat-couche en fonction des contraintes intrinsèques dans la couches.

où κ_0 est la courbure initiale du substrat sans dépôt ; d_0 représente l'écartement initial de deux rayons du laser et Φ leur angle d'incidence ; $L_{caméra}$ correspond à la distance substrat-caméra ; enfin δd correspond à la déviation relative des rayons du fait de la courbure (figure 3.2, d'après [127, 133])

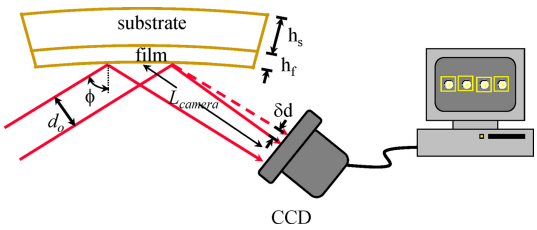


Fig. 3.2 Schéma de principe du système MOSS pour les mesures de courbures, d'après [127, 133].

Ces techniques -et particulièrement le MOSS- sont généralement utilisées pour des systèmes très contraints [133, 145] puisque la déviation relative du faisceau, notée $\delta d/d_0$, se doit d'être importante afin d'être correctement mesurable. Or dans le cas l'argent, les contraintes intrinsèques sont faibles [145] et les courbures qui en découlent sont donc de faible amplitude ($<10^{-7}$ m^{-1}). Elles nécessitent alors des systèmes de mesures possédant une plus haute résolution. Les progrès dans le domaine des caméras et des systèmes d'acquisition ont été tels lors des dernières décennies qu'il est désormais possible d'envisager des mesures de courbure d'une résolution supérieure, basées sur la Corrélation Digitale d'Image (CDI) [146]. Cette technique sera développée et employée dans la suite de ce travail.

En résumé, comme la microstructure de couche et son état de contraintes mécaniques sont intimement liés, la mesure de ces dernières s'avère un atout majeur dans la compréhension des mécanismes de croissance. Cependant, les techniques actuelles sont limitées en terme de résolution vis-à-vis de la problématique des couches d'argent. Pour cela, il est important de développer une nouvelle technique basée sur la CDI.

3.1.1.2 Croissance et contraintes mécaniques : état de l'art.

Dans cette partie, il est question, à partir de la littérature actuelle, du lien entre contraintes et croissance. Cette description est basée sur une liste non exhaustive de publications et ne fait état que des étapes de croissance.

3.1.1.2.1 Effet de la nature du matériau. La propension d'un matériau à diffuser impacte directement sa croissance. L'ensemble des travaux sur les diagrammes de structures de zones a ainsi permis de classer les différents types de microstructures en fonction, entre autre, du ratio $R = T_{substrat}/T_f$. Au delà de cette classification, les travaux sur les contraintes ont par la suite permis de confirmer cet effet de mobilité au travers de deux scénarii d'évolution des contraintes [136]. Lorsque $T_{substrat}/T_f > 0.20$, le matériau est fortement mobile à la surface du substrat et possède un comportement mécanique de type Compression-Tension-Compression (CTC) [11]. Au contraire, lorsque $T_{substrat}/T_f < 0.20$, le matériau est peu mobile. Un caractère tensif (T) apparaît alors dès le début du dépôt.

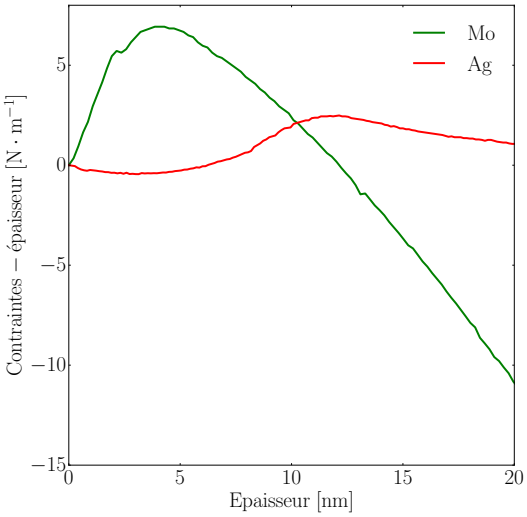


Fig. 3.3 Evolution du produit contraintes·épaisseur en fonction de l'épaisseur dans le cas de l'argent et du molybdène déposés par pulvérisation cathodique magnétron. Le dépôt d'argent a été effectué à 50 W, 2.0 μbar et une distance cible-substrat de 15 cm [0.54 nm·s^{-1}]. Le dépôt de molybdène été effectué à 150 W, 2.0 μbar et une distance cible-substrat de 15 cm [0.28 nm·s^{-1}].

Dans le cas de l'argent -dont la température de fusion est de 962°C- déposé sur un substrat à température ambiante (23°C), R est de l'ordre de 0.24, tandis que ce ratio est de 0.10 dans le cas du molybdène. D'après ces prédictions, l'argent adopte donc un comportement CTC tandis que le molybdène adopte un comportement T, ce qui a été vérifié expérimentalement dans le cadre de l'une de nos mesures, comme le montre la figure (3.3). Cette évolution spécifique des contraintes dans le cas de l'argent témoigne donc du mode de croissance de type Völmer-Weber, depuis la nucléation jusqu'à l'obtention d'une couche dite uniforme, comme le montre la figure (3.4(a)). Aussi, la mobilité de l'argent impacte la stabilité de la couche après dépôt et entraîne une relaxation des contraintes mécaniques et un retour du système en tension (figure 3.4(b)) [114].

L'évolution de ces contraintes -et donc l'aspect de ces courbes (3.4(a)) et (3.4(b))- seront décrites et discutés par la suite à l'aide des modèles reliant croissance et contraintes. Nous pouvons d'ores et déjà dire que ces courbes représentent l'évolution du produit contraintes·épaisseur lors du dépôt et de la relaxation de la couche. Le suivi de cette grandeur permet d'avoir un regard sur les contraintes moyennes $\overline{\sigma}$ et sur les contraintes instantanées $\sigma_{inst.}$ comme la figure (3.4(a))

l'indique. Les contraintes sont ainsi présentées sous cette forme dans la littérature.

Remarque. Concernant la relaxation après dépôt, le suivi des contraintes est équivalent au suivi du produit contraintes·épaisseur, puisque l'épaisseur reste la même. Présentées ici sous la forme contraintes·épaisseur à des fins pédagogiques, elles seront présentées dans la suite sous la forme des contraintes.

Une nette différence de comportement est ainsi faite entre l'argent et le molybdène, reliée aux mobilités respectives des deux matériaux. Il est ainsi possible d'identifier le mode de croissance Völmer-Weber de l'argent à partir de l'évolution des contraintes au cours du dépôt.

3.1.1.2.2 Contraintes, nucléation et croissance. Comme présenté dans le chapitre 1, la formation d'une couche mince d'argent débute par une phase de nucléation. En assimilant les îlots formés à des demi-sphères de rayon r, ils sont soumis à des contraintes f_i à leur interface avec le substrat mais également à des contraintes liées à leur surface libre f_s [147]. Les premières sont dues à la nature de l'épitaxie et à l'interaction entre le film et son support ; les secondes prennent racine dans la tendance des atomes de surface à accroître leur coordination. Les contraintes compressives de surface σ_s, dites de Laplace, sont ainsi liées aux forces capillaires en surface des grains f_s et au rayon r des îlots par :

$$\sigma_s = -\frac{2f_s}{r_{ad.}}\left(\frac{r_{ad.}}{r} - 1\right), \tag{3.1.4}$$

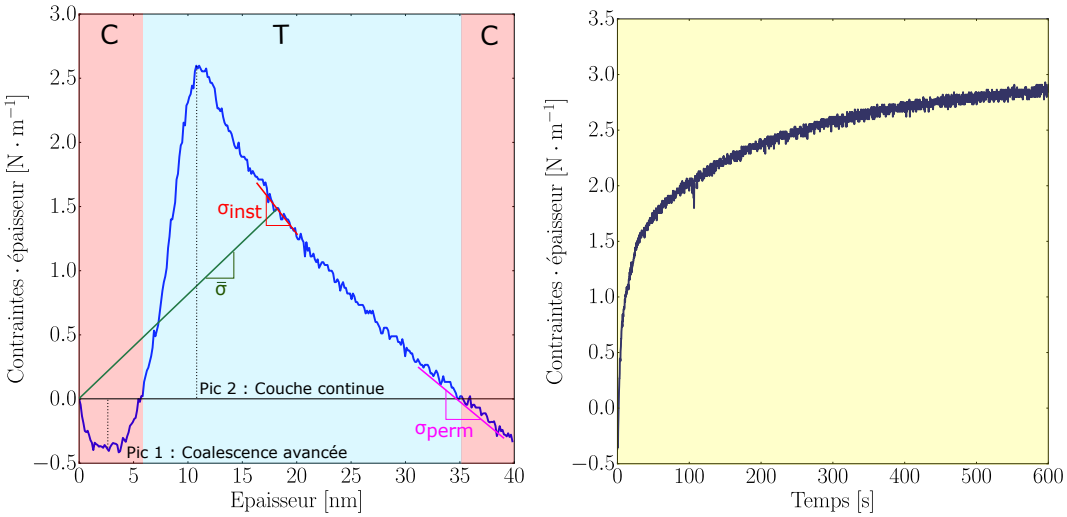
où $r_{ad.}$ est le rayon à partir duquel les îlots adhèrent au substrat. Des mesures récentes d'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) [148] dans des îlots d'argent déposés par évaporation sur MgO(100), Al_2O_3(0001) et silice amorphe ont mis en évidence que (a) la contrainte d'interface ne domine qu'à des tailles inférieures à $\sim$ 3 nm, avec un comportement qui dépend du signe du désaccord paramétrique avec le substrat et (b) qu'au delà de cette taille ou dans le cas d'un substrat amorphe, la variation de paramètre de maille est dictée uniquement par l'équation (3.1.4) avec une valeur $f_s = 2.4$ N·m^{-1}.

Ces mécanismes furent proposés par Abermann en 1979 [82], afin d'expliquer les phénomènes de compression visibles en début de dépôt dans le cas de matériaux de forte mobilité. Ils expliquent ainsi la présence de phénomènes de compression en tout début de dépôt dans le cas de l'argent déposé par pulvérisation (figure 3.4(a), de 0 à 5 nm). De manière cohérente, aucun phénomène de compression n'est observé dans le cas du molybdène (figure 3.3), ce qui va de paire avec l'absence d'îlots 3D. Néanmoins, cette interprétation de la phase de compression est sujette à controverses. En effet, cette phase est mesurée expérimentalement dès lors que le dépôt débute tandis que les modèles supposent qu'une taille minimale d'îlots est nécessaire pour que l'adhésion soit effective et que les contraintes des îlots se transmettent au substrat [19]. Egalement, elle n'est pas toujours observée dans le cas de croissance 3D [145]. Nous tenterons d'expliquer cet effet dans la suite.

De façon alternative, la compression initiale a été aussi expliquée au travers de deux effets : (a) l'implantation d'atomes et (b) la présence d'impuretés dans les grains. Le premier argument s'appuie sur le fait que les dépôts peuvent être énergétiques. D'abord proposée par d'Heurle [149] puis reprise par Windischmann [90], cette hypothèse se base sur une relation entre les contraintes, l'énergie cinétique E_{finale} des particules déposées et le flux d'atomes F :

$$\sigma \propto F\sqrt{E_{finale}}. \tag{3.1.5}$$

Cet effet a ainsi été observé dans de nombreux systèmes et notamment dans le cas de l'argent déposé par évaporation assistée d'ions [150]. L'effet commencerait à apparaître pour des énergies



(a) Dépôt **(b)** Relaxation

Fig. 3.4 Evolution du produit contraintes·épaisseur dans le cas de l'argent en fonction de l'épaisseur pendant dépôt 3.4(a) et en fonction du temps lors de la relaxation 3.4(b). $\overline{\sigma}$ est la contrainte moyenne tandis que $\sigma_{inst.}$ est la contrainte instantanée. $\sigma_{perm.}$ est la contrainte permanente.

de 25 eV [90], ce qui correspondrait aux plus grandes énergies mises en jeu dans le cas de la pulvérisation cathodique magnétron (*c.f.* chapitre 1). Ceci pose néanmoins problème puisque, dans le cas du molybdène, aucun pic de compression n'est observé (figure 3.3). Il est néanmoins possible que cet effet soit lié à la fois à la mobilité des atomes mais également à l'énergie des particules. Cette question sera discutée dans la suite. Cette hypothèse pose un second problème dans le cas des dépôts par évaporation thermique, pour lesquels la compression est observée (figure 3.5) mais l'énergie cinétique des espèces est inférieure à 1 eV. En ce sens, D'Heurle a suggéré un second mécanisme, lié à la présence d'impuretés à l'intérieur de l'empilement cristallin [149] ; la présence d'oxygène exacerbe notamment le phénomène de compression.

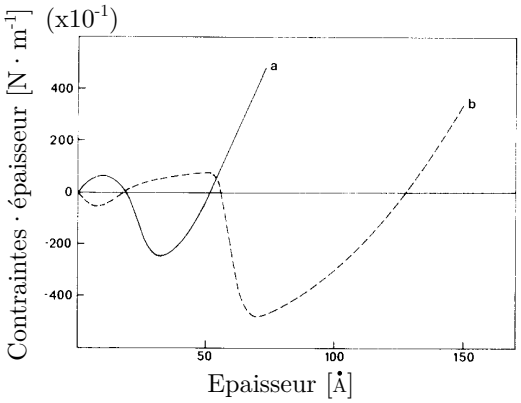


Fig. 3.5 Mesures de contraintes dans le cas de dépôts d'argent par évaporation sur SiO_x à (a) 0.2 $nm \cdot s^{-1}$ et (b) 0.18 $nm \cdot s^{-1}$ (d'après [82]).

En résumé, les phénomènes de nucléation-croissance sont associés à de fortes contraintes compressives au sein des îlots d'argent. Pour les expliquer, plusieurs arguments sont avancés : (a) la présence de contraintes de surface au niveau des grains ; (b) l'implantation des atomes ; (c) la présence d'impuretés dans les îlots. D'autre part, ces phénomènes de compression sont également liés à la mobilité du matériau, puisqu'ils ne sont pas présents dans le cas du molybdène. L'ensemble de ces hypothèses est encore aujourd'hui sujet à discussion dans la littérature et sera abordé dans la suite de ces travaux.

3.1.1.2.3 Contraintes, coalescence et couche continue. Une fois nucléés, les îlots stables -ou grains- grossissent en raison de : (a) l'adsorption d'atomes, (b) le mûrissement d'Ostwald et (c) la création de grains par coalescence. D'abord entre deux grains, ces joints se développent entre tous les grains voisins. Comme l'ont proposé historiquement Hoffman [84] puis Nix et Clemens [83], cette création de joints de grains entraîne le développement de forces de tension à travers la couche. Ces forces de tension, notées σ_T, peuvent s'exprimer à partir des propriétés mécaniques du système et sont inversement proportionnelles à la taille latérale des grains, notée $D_{lat.}$, tel que :

$$\sigma_T = \sqrt{\frac{E_{Ag}}{1-\nu_{Ag}}}\frac{2\gamma_{Ag}-\gamma_{JG}}{D_{lat.}} \tag{3.1.6}$$

où E_{Ag} est le module de Young de l'argent, ν_{Ag} son coefficient de Poisson. γ_{Ag} et γ_{JG} sont les énergies de surfaces associées aux interfaces libres de grains et à la création de joints de grains.

Ces forces compensent dans un premier temps les contraintes compressives du début de dépôt puis deviennent prédominantes à mesure que les joints de grains se multiplient. Un pic de compression est alors atteint, comme le montre la figure (3.4(a)-pic 1). La valeur moyenne des contraintes -et le produit contraintes·épaisseur- continue alors d'augmenter jusqu'à atteindre un second extremum, cette fois en tension (figure 3.4(a)-pic 2). Ce maximum correspond alors microstructuralement à une couche continue [83].

La coalescence des îlots et la présence de joints de grains impactent très fortement la mécanique de couches. En compensant les phénomènes compressifs puis en se développant jusqu'à l'obtention d'une couche continue, les joints de grains font passer les contraintes par deux extrema. Comme utilisé par la suite, leur présence permet d'identifier deux étapes de croissance : un stade de coalescence avancé et l'obtention d'une couche continue.

3.1.1.2.4 Contraintes et phénomènes de diffusion post-continuité. Lorsque la couche couvre entièrement le substrat, les atomes parvenant à la surface ont la possibilité de se fixer sur deux types d'environnement : sur les grains et dans les joints de grains. Du fait du flux incident lors du dépôt, la surface des grains est une zone de fort potentiel chimique [38]. Dans le cas d'un matériau ayant une forte mobilité, les atomes non adsorbés diffusent alors préférentiellement vers les zones de plus faible potentiel chimique : les joints de grains. Ils s'y insérent, induisant des phénomènes de compression. Des modèles justifiant cette diffusion ont ainsi été développés, par Chason *et al.* [39] et Saedi *et al.* [38] notamment. Floro *et al.* [137] expliquaient de leur côté les phénomènes de compression par les effets capillaires en surface des grains tandis que Spaepen [142] proposait un mécanisme d'insertion des adatomes dans les grains.

Selon l'hypothèse de Chason *et al.*, l'insertion des adatomes dans les joints de grains explique, après la couverture totale du substrat, le passage par un maximum de contraintes (figure 3.4(a)-pic 2) et la diminution progressive des contraintes moyennes à mesure que les atomes sont déposés. La valeur instantanée des contraintes $\sigma_{inst.}$ finit par se stabiliser à une valeur définissant un régime permanent (autour de 30 nm ici), comme l'indique $\sigma_{perm.}$ sur la figure (3.4(a)). Comme les contraintes se relaxent après dépôt, ces contraintes dites "permanentes" ne doivent pas être

confondues avec les contraintes résiduelles obtenues après relaxation.

> Après obtention d'une couche continue, les atomes d'argent non adsorbés diffusent préférentiellement dans les joints de grains. Ceci a pour effet de densifier ces derniers et d'induire des contraintes instantanées en compression. Celles-ci se stabilisent dynamiquement jusqu'à une valeur appelée contraintes permanentes. Les contraintes permanentes sont donc un outil afin d'évaluer la diffusion des adatomes après obtention d'une couche continue.

3.1.1.2.5 Relaxation des contraintes après dépôt. Dès lors que le dépôt est arrêté, les contraintes se relaxent (figure 3.4(b)). Chason *et al.* [39] ont fait un parallèle avec les phénomènes compressifs observés lors des dépôts. Selon eux, ces phénomènes sont réciproques à la diffusion des adatomes dans les joints de grains lors du dépôt. Saedi *et al.* [38] sont allés dans ce sens en proposant une explication thermodynamique à cet effet. Lorsque le dépôt est arrêté, le flux d'atomes disparaît et les potentiels chimiques évoluent. Les joints de grains perdent alors leur statut de zone à plus faible potentiel chimique du fait de la disparition de la supersaturation. Les adatomes ne diffusent donc plus préférentiellement dans les joints de grains. Au contraire, ils cherchent à quitter cette zone instable, au profit de la surface des grains. Ces phénomènes provoquent la relaxation des phénomènes compressifs dans les joints de grains et une augmentation de la contrainte moyenne jusqu'à des valeurs positives, tel qu'on l'observe dans le cas de l'argent (figure 3.4(b)).

Dans le cas de l'or -dont le comportement est proche de l'argent-, il a été montré que cette relaxation était liée à des phénomènes de recristallisation dans les grains et à des modifications de la surface des grains [114]. Il peuvent ainsi alimenter l'arrondissement de la surface des grains, observée notamment dans le cas du nickel [116].

A ceci s'ajoutent les contraintes thermiques qui sont dues à la différence de dilatation thermique entre la couche et le substrat (dans l'hypothèse d'une bonne adhésion de la couche) lors du refroidissement du système après dépôt. La couche et le substrat se compriment alors différemment jusqu'à leur température d'équilibre, ce qui implique des contraintes en tension de l'ordre de [133] :

$$\Delta\sigma_{th.} = \frac{E_s}{1-\nu_s} \cdot (\alpha_s - \alpha_{couche}) \cdot \Delta T, \tag{3.1.7}$$

où $\Delta T < 0$ est la différence entre la température maximale en fin de dépôt et la température ambiante. α_s et α_{couche} [en K^{-1}] sont les coefficients d'expansion thermique des matériaux.

> En résumé, la relaxation de contraintes peut avoir de multiples origines : (a) les phénomènes de compression thermique ; (b) les phénomènes au niveau des joints de grains ; (c) les phénomènes recristallisation des grains. Leur compréhension permettrait d'expliquer l'instabilité des couches d'argent après dépôt. Cette question sera abordée plus en détail dans le chapitre 5.

En conclusion, il existe un lien étroit entre contraintes mécaniques et mécanismes de croissance, ce qui permet d'accéder aux diverses étapes de croissance et aux informations qui y sont reliées : (a) la nucléation ; (b) l'équilibre compression-tension ; (c) la formation de la couche continue ; (d) les phénomènes de relaxation après dépôt. Cependant, la signature mécanique d'une étape de croissance n'est pas univoque, ce qui nécessite une comparaison aux autres outils de mesure *operando* présentés dans la suite.

3.1.2 Mesures de contraintes mécaniques par corrélation digitale d'images.

Comme évoqué précédemment, la croissance de l'argent induit de faibles contraintes mécaniques ce qui requiert un système de mesure adapté. A cet effet, un système basé sur la CDI, dont le principe sera décrit dans la partie suivante, a été développé.

3.1.2.1 Principe général de la corrélation digitale d'images.

La corrélation digitale d'images est une méthode numérique permettant de mesurer les champs de déplacement. Elle consiste d'abord en l'enregistrement de deux images (ou plus) de la même scène qui se différencient par un déplacement -dû à la courbure dans notre cas-. Ces images sont comparées à l'aide d'un algorithme afin d'obtenir le champ de déplacement. La CDI est couramment utilisée en mécanique des solides, notamment pour mesurer les déformations lors de tests d'éprouvettes sous traction [151]. Elle nécessite plusieurs outils : une caméra, un témoin visuel de la déformation et un algorithme. La caméra est utilisée afin d'enregistrer les images témoignant des déformations mécaniques ; il est possible d'en utiliser plusieurs dans le cas d'une corrélation à deux et trois dimensions [146]. De son côté, l'objet qui se déforme peut lui-même être le témoin de déformation en présentant des singularités en surface. Mais plus généralement, un motif est imprimé sur cet objet afin de faciliter le suivi de la déformation. Cette méthode nécessite enfin un algorithme numérique pour calculer le champ de déformation, à partir du déplacement des pixels sur les images enregistrées. Son principe est expliqué dans la suite.

Pour comprendre le concept de CDI, le formalisme mathématique est décrit ici. De par sa déformation, une image f donne une image g. Ces deux images sont reliées l'une à l'autre par un champ de déplacement $\mathbf{u}$ tel que [146] :

$$f(x) = g[x + \mathbf{u}(x)]. \tag{3.1.8}$$

La CDI consiste alors à corréler les pixels des images f et g, afin de calculer ce champ de déplacement $\mathbf{u}$ en minimisant l'intégrale suivante :

$$\int_{pixels} (f(x) - g[x + \mathbf{u}(x)])^2 dx. \tag{3.1.9}$$

Pour mesurer précisément le champ $\mathbf{u}$, la caméra doit donc posséder une résolution en pixels adaptée à la taille des singularités de l'objet et une fréquence d'acquisition adaptée à l'échelle temporelle de la déformation. La résolution doit être de l'ordre de grandeur du champ de déplacement attendu (en pixel). L'image est en fait composée de milliers de pixels à différents niveaux de gris, c'est à dire identifiés par un nombre entre 0 et 255 (0 étant le noir et 255 étant le blanc). Le motif de mesure est quant à lui imprimé en noir et blanc sur la zone d'intérêt dans le but qu'il soit témoin de la déformation. Les images acquises en cours de déformation doivent alors être corrélées à l'image f de référence -ici avant dépôt - afin de déterminer le champ de déformation à chaque instant.

Intéressons nous maintenant à l'algorithme même de la corrélation numérique de deux images f et g [152]. Prenons comme exemple le déplacement d'un pixel de coordonnées initiales (a, b) sur l'image de référence f (en rouge sur la figure 3.6). L'objectif est de déterminer la position de ce pixel après déformation, c'est-à-dire sa nouvelle position dans l'image g (également repérée en rouge), pour finalement calculer le déplacement $\mathbf{u}$ (repéré par la flèche verte). Ce pixel étant identifiable par son niveau de gris dans l'image f, il suffit de retrouver ce même niveau de gris dans l'image g. Néanmoins, on comprend aisément que, du fait du grand nombre de pixels dans l'image et du faible nombre de niveaux de gris, deux pixels peuvent posséder le même niveau de gris. Pour

remédier à cette non-unicité, ceux-ci ne sont donc plus uniquement identifiés par leurs niveaux de gris mais également par ceux de leurs environnements directs. La taille de ces environnements locaux peut être ajustée selon l'amplitude de la déformation. Dans l'exemple, l'environnement choisi est composé des huit pixels qui entourent un pixel donné. L'environnement $A[a,b]$ du pixel (a,b), situé dans l'image f, est finalement corrélé aux environnements $B[i,j]$ des pixels (i,j) situés dans l'image g (figure 3.6) au travers d'un coefficient de corrélation $r(i,j)$ calculé pour chaque pixel (i,j) :

$$r(i,j) = 1 - \frac{\sum A_{[i,j]} * B_{[i,j]}}{\sqrt{\sum A^2_{[i,j]} * \sum B^2_{[i,j]}}} \tag{3.1.10}$$

Les coefficients $r(i,j)$ sont compris entre 0 et 1, 0 correspondant à une corrélation parfaite et 1 à une corrélation nulle. Ces coefficients sont indexés en fonction de leur position (i,j) dans une matrice $\mathrm{R}_{cor.}=[r(i,j)]$.

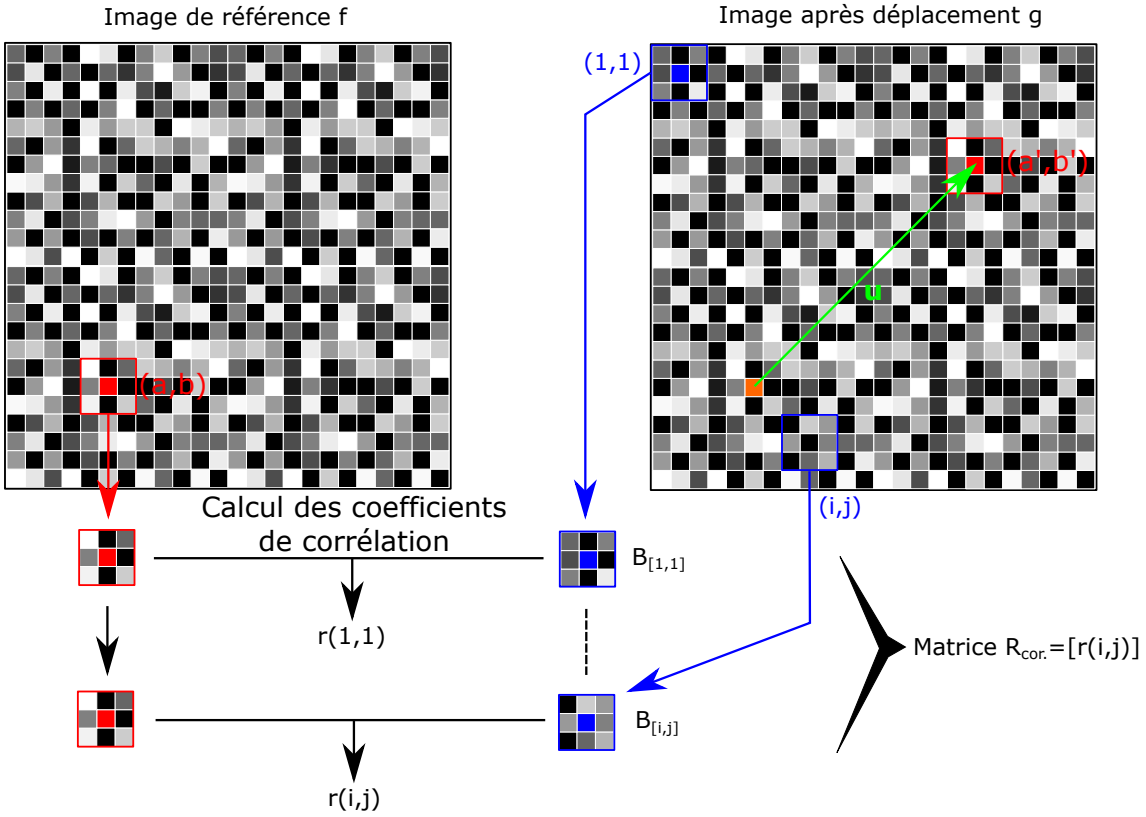


Fig. 3.6 Schéma de principe du calcul du coefficient de corrélation $r(i,j)$ donnant la matrice de corrélation $\mathrm{R}_{cor.}$. A gauche sur l'image de référence notée f, le pixel de référence (a,b) -dont on cherche le déplacement- est indiqué en rouge. A droite sur l'image après déplacement notée g, l'ancienne position du pixel est indiquée en orange tandis que la nouvelle position (a',b') est indiquée en rouge.

En son minimum (lorsque $r(i,j)$ est le plus faible), la matrice $\mathrm{R}_{cor.}$ contient ainsi la nouvelle position (a',b') sur l'image g, du pixel initialement en (a,b) sur l'image f. La déformation étant continue, contrairement au maillage en pixels, ce minimum se trouve fréquemment entre deux pixels. Afin de palier à ce problème, les coefficients $r(i,j)$ situés autour du minimum "grossier" sont donc ajustés avec un paraboloïde continu d'équation :

$$h(x,y) = c_1x^2 + c_2y^2 + c_3xy + c_4x + c_5y + c_6 \tag{3.1.11}$$

La position du minimum du paraboloïde permet finalement de déterminer avec une précision sub-pixelique le minimum de corrélation $(a' + \epsilon_x, b' + \epsilon_y)$ (figure 3.7) et le champ de déformation $\mathbf{u} = (a' + \epsilon_x - a, b' + \epsilon_y - b)$.

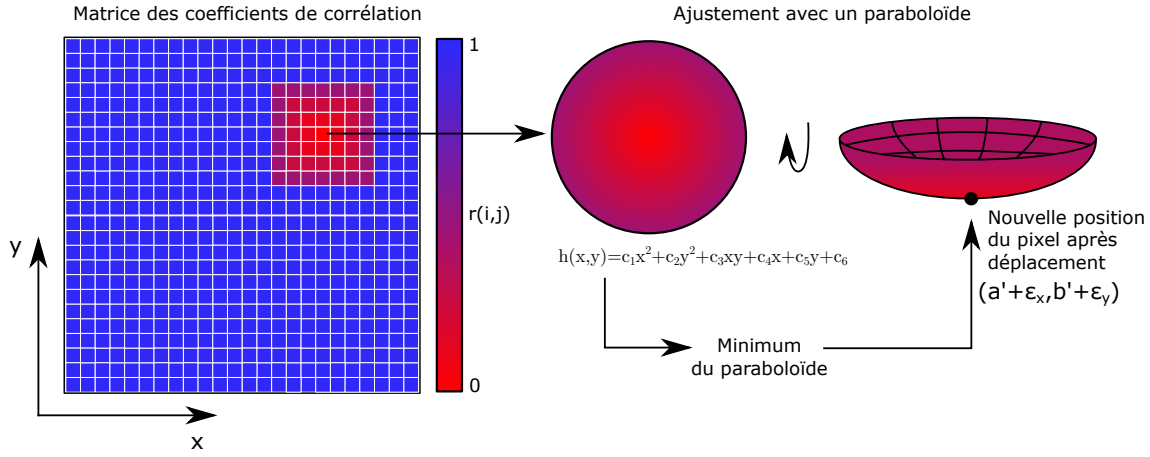


Fig. 3.7 Schéma de principe du calcul du déplacement pixelique à partir de la matrice de corrélation $R_{cor.}=[r(i,j)]$ et d'un paraboloide d'ajustement d'équation (3.1.11).

En résumé, la CDI permet de mesurer la déformation d'un objet, ou plus précisément d'un motif imprimé sur cet objet. A l'aide d'une caméra, la déformation de l'objet est enregistrée sous forme d'images pixelisées en niveaux de gris. A l'aide de certains de ces pixels -dits d'intérêt-, les images acquises après déformation sont corrélées à l'image de référence. Pour chaque image, une matrice de corrélation est obtenue pour chaque pixel d'intérêt. En déterminant le minimum de cette matrice à l'aide d'un ajustement avec un paraboloïde, le champ de déplacement **u** de chaque pixel est finalement calculé numériquement pour toutes les images avec une précision sub-pixelique.

3.1.2.2 Application de la corrélation digitale aux mesures de contraintes dans les couches minces.

Afin de mesurer les contraintes intrinsèques dans les couches minces, la méthode de CDI a été utilisée telle qu'on l'a présentée précédemment. Toutefois, la CDI utilisée au laboratoire présente des spécificités qui la distingue du cas général et qui seront décrites dans la suite.

3.1.2.2.1 Corrélation d'images et dépôt de couche. Pour rappel, notre but est de mesurer les contraintes intrinsèques dans les couches minces à travers la courbure du système substrat-couche. A cet effet, nous nous appuyons sur le formalisme de CDI tel qu'il a été décrit précédemment, à un détail près. L'impression du motif sur le substrat est en effet impossible ici puisqu'elle modifierait totalement son état de surface et les mécanismes de dépôt. La forte réflectivité du silicium cristallin poli permet cependant de remédier à ce problème en projetant le motif sur le substrat -utilisé comme miroir- afin que son image soit elle-même déformée. Le grandissement γ_M du miroir varie en effet selon sa courbure κ (figure 3.8). Puisque la déformation de l'image du motif est elle-même reliée à ce grandissement, la mesure de la déformation permet de remonter à la courbure du système. Ce lien déformation/courbure sera effectué, dans notre cas, grâce à un modèle optique décrit dans la partie suivante.

Classiquement, un motif binaire en noir et blanc est employé dans ce cas. Projeté à la surface du substrat avec un angle de 45° et renvoyé vers la caméra située à l'opposé (*cf.* partie 3.1.2.2.2), ce motif donne une image de référence f qui se déforme lors du dépôt (image g). La courbure a

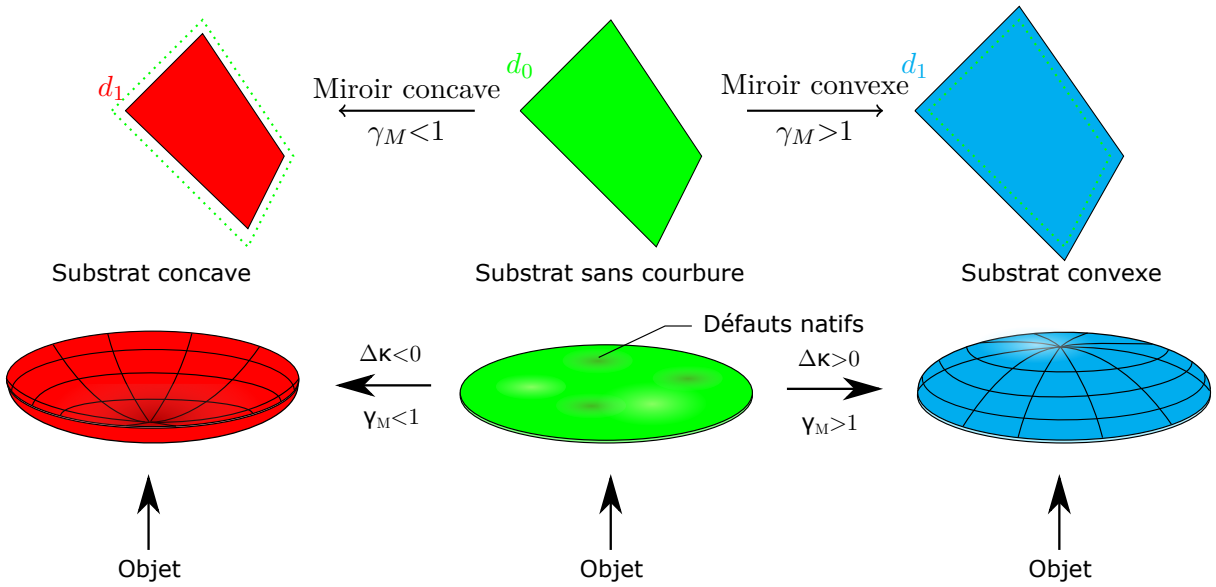


Fig. 3.8 Schéma de principe de la déformation d'une image obtenue par un miroir et son application au substrat réfléchissant courbé.

pour effet de grossir ou réduire l'image de référence f (figure 3.8), ce qui au premier ordre induit un déplacement des pixels qui est déterminé par l'algorithme de CDI [1]. Les courbures mises en jeu étant très faibles ($\kappa \approx 10^{-5}$ m^{-1}), le changement de taille d'image attendu est également faible ; il est finalement assimilé à des déplacements de pixels comme dans une CDI classique.

La courbure attendue est sphérique du fait de l'homogénéité du dépôt. La nouvelle position d'un pixel -suite à son déplacement du fait de la courbure- dépend donc linéairement de sa distance au centre de l'image. La nouvelle position (a', b') dans l'image g (sans prendre en compte le déplacement subpixelique ici) de ce pixel s'exprime ainsi en fonction de son ancienne position (a, b) dans l'image f, suivant les relations :

$$a' = Z_x \cdot a \quad \text{et} \quad b' = Z_y \cdot b. \tag{3.1.12}$$

Z_x et Z_y sont les coefficients de proportionnalité dans les directions x et y du plan de l'image, nommés "facteurs zoom". Ces constantes sont donc respectivement les pentes dans les directions x et y des droites $a' = f_{reg,x}(a)$ et $b' = f_{reg,y}(b)$, où $f_{reg,x}$ et $f_{reg,y}$ sont les fonctions de régression linéaire dans ces mêmes directions. En principe, seuls deux pixels sont nécessaires à l'obtention du couple (Z_x,Z_y) (figure 3.9). Néanmoins, dans le soucis d'un gain de temps de calcul et de robustesse de mesure, Z_x et Z_y sont effectivement calculés à partir de seize pixels et zones d'intérêt réparties en carré sur l'image (figure 3.10). Un grand nombre de points permet en effet d'obtenir un résultat plus fiable, avec moins de bruit, mais augmente le temps de calcul. Ce choix de seize pixels a été ajusté empiriquement à l'aide d'une étude préalable.

> En bref, la corrélation d'images permet, pour chaque image g enregistrée, de calculer les facteurs Z_x et Z_y à partir des déplacements des pixels d'intérêt. Le lien effectif avec la courbure et donc les contraintes sera discuté après la présentation du dispositif expérimental.

3.1.2.2.2 Dispositif expérimental. Le montage de mesure est constitué de trois éléments essentiels : le motif, la caméra et l'échantillon. Le substrat est laissé libre mécaniquement en

1. Il existe aussi un léger changement de taille de motif sur un pixel donné, qui sera négligé ici du fait de la très faible courbure.

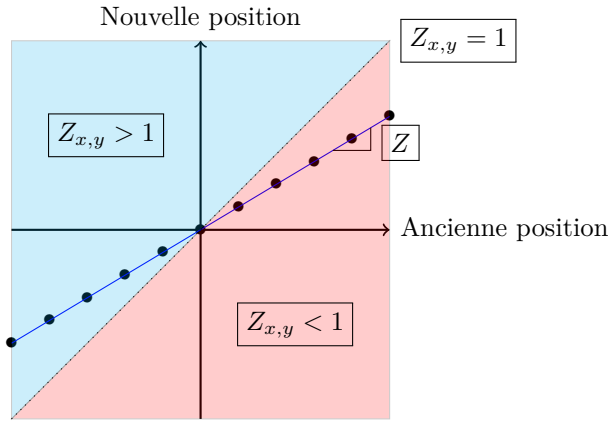


Fig. 3.9 Schéma de principe du calcul du facteur de proportionnalité $Z_{x,y}$. Les nouvelles positions des seize pixels d'intérêt (sur g) sont tracées en fonction des anciennes positions (sur f). Pour chaque direction x et y, une droite passant par ces points est tracée. Leurs pentes respectives donnent les facteurs Z_x et Z_y.

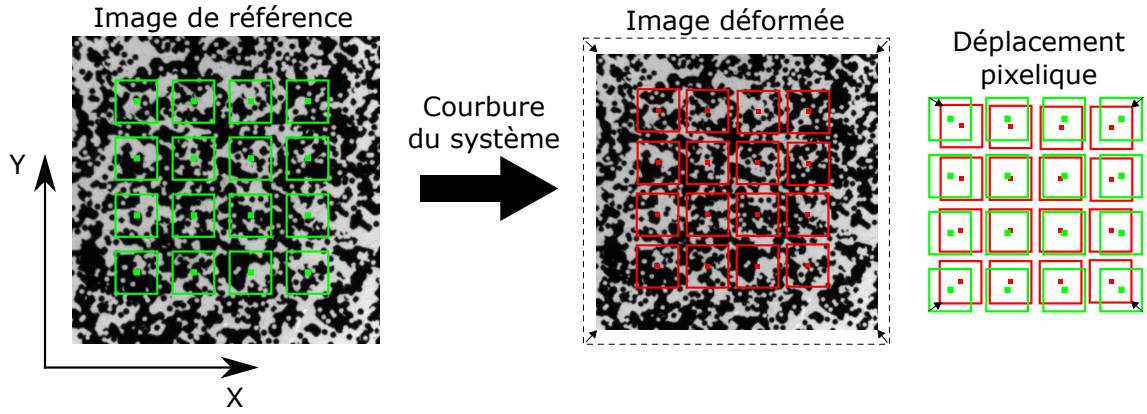


Fig. 3.10 Schéma des seize pixels et zones analysés par CDI sur les images déformées. On cherche le déplacement -dû à la courbure du système substrat-couche- du pixel au centre de chacune de ces zones.

reposant sur un support trépied. Les bras optiques sur lesquels reposent motif et caméra sont disposés à 45° de la normale au substrat à environ 50 cm de ce dernier (distances L et G). Ces bras se trouvent donc à 90° l'un de l'autre et contre des fenêtres optiques (ou hublots) montées sur la chambre de dépôt (figure 3.11). La caméra QICAM fournie par QIMAGING est équipée d'un système optique haute résolution d'une longueur focale de 100 mm fourni par Stemmer Imaging. Son coefficient de grossissement est de 13 pixels par millimètre.

Le motif imprimé est éclairé par huit LEDs. Il fait face au substrat (à 45°) afin que sa réflexion soit observable par la caméra. Ce motif a été généré à l'aide d'un script développé au laboratoire. A partir d'une image blanche de $1'500 \times 1'500$ pixels, des pixels noirs ont été aléatoirement générés. Successivement, un filtre gaussien, un seuillage et une binarisation ont été appliqués empiriquement afin d'obtenir le motif aléatoire final, dont la quantité de pixels noirs et blancs est équilibrée (figure 3.12). Cette image finale a été imprimée pour qu'une zone de 10 cm du motif projeté corresponde à 860 pixels du motif original.

Le contrôle de la caméra et l'acquisition des images sont effectués à l'aide d'un script écrit sous Igor Pro de WaveMetrics. Les images de 700×700 pixels sont acquises à une vitesse d'environ 4.5

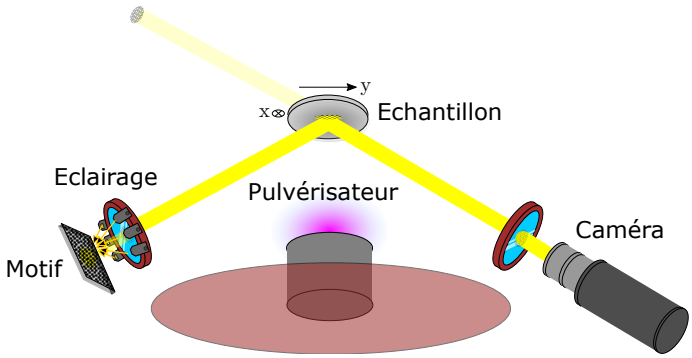


Fig. 3.11 Représentation schématique du montage de mesure de courbures/contraintes par CDI. La caméra et le motif se situent hors du bâti de dépôt tandis que le reste des éléments est à l'intérieur.



Fig. 3.12 Motif projeté à la surface du substrat afin d'effectuer la CDI ; (3.12(a)) à gauche le motif original d'une dimension de $1'500 \times 1'500$; (3.12(b)) à droite, un grossissement de ce motif d'une dimension de 100×100 pixels.

images par seconde. Elles permettent d'observer l'ensemble de la surface du substrat. Les zones d'intérêt utilisées dans la corrélation d'images sont disposées sur une zone carrée de 500×500 pixels au centre de l'image, afin de s'affranchir des effets de bords qui peuvent fausser la mesure de courbure.

En résumé, cet outil de mesure par CDI est composé d'un motif éclairé, d'une caméra, d'un substrat -sur lequel la couche est déposée- et d'un algorithme. Le tout permet de calculer le déplacement des pixels lors de la courbure du système et d'en déduire les facteurs Z_x et Z_y. En conséquence, un modèle optique est nécessaire pour lier la courbure κ et ces facteurs.

3.1.2.2.3 Relation entre déplacement des pixels et courbure. Pour relier le déplacement pixellique -donc Z_x et Z_y- à la courbure κ, un modèle optique basé sur l'optique géométrique a été développé en tenant compte de la géométrie du montage [19]. Le motif de mesure et la caméra sont disposés à $\alpha = 45°$ du substrat, ce qui implique une asymétrie de mesure entre les directions x et y de l'image. En considérant deux axes x et y[2] dans le plan de l'image (figure 3.10), on comprend que la projection d'un angle α dans la directions y a pour conséquence de multiplier les

2. L'axe y de l'image et l'axe y du substrat ne sont pas les mêmes, puisqu'il existe un angle $\alpha = 45°$ entre la caméra et l'échantillon. Cependant, ils sont notés par convention de la même manière, en prenant bien en compte la projection mathématique associée à l'angle α.

déplacements d'un facteur $\cos\alpha$ (voir annexe A.1). De leur côté, les courbures κ_x et κ_y dans les deux directions du substrat doivent être identiques et s'expriment par définition comme :

$$\kappa_x = \frac{\partial\theta_x}{\partial s}, \quad \kappa_y = \frac{\partial\theta_y}{\partial s}, \tag{3.1.13}$$

où s est l'abscisse curviligne du point de mesure. Mathématiquement, la courbure est donc la variation locale de la tangente à la surface $\tan\theta$ (figure 3.13) qui s'assimile à l'angle θ puisque ce dernier est faible.

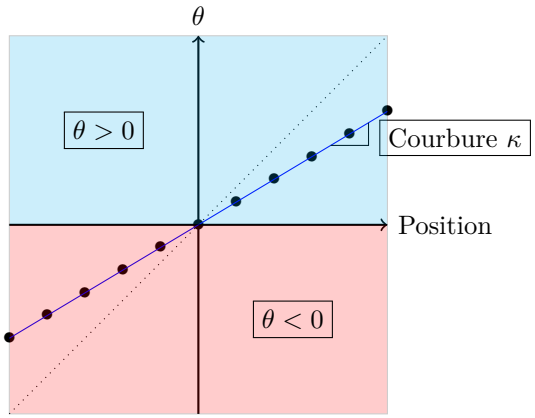


Fig. 3.13 Représentation de la relation entre l'angle θ à une position donnée et la courbure d'une sphère.

θ_x et θ_y peuvent s'exprimer en fonction de la géométrie de mesure au travers de l'optique géométrique. En notant respectivement L et G les distances caméra-substrat et motif-substrat (figure 3.14), θ_x s'écrit :

$$\theta_x \approx \tan\theta_x = \frac{O''P'_x - O''P_x}{2 \cdot G \cdot \sin\alpha}. \tag{3.1.14}$$

$O''P_x$ et $O''P'_x$ correspondent respectivement, pour un pixel donné, à sa distance au centre sur l'image de référence f et à sa nouvelle distance au centre sur l'image g après déformation (ces distances étaient précédemment notées a et a'). Ces positions pixelliques P_x et P'_x dans le plan de l'image sont ainsi reliées aux positions M_x et M'_x dans le plan du substrat par le théorème de Thalès :

$$\begin{aligned} &\frac{O''P'_x}{O'M'_x} \approx \frac{L+G}{L} = 2G\psi, \\ &\text{où} \quad \psi = \frac{L+G}{2LG}. \end{aligned} \tag{3.1.15}$$

De par sa définition (3.1.13) et grâce aux équations (3.1.14) et (3.1.15), κ_x s'écrit finalement :

$$\kappa_x = \frac{\psi}{\sin\alpha}\left(1 - \frac{\partial(O'M_x)}{\partial(O'M'_x)}\right). \tag{3.1.16}$$

Le facteur Z_x étant le coefficient de proportionnalité entre les nouvelles positions (sur g) et l'ancienne position (sur f) des pixels, Z_x s'écrit :

$$Z_x = \frac{\partial(O''P'_x)}{\partial(O''P_x)} = \frac{\partial(O'M'_x)}{\partial(O'M_x)}. \tag{3.1.17}$$

La courbure κ_x s'exprime finalement en fonction du facteur Z_x et des paramètres géométriques de mesure :

$$\boxed{\kappa_x = \frac{\psi}{\sin\alpha}\left(1 - \frac{1}{Z_x}\right).} \tag{3.1.18}$$

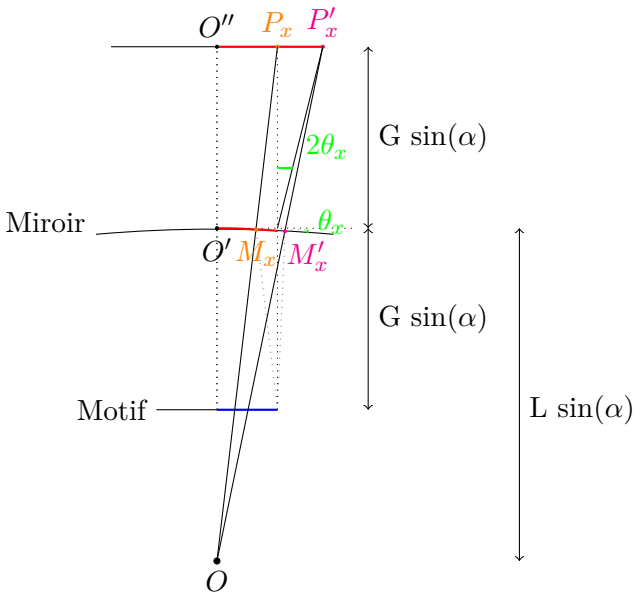


Fig. 3.14 Représentation schématique de la géométrie de mesure de courbure dans la direction x.

Dans la direction y, on obtient de manière analogue :

$$\theta_y \approx \frac{\tan\alpha}{2\cdot G}\left(\frac{O''P'_y - O''P_y}{1 + \frac{O''P'_y + O''P_y}{2\cdot G}}\right). \tag{3.1.19}$$

Par des approximations plus restrictives que dans la direction x, telles que $O''P'_y \ll G, L$ (voir annexe (A.2)), une formule analogue à (3.1.18) est finalement obtenue dans la direction y :

$$\boxed{\kappa_y \approx \psi \cdot \cos\alpha\left(1 - \frac{1}{Z_y}\right).} \tag{3.1.20}$$

Le modèle d'optique géométrique relie donc les facteurs Z_x et Z_y mesurés par corrélation digitale d'images à la courbure pendant le dépôt, *modulo* certaines approximations. Cependant, la CDI ne permet que d'effectuer des mesures relatives de courbure par rapport à une valeur initiale inconnue et dépend de constantes géométriques associées au montage. Nous avons donc calibré la courbure mesurée par CDI *operando* à l'aide de mesures *ex situ* sur un matériau stable après exposition à l'air : le molybdène (partie 3.1.2.2.4).

3.1.2.2.4 Calibrations par mesure *ex situ*. La courbure mesurée *operando* à l'aide du montage de CDI présente des incertitudes expérimentales. Notamment, les distances L et G mises en jeu sont difficilement déterminables. Ceci a pour effet d'introduire des incertitudes dans les équations (3.1.18) et (3.1.20). A des fins de calibrations, des mesures *ex situ* par profilométrie optique ont été réalisées sur des dépôts de molybdène dont l'épaisseur allait de 200 nm à 500 nm, sur des substrats de type B (*cf.* partie 2.3.2.2) ; elles ont été comparées aux facteurs de zoom calculés depuis la CDI *operando* (tableau 3.1) pour toutes les épaisseurs. La stabilité de la courbure sous

Z_x	Z_y	$\kappa^{Prof.}$ [m^{-1}]
0.985	0.968	0.0377
0.965	0.931	0.0787
0.960	0.920	0.0970
0.928	0.857	0.1748
0.924	0.861	0.1806

Table 3.1 Facteurs Z calculés (dans les directions x et y) à partir de la CDI *operando* dans le cas des systèmes molybdène-substrat (à des épaisseurs de molybdène différentes) ; courbures de ces mêmes systèmes mesurées *ex situ* à l'aide d'un profilomètre optique ($\kappa^{Prof.}$).

oxygène a été préalablement vérifiée par introduction de ce dernier dans la chambre lors de mesures *operando*.

Ces mesures ont mis en évidence une relation de linéarité entre les valeurs $(1-1/Z)$, calculées par la CDI *operando*, et les courbures $\kappa^{Prof.}$ mesurées par profilométrie. Si le facteur est différent selon les deux directions x et y -du fait entre autres de l'angle α-, les quantités $(1-1/Z_x)$ et $(1-1/Z_y)$ sont bien proportionnelles à $\kappa^{Prof.}$ tel que :

$$\boxed{\kappa_x^{Prof.} = \kappa_x^{calib.} = C_x \cdot \left(1 - \frac{1}{Z_x}\right)}, \tag{3.1.21}$$

$$\boxed{\kappa_y^{Prof.} = \kappa_y^{calib.} = C_y \cdot \left(1 - \frac{1}{Z_y}\right)}, \tag{3.1.22}$$

où $C_x = 1.21$ et $C_y = 2.40$. Ces coefficients C_x et C_y sont finalement les valeurs réelles de $\psi/\sin\alpha$ et $\psi\cos\alpha$ et compensent ainsi les erreurs de mesures dans les paramètres L et G intervenant dans ψ. Pour mesurer $\kappa_x^{calib.}$ et $\kappa_y^{calib.}$, il suffit de calculer Z_x et Z_y par CDI et de suivre les équations (3.1.21) et (3.1.22).

Puisque les approximations faites sur le modèle optique de courbure dans la direction y sont plus contraignantes, seule la courbure $\kappa_x^{calib.}$ sera utilisée par la suite.

3.1.2.2.5 Traitement des données. Une fois les images de 700×700 pixels acquises, elles nécessitent d'être traitées par corrélation digitale d'images selon la procédure décrite dans la partie (3.1.2.2.1). Le programme a été développé au laboratoire sous Igor Pro. Dans un soucis de gain de temps de calcul, chaque déplacement de pixel est étudié dans un environnement d'une taille de 100×100 pixels. En effet pour chaque image et pour chacun des seize pixels d'intérêt, 10'000 coefficients de corrélation sont calculés, au lieu de 490'000. A chaque itération, le script prend en compte le déplacement calculé au temps précédent afin de converger plus rapidement vers la nouvelle position. Ce script permet de déterminer pour chaque image les facteurs Z_x et Z_y donnant $\kappa_x^{calib.}$ et $\kappa_y^{calib.}$. Les valeurs des contraintes moyennes $\overline{\sigma}$ sont finalement obtenues à l'aide de la loi de Stoney (3.1.2). Au delà des seize points d'intérêt, il est également possible de cartographier la courbure complète d'un substrat en évaluant les déplacements de tous les pixels. Le temps de calcul est cependant bien plus important.

3.1.3 Bilan.

Cette partie était dédiée aux mesures *operando* de contraintes mécaniques par corrélation digitale d'images dans le but d'étudier les mécanismes de croissance des couches d'argent.

Le première partie a d'abord fait état de l'origine des contraintes mécaniques dans les couches minces. Celles-ci présentent un grand intérêt afin d'identifier certaines étapes de croissance : (a) la nucléation ; (b) l'équilibre compression-tension après nucléation ; (c) la couche continue ; (d) les phénomènes post-dépôt. Cependant dans le cas de l'argent, il a été nécessaire de développer un outil de mesure basé sur la CDI, plus précis que les outils usuels.

Le principe de la CDI a ainsi été décrit dans un cas général avant d'être transposé à la problématique des courbures dans les couches minces. Une large partie de cette description a donc été consacrée au montage associé, au modèle optique permettant de déterminer la courbure et à la calibration de la mesure.

3.2 Mesures de réflectivité optique différentielle des couches d'argent.

Dans le cas des couches métalliques, l'optique offre plusieurs possibilités pour sonder les phénomènes de croissance. Les techniques d'ellipsométrie [102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109], de spectroscopie de réflectivité différentielle de surface (SDRS) dans la gamme UV-visible [97, 98, 99, 100, 9, 75] ou infrarouge [101] ou encore l'interferométrie laser [110] ont déjà été utilisées dans le cas du dépôt par pulvérisation cathodique magnétron. Dans le cas de la croissance Völmer-Weber, la compréhension de la nucléation et de la croissance est d'autant plus importante qu'elle conditionne la suite du dépôt. De plus, peu de techniques *operando* sont utilisables lors de ces premiers stades. En exploitant la dépendance des résonances plasmon à la forme des *nuclei* -ou particules-, la SDRS s'est montrée très sensible dans le cas de l'argent dont les propriétés optiques sont parfaitement adéquates pour des mesures dans la gamme UV-visible. Se focalisant essentiellement sur les étapes avant la percolation du film [153], la SDRS est la seconde technique *operando* employée ici. Cependant, la forte luminosité du plasma peut perturber la mesure de réflectivité et oblige à sa prise en compte. Cette partie est dédiée à la présentation du principe de la SDRS, du montage expérimental et de la méthode de mesure spécifique à la présence du plasma.

3.2.1 Pourquoi mesurer la réflectivité optique différentielle ?

3.2.1.1 Couches minces et réfléctivité optique différentielle.

La SDRS consiste en l'enregistrement *operando* du changement de spectre de réflectivité d'un échantillon lors de la modification de sa surface. Cette technique a depuis longtemps été utilisée lors de dépôt par évaporation de molécules ou de métaux. Mais le récent développement de détecteurs haute fréquence (temps de mesure de l'ordre de la milliseconde) a étendu son application à des procédés rapides tels que la pulvérisation cathodique magnétron [9]. La mesure est sensible à l'absorption excitonique par des molécules sur des surfaces [154, 155] ou la résonance plasmonique de nanoparticules métalliques [156, 157, 158, 148]. Cette dernière étant très liée à la morphologie, elle présente un fort potentiel pour étudier les procédés de nucléation, croissance et coalescence de nanoparticules sur un substrat [156, 157, 158, 9, 159, 148]. Ainsi, pour lier réponse optique et morphologie, des modèles diélectriques ont été développés afin de prévoir l'impact de particules de forme données sur la réflectivité d'une surface [160, 161, 162, 163, 164]. La sensibilité de la mesure dépend du contraste d'indice optique entre le matériau deposé et son substrat ; elle peut être accrue sur les diélectriques en travaillant près de l'angle de Brewster en polarisation p. Au premier ordre, le signal SDRS est directement proportionnel à la partie imaginaire de la fonction diélectrique du film nanocomposite [165]. Plus précisément dans le cas des nanoparticules, il est propotionnel à leurs polarisabilités - donc à la morphologie des objets - et à leur densité surfacique [166, 160, 164].

Dans notre cas, on s'intéresse à la variation relative de la réflectivité $\mathcal{R}$ de l'échantillon en

fonction du temps t (ou de l'épaisseur de film h_f), définie par :

$$\frac{\Delta\mathcal{R}}{\mathcal{R}}(t) = \frac{\mathcal{R}(t) - \mathcal{R}_0}{\mathcal{R}_0}, \tag{3.2.1}$$

où $\mathcal{R}_0 = \mathcal{R}_0(t = t_{ref})$ est la réflectivité native de l'échantillon avant dépôt. Bien évidemment, il est sous-entendu que toutes les quantités introduites par la suite dépendent implicitement de la longueur d'onde λ. En pratique, le signal réfléchi mesuré $I(t)$ ne dépend pas uniquement du coefficient de réflexion de la surface mais également du signal incident de la lampe et des éléments optiques (lentilles, polariseur, hublots de chambre, fibres optiques, spectromètre, détecteurs, etc.) que l'on regroupe sous le terme $I_{banc}(t)$. Dans le même temps, un signal résiduel $I_{res}(t)$, qui n'est pas lié la lampe, est toujours présent de sorte que :

$$I(t) = \mathcal{R}(t)I_{banc}(t) + I_{res}(t). \tag{3.2.2}$$

Grâce à la stabilité du montage de mesure dans le temps, le signal lumineux incident peut être considéré constant, c'est-à-dire $I_{banc}(t) \simeq I_{banc}$. De même, pour le signal résiduel : $I_{res}(t) \simeq I_{res}$. Ces simplifications permettent de s'affranchir des quantités inconnues au travers du ratio (3.2.3) et d'aboutir à une expression simplifiée de la réflectivité différentielle, dépendant uniquement du signal mesuré à toute épaisseur et du signal initial :

$$\frac{\Delta\mathcal{R}}{\mathcal{R}}(t) \simeq \frac{I(t) - I(t_{ref})}{I(t_{ref}) - I_{res}} = \frac{\Delta I_c}{I_c}(t). \tag{3.2.3}$$

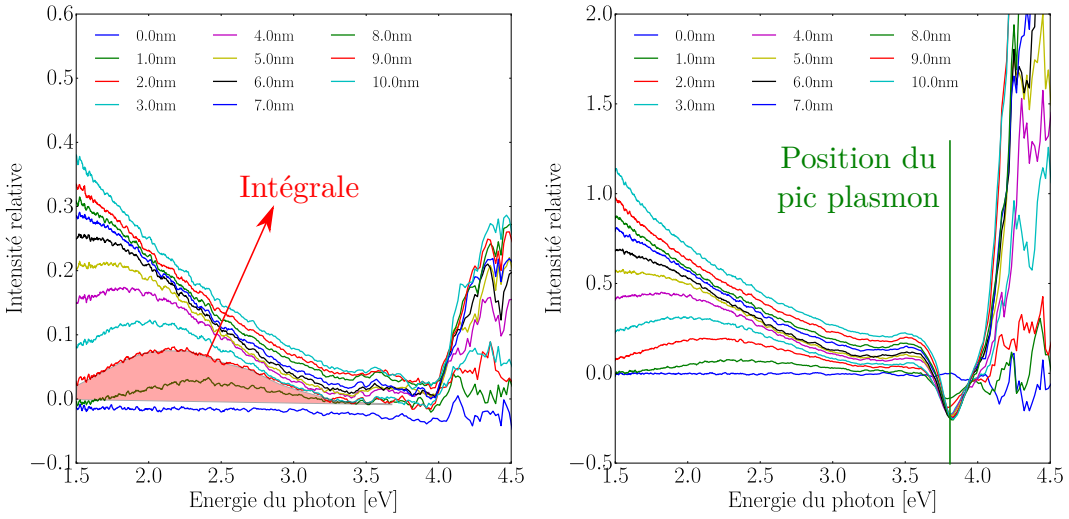
La normalisation du signal est ainsi faite sur le signal de référence (avant le début du dépôt) corrigé, que l'on note $I_c(t_{ref}) = I(t_{ref}) - I_{res}$. La dérive de l'émission de la lampe au cours du temps peut être quant à elle corrigée grâce au spectromètre multi-voies (voir partie 3.2.2.1).

Le SDRS permet ainsi de suivre de faibles variations de réflectivité et d'être sensible à des faibles changements de microstructure. La mesure relative permet de s'affranchir de nombreuses inconnues, pour autant que le banc optique soit stable.

3.2.1.2 Apport de la réflectivité optique différentielle dans le cas des couches minces d'argent.

En pratique, l'étude se focalise sur la réponse optique de particules d'argent posées sur un substrat. En fait, la lumière incidente polarise le gaz électronique dans les particules, créant un dipôle suivant les directions parallèle et perpendiculaire au substrat. Ce dipôle oscillant, ou résonance plasmon localisée, est amortie au travers de la partie imaginaire de la constante diélectrique du métal, conduisant ainsi à une absorption optique qui se traduit directement dans le signal SDRS. La figure (3.15) montre une série de spectres SDRS lors de la croissance de l'argent sur un système SiO_x/Si en polarisations s [3] et p [4]. Apparaissent principalement deux pics, un à basse énergie commun aux deux polarisations, correspondant au mode dipolaire parallèle à la surface et le second, en polarisation p uniquement et à haute énergie, correspondant au mode perpendiculaire. Au-delà de 4 eV, le signal, certes bruité, est lié aux absorption interbandes dans l'argent. Le pic à basse énergie se décale progressivement vers le rouge puis l'infrarouge [5] du fait du changement de rapport d'aspect des particules et du couplage dipôle-dipôle entre elles. Parallèlement, celui à haute énergie se décale vers le bleu, vers la valeur qui correspond à la résonance d'un film continu (~ 3.85 eV).

3. Composante du champ électrique orthogonale au plan d'incidence.
4. Composante du champ électrique parallèle au plan d'incidence.
5. C'est la réflectivité infra-rouge qui est exploitée dans les empilements bas-émissifs ou contrôle solaire.



(a) Polarisation s. **(b)** Polarisation p.

Fig. 3.15 Evolution de la réflectivité optique différentielle d'une couche d'argent en fonction de l'énergie photonique, à différentes épaisseurs équivalentes de couche, en polarisation s (3.15(a)) et p (3.15(b)).

Pour comprendre quantitativement le comportement de ces résonances, le formalisme de Bedeaux et Vlieger [160] modélise la réponse optique d'une telle couche de particules au travers d'une interface perturbée entre deux milieux homogènes, ici le vide (de constante diélectrique $\epsilon_1 = n_1^2$) et le substrat (de constante diélectrique $\epsilon_2 = n_2^2$) (figure 3.16).

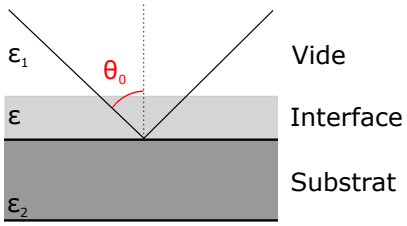


Fig. 3.16 Schéma du modèle d'interface proposé par Bedeaux et Vliger [160].

Pour ce faire, la taille des objets ainsi que leur espacement sont supposés bien inférieurs à la longueur d'onde λ. Le formalisme est fondé sur le concept de champs électromagnétiques en excès et des susceptibilités d'interfaces $\gamma(\omega)$ et $\beta(\omega)$, qui traduisent la propension de l'interface à se polariser sous le champ électrique de la lumière incidente, respectivement dans ses directions parallèle et perpendiculaire au substrat. $\omega/2\pi$ est ici la fréquence de la lumière. γ et β peuvent s'interpréter comme des épaisseurs diélectriques qui combinent quantité de matière, morphologie et comportement diélectrique du matériau. Dans le cas d'un film continu d'épaisseur t_f, $\gamma = t_f(\epsilon_2 - \epsilon_1)$ est lié à la fonction diélectrique du film et $\beta = t_f(1/\epsilon_1 - 1/\epsilon_2)$ à sa fonction perte. En notant θ_0 l'angle d'incidence, le signal de réflectivité différentielle peut s'exprimer suivant l'état de polarisation s et p comme :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\mathcal{R}_s}{\mathcal{R}_s} &= \frac{4\omega}{c} n_1 \cos\theta_0 \mathrm{Im}\left[\frac{\gamma}{\epsilon_2 - \epsilon_1}\right], \\ \frac{\Delta\mathcal{R}_p}{\mathcal{R}_p} &= \frac{4\omega}{c} n_1 \cos\theta_0 \mathrm{Im}\left[\frac{(\epsilon_2 - \epsilon_1 \sin^2\theta_0)\gamma - \epsilon_2^2 \epsilon_1 \sin^2\theta_0 \beta}{(\epsilon_2 - \epsilon_1)(\epsilon_2 \cos^2\theta_0 - \epsilon_1 \sin^2\theta_0)}\right]. \end{aligned} \tag{3.2.4}$$

Pour mémoire, la polarisation s correspond à un champ électrique normal au plan d'incidence

donc parallèle la surface (terme en γ seulement). En polarisation p, le champ électrique est inclus dans le plan d'incidence et se décompose en deux composantes parallèle et perpendiculaire à la surface (terme en γ et β respectivement). Les équations (3.2.4) sont valides dans l'approximation des grandes longueurs d'onde c'est-à-dire $\gamma 2\pi/\lambda \ll 1$ et $\beta 2\pi/\lambda \ll 1$, approximation vérifiée essentiellement au début de la croissance lors de la formation de petites particules [167, 168]. Dans le cas d'un substrat non absorbant, $\mathrm{Im}(\epsilon_2) = 0$. Les équations (3.2.4) se simplifient alors en :

$$\begin{aligned}\frac{\Delta\mathcal{R}_s}{\mathcal{R}_s} &= \frac{4\omega}{c}\frac{n_1\cos\theta_0}{\epsilon_2-\epsilon_1}\mathrm{Im}[\gamma],\\ \frac{\Delta\mathcal{R}_p}{\mathcal{R}_p} &= \frac{4\omega}{c}\frac{n_1\cos\theta_0}{(\epsilon_2-\epsilon_1)(\epsilon_2\cos^2\theta_0-\epsilon_1\sin^2\theta_0)}\left[(\epsilon_2-\epsilon_1\sin^2\theta_0)\mathrm{Im}(\gamma)-\epsilon_2^2\epsilon_1\sin^2\theta_0\mathrm{Im}(\beta)\right].\end{aligned} \tag{3.2.5}$$

Remarque. L'hypothèse du substrat non absorbant est valable dans le cas du silicium nu. Dans le cas réél, la couche d'oxyde native de 2.0 nm présente à sa surface ne modifie pas la réflectivité du silicium. Dans notre étude, la question se pose également à propos des couches d'oxyde de zinc. Des calculs théoriques montrent cependant que 5.0 nm de ce matériau ne modifient pas suffisamment la réflectivité du silicium pour sortir des hypothèses sur lesquelles les équations (3.2.5) sont fondées (voir annexe B). Ces approximations sont donc utilisables dans les deux cas.

Dans le cas de nanoparticules, γ et β sont reliés aux composantes de la polarisabilité moyenne des particules, parallèlement ($\alpha_\parallel$) et perpendiculairement ($\alpha_\perp$) à la surface :

$$\gamma = \rho\left\langle\alpha_\parallel\right\rangle \quad \text{et} \quad \beta = \rho\left\langle\alpha_\perp\right\rangle. \tag{3.2.6}$$

ρ est la densité surfacique d'objets. Comme α est proportionnel au volume de l'objet, les susceptibilités d'interface ont bien la dimension d'une longueur. Or, il a été démontré qu'au premier ordre, α peut être décrit comme la somme de résonateurs correspondants aux différents modes propres de vibrations de la charge [169, 159, 157] :

$$\alpha(\omega) = \alpha_b(\omega) + \sum_i \frac{2}{\pi}\frac{F_i\cdot\omega_i}{\omega_i^2-\omega^2-i\omega\Gamma_i}. \tag{3.2.7}$$

F_i, ω_i et Γ_i sont respectivement la force d'oscillateur, la fréquence de résonance et l'amortissement du mode i. $\alpha_b(\omega)$ est un terme non résonnant correspondant à l'absorption du matériau massif. Il est généralement négligé par rapport aux résonances plasmon.

Sans aller dans l'analyse complète des spectres [157, 164, 158, 148], il est possible, à partir de modèles de sphères/sphéroïdes tronqués [160, 161, 162], d'exploiter le signal de réflectivité différentielle en polarisation s intégré et normalisé par l'épaisseur de la couche [168]. Ce signal est défini par :

$$A_s(h_f) = \frac{1}{h_f}\int_0^\infty \frac{\mathrm{Re}(\epsilon_2-\epsilon_1)}{\omega}\frac{\Delta\mathcal{R}_s}{\mathcal{R}_s}(\omega)d\omega. \tag{3.2.8}$$

Ainsi, à partir des expressions (3.2.6) de γ et α, du développement en oscillateurs (3.2.7) et de l'expression (3.2.5), il est facile de montrer que :

$$A_s(h_f) \propto \frac{1}{h_f}\sum_i \rho(h_f)\left\langle F_{i,\parallel}(h_f)\right\rangle. \tag{3.2.9}$$

Puisque $h_f = \rho(h_f)\langle V(h_f)\rangle$ où $\langle V(h_f)\rangle$ est le volume moyen des particules, on obtient finalement :

$$A_s(h_f) \propto \sum_i \frac{\left\langle F_{i,\parallel}(h_f)\right\rangle}{\langle V(h_f)\rangle} \tag{3.2.10}$$

Parmi les modes résonants, un mode par direction -de nature dipolaire- domine [169, 159, 168]. Comme montré au travers de simulations avec des sphéroïdes supportés ou des particules tronqués [157], $\left\langle F_{i,\parallel}(h_f) \right\rangle / \langle V(h_f) \rangle$ est directement proportionnel au rapport d'aspect des particules [6], noté $\langle A_r \rangle$. Ce lien est indépendant du couplage dipôle-dipôle entre objets qui ne fait que décaler en fréquence les résonances mais ne modifie pas leurs forces d'oscillateur [169, 159, 168]. $A_s(h_f)$ renseigne donc directement sur les changements de forme des objets en cours de croissance. Précisément, un signal $A_s(h_f)$ élevé correspond à des particules plates tandis qu'un signal $A_s(h_f)$ faible correspond à des particules sphériques. En phase de croissance, comme démontré par le passé au travers de la comparaison évaporation/pulvérisation vue en SDRS [9], les particules d'argent ont un rapport d'aspect peu ou prou constant, dicté par la forme d'équilibre. Par contre, en raison d'effets cinétiques de remise en équilibre lors de la rencontre de deux grains en début de la coalescence, le rapport d'aspect se met à augmenter (figure 3.17(b)). Cet instant est ainsi aisément repéré dans l'évolution du signal $A_s(h_f)$; un minimum apparaît et signe le début de la coalescence (figure 3.17(c)). Les limites de cette analyse [7] ont été discutées en détail dans la référence [168]. L'approche $A_s(h_f)$ reste valide dans la cas présent en dessous du seuil de percolation.

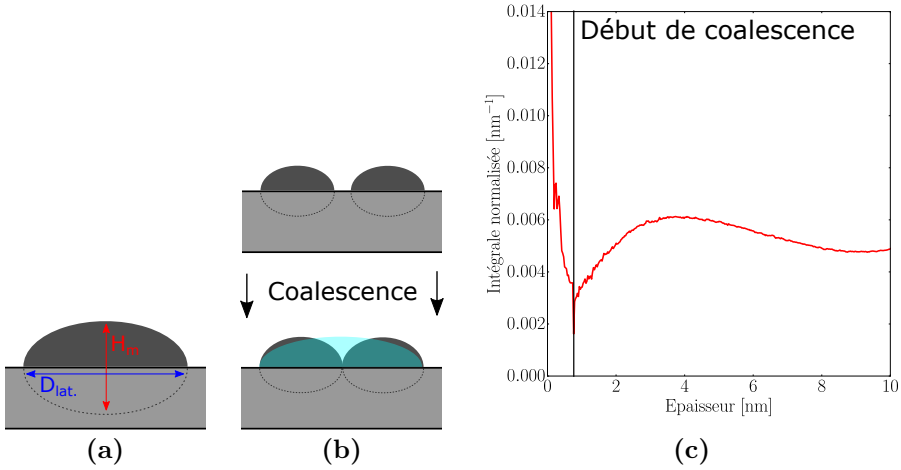


Fig. 3.17 Schémas représentant : (3.17(a)) les dimensions moyennes d'une particule d'argent (H_m étant sa hauteur et $D_{lat.}$ son diamètre) ; (3.17(b)) la coalescence de deux particules d'argent. (3.17(c)) Evolution de l'intégrale normalisée du signal de réflectivité optique différentielle (en polarisation s) en fonction de l'épaisseur équivalente de la couche d'argent.

Les positions des pics plasmons à basse et haute énergie (figure 3.15(b)) renseignent également indirectement sur la forme des particules [168]. Cet effet résulte du champ dépolarisant dû aux dipôles induits dans les particules. Mais les positions des résonances sont couplées également aux effets d'interaction de type dipôle-dipôle entre les particules. Leur analyse requiert donc un ajustement complexe des profils des résonances [157, 164, 158, 148]. Elle n'est pas discutée ici.

6. Le rapport d'aspect d'une particule est défini comme le rapport entre son diamètre $D_{lat.}$ et sa hauteur H_m (voir figure 3.17(a)).

7. Tailles de particules, caractère absorbant du substrat lui-même, interactions entre particules, intégration correcte de tout le signal résonant.

En conclusion, le signal SDRS en polarisation s permet de suivre qualitativement les changements de rapport d'aspect des particules d'argent. Il sera utilisé ici afin de localiser le début de coalescence des particules. Ce dernier correspond au premier minimum de la courbe $A_s = f(h_f)$. Les variations de ce signal après la coalescence renseignent également sur l'évolution de la couche : plus l'augmentation du signal est rapide, plus la croissance latérale des particules est importante.

3.2.2 Mesures de réflectivité optique différentielle en présence d'un plasma.

3.2.2.1 Dispositif expérimental.

La chambre possède deux bras optiques situés à 45° de l'axe du substrat (figure 3.18), au niveau de hublots en silice transparents à l'ultraviolet [9, 159]. L'un des deux bras supporte une fibre optique terminée par un système de lentilles éclairant la surface du substrat à 45°. Cette fibre est alimentée par une lampe UV-visible deuterium-halogène AvaLight-DHS de la marque Avantes. Le substrat est ainsi éclairé sur une surface circulaire de 1 cm de diamètre. La réflexion spéculaire du signal incident est captée au niveau d'un condenseur situé sur l'autre bras optique. Celui-ci concentre la lumière sur un prisme de Wollaston (de type α-BBO). Il permet de séparer la lumière en ses deux états propres de polarisation s et p. Chaque faisceau est ensuite analysé par un spectromètre à réseau multicanal de la marque Avantes. L'ensemble du banc optique limite la gamme spectrale d'environ 1.5 eV à 4.5 eV *i.e* 275 nm à 830 nm. La dérive du signal est corrigée à l'aide d'un signal lumineux de référence, passant par une troisième fibre optique.

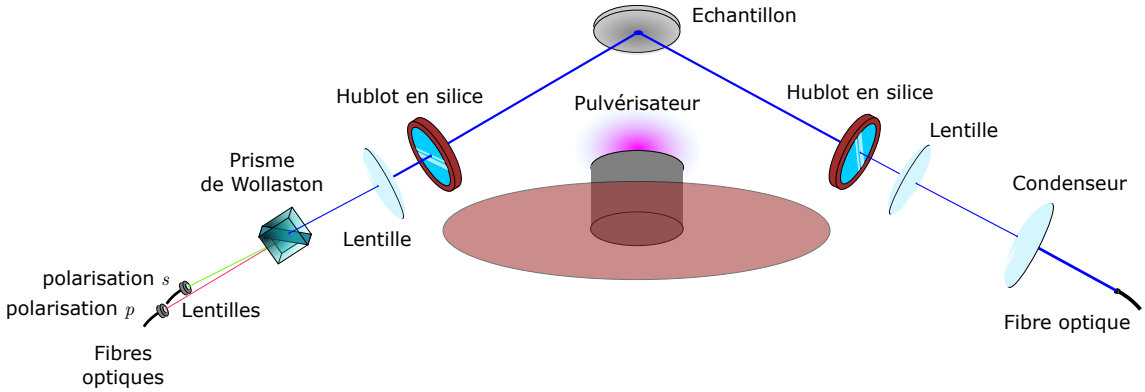


Fig. 3.18 Réprésentation schématique du montage de mesure de réflectivité optique différentielle. La source lumineuse et les composantes optiques sont à l'extérieur de la chambre. Le reste des éléments se trouve à l'intérieur.

Les spectres sont enregistrés à une fréquence de 35 Hz, sous forme d'une moyenne de 25 spectres enregistrés toutes les 1.13 ms. Ceci permet à la fois d'avoir un bon rapport signal/bruit, encore amélioré par un lissage sur une fenêtre spectrale glissante, et une fréquence d'acquisition acceptable pour l'étude des dépôts par pulvérisation cathodique magnétron, à savoir de 0.003 nm à 0.040 nm par spectre (en épaisseur intégrée de couche). La résolution spectrale est quant à elle largement suffisante par rapport à la largeur des résonances plasmon. Les spectres sont traités à l'aide du logiciel AvaSoft fourni par Avantes, puis à l'aide d'un second logiciel développé au laboratoire.

3.2.2.2 Spécificité de la mesure SDRS en présence d'un plasma.

3.2.2.2.1 Perturbation due au plasma. Lors de dépôt par évaporation, l'émission lumineuse du creuset peut être masquée afin d'éviter les perturbations. Par contre, celle du plasma

est inhérente au dépôt par pulvérisation et peut perturber la mesure comme l'indique la figure (3.19). Dans le cas de l'argent, le spectre lumineux du plasma collecté par le montage optique (figure 3.20(a)) est composé de raies d'émission intenses, essentiellement dues aux transitions électroniques dans l'argon et l'argent. Elles perturbent fortement le signal SDRS au niveau d'un des pics plasmoniques de l'argent, entre 3.5 eV et 4.0 eV (figure 3.20(b)). Jusqu'ici, deux solutions ont permis de remédier à ce problème experimental : (a) un filtre spatial [9] ou (b) une source lumineuse d'une forte puissance (telle que les lampes Xe [97, 99, 100, 75]). Ces solutions sont néanmoins au détriment de l'intensité moyenne ou de la stabilité dans l'UV. Pour remédier à cela, l'idée est ici de proposer une méthode numérique permettant de s'affranchir du signal lumineux dû au plasma, dans l'hypothèse où celui-ci est stable ; son principe résumé ci-dessous est détaillé dans la référence [170].

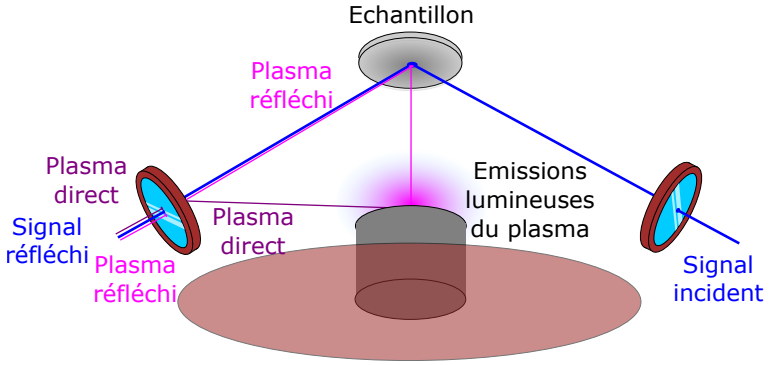


Fig. 3.19 Schéma de principe de la perturbation du signal optique due au plasma.

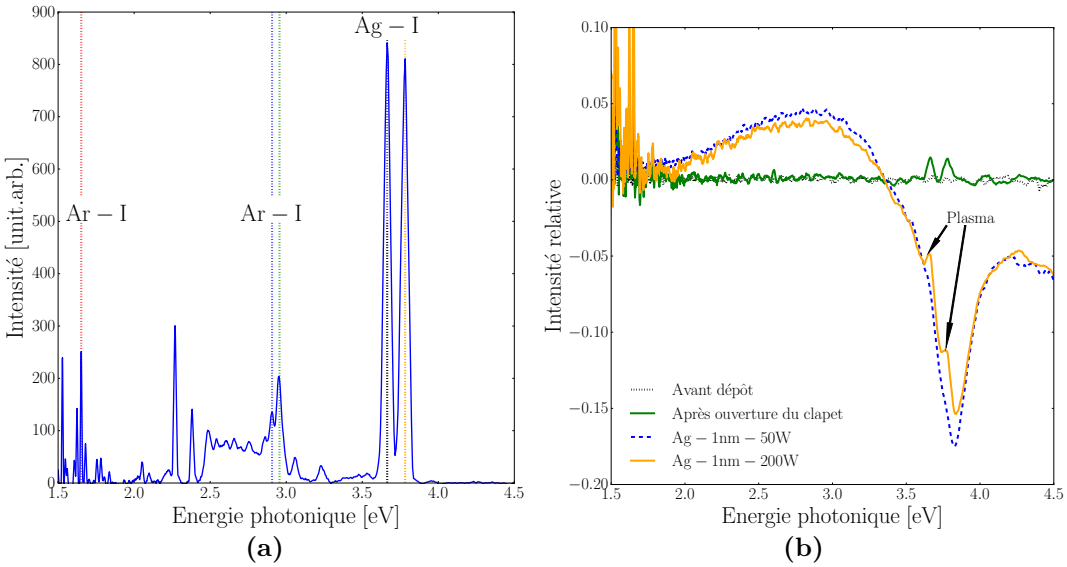


Fig. 3.20 Spectres lumineux du plasma seul (3.20(a)) et du plasma perturbant la réflectivité optique différentielle de 1 nm d'argent à différentes puissances de dépôt (3.20(b)). Les épaulements à 3.664 eV et 3.782 eV sur le pic plasmon à haute énergie sont liés au plasma.

3.2.2.2.2 Formalisme de retraitement. Dans le cas des dépôts par voie plasma, les grandeurs expérimentales utilisées ne permettent pas l'obtention d'une réflectivité différentielle pure.

En effet, le signal réfléchi $I(t)$ au temps t contient un terme supplémentaire noté $I_{pl}(t)$, témoignant de la lumière émise par le plasma. Ainsi :

$$I(t) = \mathcal{R}(t) I_{banc}(t) + I_{res}(t) + I_{pl}(t). \tag{3.2.11}$$

En considérant que les systèmes optiques sont stables, $I_{banc}(t) \simeq I_{banc}$ et $I_{res}(t) \simeq I_{res}$ sont des constantes. De plus, le plasma n'est pas présent initialement, si bien que $I_{pl}(t_{ref}) = 0$. L'équation (3.2.3) devient alors :

$$\frac{\Delta I_c}{I_c}(t) = \frac{I(t) - I(t_{ref})}{I(t_{ref}) - I_{res}} = \frac{\Delta \mathcal{R}}{\mathcal{R}}(t) + \frac{I_{pl}(t)}{\mathcal{R}(t_{ref}) I_{banc}}. \tag{3.2.12}$$

Le signal relatif mesuré n'est alors plus uniquement lié à la réflectivité différentielle mais dépend également d'un second terme perturbatif lié au plasma et au signal réfléchi initial. Le problème est minimisé lorsque $I_{pl}(t) \ll \mathcal{R}(t_{ref}) I_{banc}$, c'est à dire dans le cas de l'utilisation d'une lampe puissante ou d'un filtre. Une stratégie serait d'évaluer la composante $I_{pl}(t)$ en reproduisant le dépôt en absence de lampe. Cependant, au delà du nombre de dépôts nécessaire, ce genre de solution serait trop sensible à l'alignement des échantillons et aux paramètres de croissance. Il faudrait alors mesurer l'émission du plasma à tout instant du dépôt, chose qu'il est difficile de faire en pratique, et ceci d'autant plus qu'elle dépend des paramètres de dépôt (puissance, pression de gaz, distance) comme le montre la figure (3.21) pour la puissance, mais également de la géométrie de chambre.

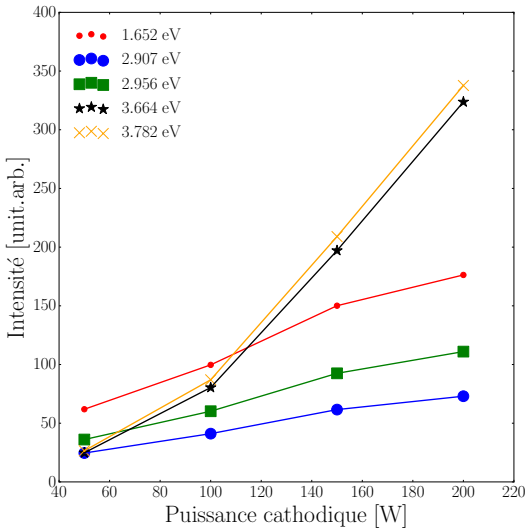
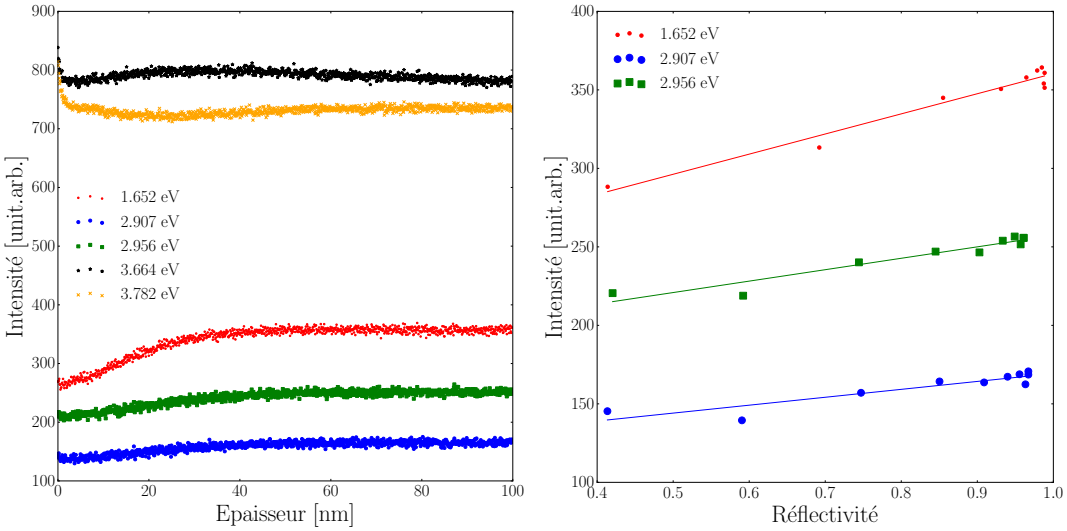


Fig. 3.21 Evolution de l'intensité des pics du spectre lumineux du plasma à différentes puissances de dépôt.

La littérature [171, 172] a montré que les pics observés à 3.782 eV (328 nm), 3.664 eV (338 nm), 2.382 eV (521 nm), 2.275 eV (545 nm) sont dus aux espèces ionisées Ag I tandis que ceux observés à 2.956 eV (419 nm), 1.652 eV (750 nm) et 1.551 eV (800 nm) sont typiques de Ar I. Au cours d'un dépôt de 100 nm d'argent, les intensités de ces pics varient avec l'épaisseur déposée (figure 3.22(a)). Pour les plus larges épaisseurs, cette intensité s'est avérée être une fonction linéaire des coefficients de reflexion $\mathcal{R}_f(E)$ [173] calculés pour des couches d'argent continues sur un substrat de silicium (figure 3.22(b)). Ces coefficients de Fresnel ont été calculés à partir des indices de réfraction de la base de données [174] pour la polarisation p à 45° sur un système incluant la couche d'argent, la couche native d'oxyde de silicium de 2 nm et le substrat de silicium. Il est évident que ce système

de couche continue n'est pas valable en dessous de 10 nm, mais il donne une bonne estimation des coefficients $\mathcal{R}_f(E)$ théoriques pour des épaisseurs plus importantes. Ces mesures démontrent que $I_{pl}(t)$ dépend de deux composantes (figure 3.19). La première atteint directement le détecteur (I^d_{pl}) et reste constante au cours du temps, tandis que la seconde est réfléchie par l'échantillon ($I^r_{pl}\mathcal{R}(t)$) :

$$I_{pl}(t) = I^d_{pl} + I^r_{pl}\mathcal{R}(t). \tag{3.2.13}$$



(a) **(b)**

Fig. 3.22 (3.22(a)) Evolution de l'intensité des pics plasma en fonction de l'épaisseur de dépôt d'argent ; (3.22(b)) évolution de l'intensité des pics plasma en fonction de la réflectivité optique théorique des couches d'argent aux épaisseurs correspondantes.

Cette dépendance linéaire entre plasma et réflectivité permet d'obtenir une relation simplifiée entre la réflectivité différentielle et le signal mesuré. Dans le cas de la pulvérisation, l'équation (3.2.3) devient ainsi :

$$\frac{\Delta I_c}{I_c}(t) = \alpha_{cor}\frac{\Delta\mathcal{R}}{\mathcal{R}}(t) + \beta_{cor}, \tag{3.2.14}$$

où α_{cor} et β_{cor} sont des constantes de mesure reliées l'une à l'autre par l'expression :

$$\alpha_{cor} = \frac{\frac{\Delta I_c}{I_c}(t^-_{fin}) - \beta_{cor}}{\frac{\Delta I_c}{I_c}(t^+_{fin})}, \tag{3.2.15}$$

où t_{fin} correspond à l'instant final de dépôt, $\pm$ précisant par $(-)$ l'avant et par $(+)$ l'après dépôt. La signal pur de réflectivité différentielle s'écrit finalement :

$$\frac{\Delta\mathcal{R}}{\mathcal{R}}(t) = \frac{\frac{\Delta I_c}{I_c}(t) - \beta_{cor}}{\frac{\Delta I_c}{I_c}(t^+_{fin}) - \beta_{cor}}\frac{\Delta I_c}{I_c}(t_{lampe}), \tag{3.2.16}$$

où t_{lampe} est l'instant où la mesure est effectuée sans plasma en fin de dépôt. Il suffit alors de mesurer α_{cor}, β_{cor} et $\frac{\Delta I_c}{I_c}(t_{lampe})$ pour obtenir le signal SDRS à tout instant.

Remarque. Il est important de noter que la suppression de la luminosité résiduelle de la chambre doit prendre en compte un élément essentiel : la luminosité du plasma lorsque les clapets sont fermés. En effet, ces derniers étant légèrement espacés de la cathode, une partie de l'émission du plasma s'échappe à tout moment, perturbant légèrement la mesure. Pour cela, il faut mesurer et prendre en compte cette luminosité dans la référence résiduelle. C'est pour cela que sont rajoutées des étapes dans la méthode de correction du plasma.

3.2.2.2.3 Procédure de retraitement : mesure de β_{cor}. La procédure expérimentale proposée afin de mesurer le paramètre β_{cor} se découpe en trois temps :

- la mesure des bruits lumineux résiduels,
- la mesure de la réflectivité lors du dépôt,
- la mesure du plasma en fin de dépôt.

Cela consiste, comme la figure (3.23) l'indique, à mesurer successivement les signaux de la lampe seule et du plasma seul en début et fin de dépôt. A partir du formalisme décrit dans la partie (3.2.2.2.2), β_{cor} s'exprime suivant [170] :

$$\beta_{cor} = \frac{I_{pl}^{d}}{I_c(t_{ref})} + \frac{I_{pl}^{t} - I_{pl}^{d}}{\left[1 + \frac{\Delta I_c}{I_c}(t_{lampe})\right] I_c(t_{ref})}, \tag{3.2.17}$$

où I_{pl}^{d} est le signal de plasma parvenant directement au capteur, c'est à dire sans réflexion sur le substrat. I_{pl}^{t} est le signal total dû au plasma, composé de la réflexion du plasma sur le substrat et de I_{pl}^{d}. $I_c(t_{ref})$ est le signal mesuré avant dépôt lorsque l'obturateur est fermé. $\frac{\Delta I_c}{I_c}(t_{lampe})$ est le signal relatif mesuré en fin de dépôt, lorsque l'obturateur est fermé.

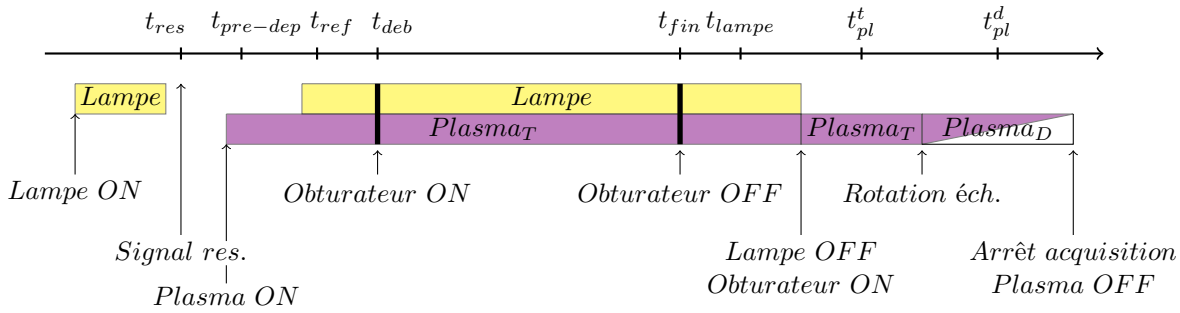


Fig. 3.23 Schéma résumant les étapes de mesure nécessaires dans le protocole de correction du signal parasite du plasma.

A partir du protocole expérimental (3.23), une série de calcul a été mise au point (tableau 3.2, d'après [170]) pour que chaque grandeur soit mesurée avant, pendant et après dépôt pour en déduire β_{cor}.

Le signal mesuré en début de dépôt correspond ainsi au signal résiduel I_{res} dû au rayonnement parasite de l'environnement. On mesure ensuite, à l'allumage du plasma seul, le signal $I_{pre-dep}$ relatif à la luminosité du plasma sous un obturateur fermé. L'intensité de reférence au moment de l'ouverture de l'obturateur, notée I_{ref}, est alors mesurée, avant que les variations du signal dues à la croissance de la couche, notées $\frac{\Delta I_c}{I_c}(t)$, ne le soient à leurs tours. A la fermeture de l'obturateur, le signal relatif de la lampe seule $\frac{\Delta I_c}{I_c}(t_{lampe})$ est mesuré. Pour terminer, le signal total du plasma en absence de lampe (I_{pl}^{t}) est enregistré, suivi du signal direct I_{pl}^{d} en tournant l'échantillon. Il est, à partir de tout, cela possible de calculer β_{cor} puis d'en déduire α_{cor} et le signal SDRS pur. En somme, cette procédure permet, grâce à des étapes spécifiques de mesure, d'obtenir un signal de réflectivité différentielle intrinsèque en présence d'un plasma.

3.2.2.2.4 Cas pratique. Un exemple concret de correction est détaillé ici [170]. Afin d'exacerber l'effet du plasma, un dépôt d'argent effectué à une puissance de 200 W a été utilisé comme cas modèle. Les résultats sont présentés ici suivant les deux polarisations p et s à différentes épaisseurs (figure 3.24).

Ces mesures mettent en évidence l'importance des deux pics relatifs au plasma à 3.782 eV et 3.664 eV sur les courbes non corrigées (NC, en traits pointillés). Elles valident également la

Etape de mesure	Instant	Lampe	Plasma	Obturateur	Mesure	Données obtenues
Avant dépôt	$t < t_{res}$	ON	OFF	OFF	Alignement SDRS	Pas de données
	$t = t_{res}$	OFF	OFF	OFF	Signal résiduel	$I_{res} = I(t_{res})$
	$t = t_{pre-dep}$	OFF	ON	OFF	Signal du plasma avec obturateur fermé pour adapter le signal résiduel au régime de mesure (pendant ou après dépôt) $I(t_{pre-dep})$	$I_{pre-dep} = I(t_{pre-dep}) - I_{res}$
	$t = t_{ref}$	ON	ON	OFF	Référence SDRS $I(t_{ref})$	$I_{ref} = I(t_{ref}) - (I_{res} + I_{pre-dep})$
Pendant dépôt	$t_{deb} \leq t \leq t_{fin}$	ON	ON	ON	Signal $I(t)$	$\frac{\Delta I_c}{I_c}(t) = \frac{I(t)-I_{ref}-I_{res}}{I_{ref}}$
Arrêt de dépôt	$t = t_{lampe}$	ON	OFF	OFF	Signal $I(t_{lampe})$	$\frac{\Delta I_c}{I_c}(t_{lampe}) = \frac{I(t_{lampe})-I(t_{ref})}{I_{ref}}$
Dépôt	$t = t^t_{pl}$	OFF	ON	ON	Intensité du plasma dans un régime de film épais avec réflectivité quasi constante I^t_{pl}	I^t_{pl}
	$t = t^d_{pl}$	OFF	ON	ON	Contribution direct du plasma I^d_{pl} obtenue en déplaçant le signal réfléchi hors de la direction de mesure	I^d_{pl}
Analyse	α_{cor},β_{cor} $\Longrightarrow$ $\frac{\Delta\mathcal{R}}{\mathcal{R}}(t) = \frac{1}{\alpha_{cor}}(\frac{\Delta I_c}{I_c}(t) - \beta_{cor})$					

Table 3.2 Protocole de mesure proposé pour déterminer α_{cor} et β_{cor} afin de supprimer la composante plasma des courbes de réflectivité différentielles.

procédure décrite afin de supprimer ces composantes plasma (C, en traits pleins) et d'obtenir un signal intrinsèque de réflectivité différentielle de façon à calculer les intégrales normalisées $A_s(h_f)$ en polarisation s et éventuellement suivre le pic plasmon à haute énergie en polarisation p.

3.2.3 Bilan.

Cette partie a été consacrée aux mesures SDRS *operando* dans le but de comprendre les mécanismes de croissance de l'argent avant percolation dans le cas d'îlots isolés. De par l'extrême sensibilité des résonances plasmon à la morphologie de croissance, la forme du signal SDRS peut donner accès à de multiples informations quant à la forme, la taille et la densité de ces particules. Néanmoins, un traitement simple du signal de réflectivité en polarisation s a été proposé pour suivre qualitativement les changements de rapport d'aspect, en particulier le seuil de la phase de coalescence. Cette méthode est fondée sur une simple intégration du signal expérimental normalisé par l'épaisseur.

L'emploi de la SDRS lors de dépôts assistés par plasma oblige à tenir compte de la luminosité de ce dernier. Après la présentation du montage expérimental, un procédé spécifique de mesure ainsi qu'un algorithme de traitement ont été introduits afin de s'affranchir du signal parasite du plasma, qui peut perturber le signal SDRS. Ce procédé, testé et validé par la suite, a ainsi donné lieu à une publication dans la littérature [170]. Il est très important de noter que cette correction n'est pas nécessaire dans tous les cas puisque la perturbation dépend des conditions de dépôt.

3.3 Mesures de résistivité électrique des couches minces d'argent.

Le troisième outil de mesure *operando* utilisé lors de ce travail de thèse est la résistivité électrique. Une couche mince est en effet caractérisable par ses propriétés électriques. Elles dépendent de sa nature (métal, semi-conducteur, isolant) et indirectement de sa qualité optique [175] ou de sa microstructure [176]. Ici, la méthode est utilisée afin de suivre les étapes de croissance marquées par une forte variation de résistivité, en particulier la percolation dans un film mince conducteur.

Cette partie s'intéressera aux généralités sur la résistivité électrique des couches minces, aux modèles spécifiques à cette géométrie et à l'apport de ces mesures vis-à-vis des étapes de croissance.

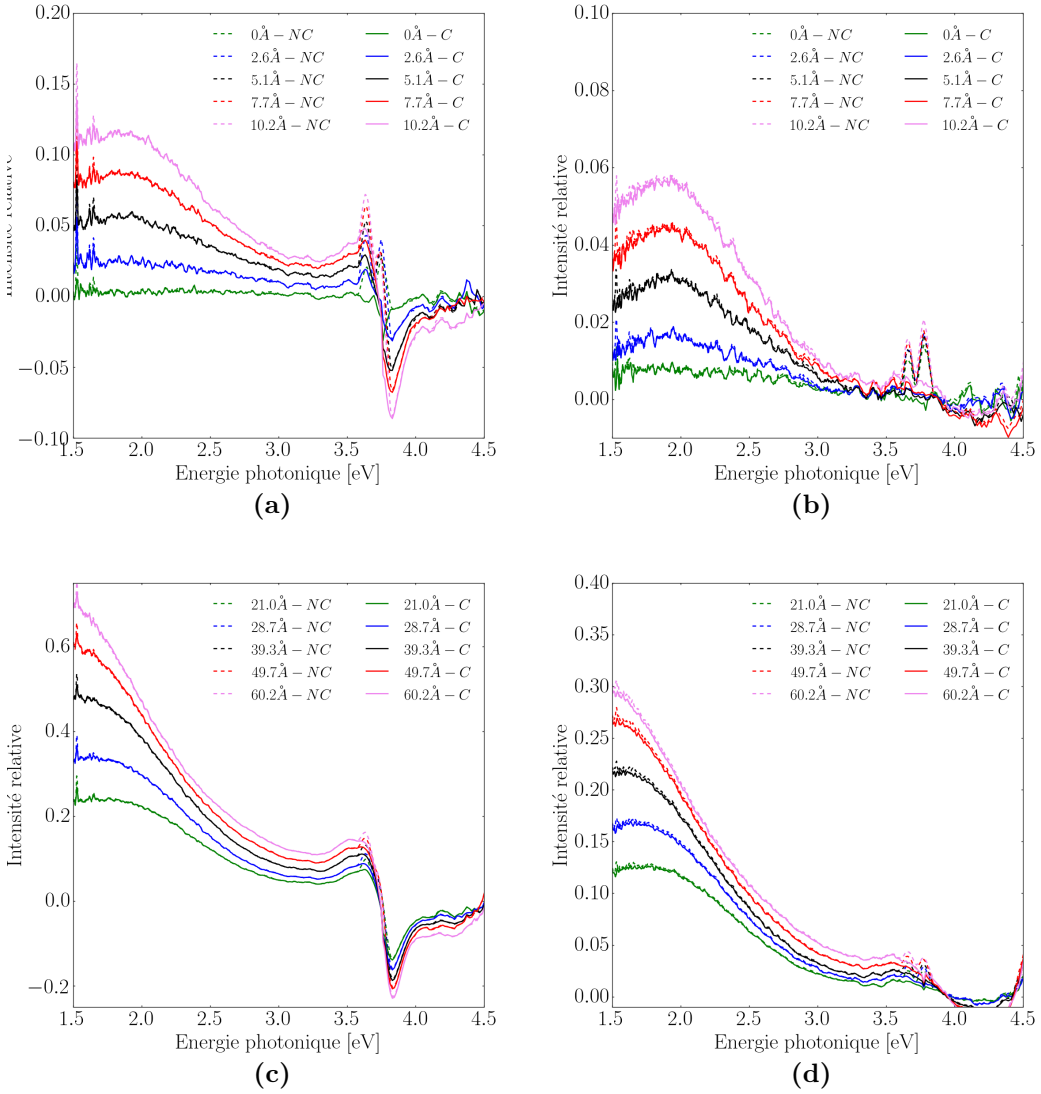


Fig. 3.24 Résultats de la suppression du signal du plasma pour un dépôt d'argent à 200 W en polarisation p (figures 3.24(a) et 3.24(c)) et s (figures 3.24(b) et 3.24(d)) à différentes épaisseurs [en Å]. Les épaisseurs correspondantes sont indiquées, ainsi que la nature non corrigée (NC) ou corrigée (C) du signal.

Dans un second temps, il sera question du montage expérimental utilisé ainsi que de sa mise au point.

3.3.1 Pourquoi mesurer la résistivité électrique ?

3.3.1.1 Couches minces et résistivité électrique.

La résistivité électrique ρ [en $\Omega \cdot$ m] permet de décrire intrinsèquement l'aptitude d'un matériau à ralentir la conduction des électrons. Sa mesure passe généralement par une mesure de résistance $R^{él.}$, facilement mise en oeuvre à l'aide d'électrodes. Il faut cependant bien maîtriser la géométrie de mesure pour en déduire ρ. Dans le cas d'un matériau massif, il est aisé de déterminer la résistivité à l'aide d'une mesure de résistance à deux électrodes. Dans le cas d'une couche mince, la présence des contacts électriques ainsi que la géométrie de mesure sont particulièrement importantes et

doivent impérativement être prises en compte [124]. Une mesure à quatre électrodes, dite de Van Der Pauw [177], permet de maîtriser ces effets. Quatre électrodes sont ainsi fixées à la surface de la couche étudiée. Deux d'entre elles sont utilisées pour l'acheminement du courant tandis que les deux autres sont utilisées afin de mesurer la différence de potentiel qui en découle. Les distances entre les électrodes doivent alors être parfaitement connues et contrôlées (figure 3.25).

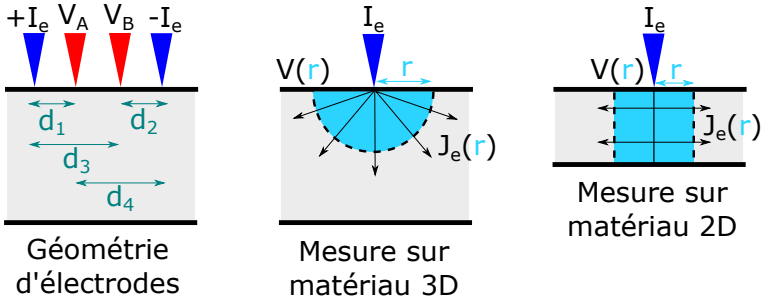


Fig. 3.25 Représentation de la distance entre les différentes électrodes à la surface d'un matériau ainsi que du formalisme associé au flux surfacique dans le cas des mesures sur un matériau massif (3D) et sur une couche mince (2D).

Dans la géométrie d'une couche mince, les électrons sont confinés à deux dimensions [124]. Ainsi, le champ électrique mesuré à une distance r d'une source de courant I_e s'exprime également à deux dimensions :

$$E(r) = \rho J_e = \frac{\rho I_e}{2\pi r} = -\frac{dV}{dr} \tag{3.3.1}$$

En considérant que les distances inter-électrodes sont définies telles que sur la figure (3.25), la différence entre les deux électrodes de mesure potentiel (3.3.1) s'écrit :

$$V = V_A - V_B = \frac{\rho I_e}{2\pi h_f} \cdot \ln\left(\frac{d_3 d_4}{d_1 d_2}\right). \tag{3.3.2}$$

La résistance de couche $R_{\square}^{él.}$, intrinsèque à la couche et prenant en compte la géométrie de mesure, se définit alors par :

$$R_{\square}^{él.} = 2\pi \cdot \ln\left(\frac{d_1 d_2}{d_3 d_4}\right) \cdot \frac{V}{I_e}. \tag{3.3.3}$$

Finalement, la résistivité ρ est déduite de $R_{\square}^{él.}$ et de l'épaisseur de film h_f selon l'équation :

$$\rho = R_{\square}^{él.} \cdot h_f \tag{3.3.4}$$

La détermination de la résistivité d'un film mince passe finalement par la mesure de $R_{\square}^{él.}$ et la bonne connaissance pratique de la géométrie de mesure.

3.3.1.2 Apports de la résistivité électrique dans le cas des couches minces d'argent.

3.3.1.2.1 Apport des modèles de résistivité de couche. Afin d'expliquer le comportement résistif d'une couche mince continue, il est possible de séparer les contributions résistives en quatre termes [178] : (a) la contribution des grains et de leurs défauts ; (b) la contribution des joints de grains ; (c) la contribution des interfaces inférieures et supérieures ; (d) la contribution des phonons. La contribution des grains dépend de la cristallinité de l'argent déposé et des défauts présents dans la couche. Elle est notée ici ρ_0 et se rapproche de celle de l'argent massif, dont la valeur est 15.9 $\Omega \cdot$ nm. La contribution des joints de grains est liée à la diffusion des électrons en

leur sein et dépend donc de la taille des nano-cristaux d'argent (qui impacte la densité de joints). La contribution des interfaces provient de la réflexion des électrons au niveau des interfaces inférieures et supérieures des grains. L'interface inférieure correspond au substrat tandis que l'interface supérieure peut être libre ou une autre couche. Enfin, les phonons témoignent de la diffusion des électrons par les vibrations de réseau à la température de travail. Or, les écarts de température étant faibles dans notre étude ($\Delta T \approx 20K$), leurs effets sont considérés constants ici et inclus dans la contribution des grains ρ_0 [179].

Les contributions interfaciales et des joints de grains étant primordiales, deux modèles analytiques ont été dévéloppés afin de les décrire. Le premier, dit de Fuchs-Sondheimer, traduit la faculté des interfaces à modifier la résistivité de la couche, à l'aide d'un paramètre spéculaire noté p_{FS} [180] [181]. Ce paramètre, lié à la nature des interfaces, décrit le type de réflexion subi par les électrons au niveau de ces dernières : si $p_{FS} = 0$, les électrons sont réfléchis spéculairement ; au contraire, si $p_{FS} = 1$, la réflexion est diffuse. La résistivité intrinsèque des grains est donc plus ou moins modifiée selon p_{FS}. Dans ce modèle, la résistivité totale de la couche, notée ρ_{FS}, s'écrit ainsi :

$$\begin{aligned} &\rho_{FS} = \frac{\rho_0}{1 - g(p_{FS}, k)}, \\ &\text{avec} \quad g(p_{FS}, k) = \frac{3}{2k} \int_1^\infty \left(\frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5} \right) \frac{1 - e^{-kt}}{1 - p_{FS} e^{-kt}} dt \end{aligned} \tag{3.3.5}$$

où $k = h_f / \lambda_{él.}$ et $\lambda_{él.}$ est le libre parcours moyen des électrons dans les grains d'argent.

De manière analogue, le second modèle, développé par Mayadas et Shatzkes [182], décrit à partir d'un coefficient noté R_{MS}, la diffusion des électrons à travers les joints de grains. Plus la valeur de R_{MS} est élevée, plus la probabilité de réflexion des électrons aux joints de grains est importante et plus la résistivité est grande. Dans ce cas, la résistivité totale de la couche, notée ρ_{MS}, s'écrit alors :

$$\begin{aligned} &\rho_{MS} = \rho_0 \left(1 - \frac{3}{2}\alpha_{MS} + 3\alpha_{MS}^2 - 3\alpha_{MS}^3 \ln\left(1 + \frac{1}{\alpha_{MS}} \right) \right)^{-1} \\ &\text{avec} \quad \alpha_{MS} = \frac{\lambda_{él.}}{D_{lat.}} \cdot \frac{R_{MS}}{1 - R_{MS}} \end{aligned} \tag{3.3.6}$$

où $D_{lat.}$ est la taille latérale moyenne des grains. L'équation (3.3.6) peut ainsi s'écrire :

$$\begin{aligned} &\rho_{MS} = \frac{\rho_0}{1 - f(\alpha_{MS})} \\ &\text{avec} \quad f(\alpha_{MS}) = \frac{3}{2}\alpha_{MS} - 3\alpha_{MS}^2 + 3\alpha_{MS}^3 \ln\left(1 + \frac{1}{\alpha_{MS}} \right) \end{aligned} \tag{3.3.7}$$

Considérant ces deux modèles, la résistivité d'une couche d'argent, notée ρ, dépend donc : de son épaisseur h_f, de la taille latérale des grains $D_{lat.}$ et des deux paramètres p_{FS} et R_{MS}. A partir de ces considérations, Maaroof *et al.* [183] et Rycroft *et al.* [184] ont mis en évidence une évolution spécifique du produit $\rho \cdot h_f$ après percolation, dans différents systèmes (Pt, Au, Ni, Cu) : après être passé par un minimum à une épaisseur donnée, ce produit réaugmente et devient linéaire (figure 3.26).

Lors de ce régime linéaire, c'est-à-dire après le minimum, la taille latérale des grains $D_{lat.}$ est ainsi considérée constante, si bien qu'elle peut être déterminée à partir des mesures. Sans aller jusqu'à la détermination de cette taille latérale, ce régime permet de statuer sur la microstructure de la couche. Si la taille latérale est constante, on peut considérer que les joints de grains ont été comblés par l'apport d'atomes. La hauteur de ces joints est donc du même ordre que la taille des grains en leurs centres. Bien que cette étape soit considérée dans ces deux références comme

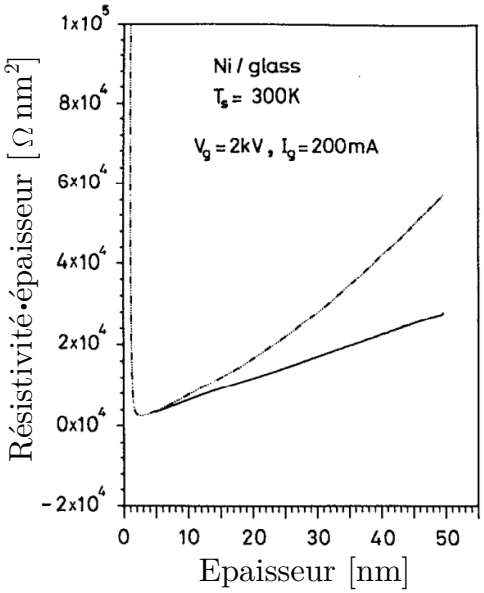


Fig. 3.26 Evolution du produit résistivité·épaisseur (courbe en pointillés) dans le cas d'une couche de Ni déposée par pulvérisation sur un substrat de verre (d'après [183]).

l'obtention d'une couche continue, une nuance est faite ici. Cette hauteur de joints de grains constitue en effet une différence entre la couche continue obtenue au moment de la couverture totale du substrat -et mesurée à l'aide des contraintes- et l'instant auquel la taille latérale des grains est constante. La figure (3.27) schématise cette différence à partir des zones représentées en rouge, qui vont se combler à partir de la couche continue pour donner une couche dite "uniforme". Nous mettrons par la suite en évidence la différence entre ces deux étapes -en terme d'épaisseur- à l'aide d'une comparaison des mesures des contraintes et de résistivité.

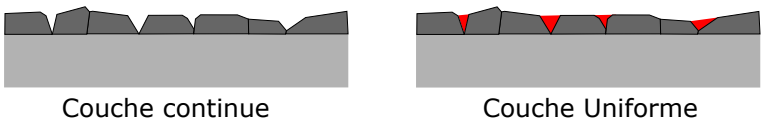


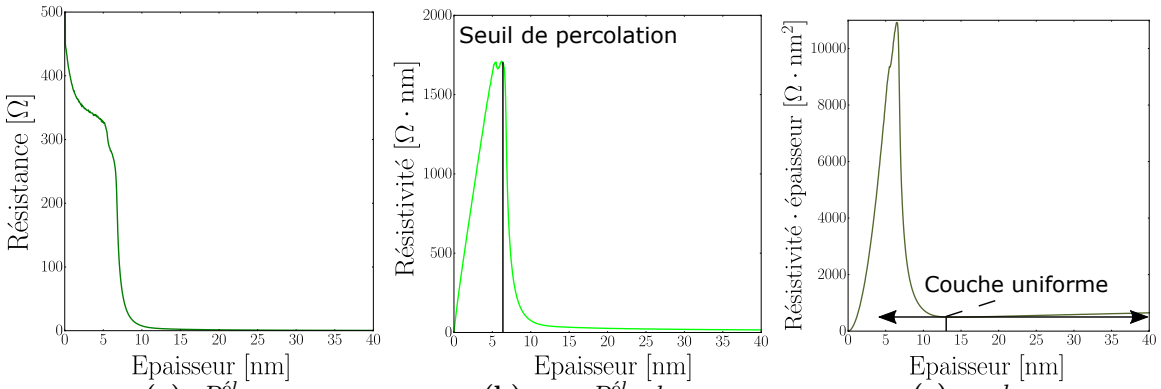
Fig. 3.27 Réprésentation de la différence entre une couche continue et une couche uniforme.

En résumé, le produit résistivité·épaisseur permet, en son minimum, d'identifier l'instant d'obtention d'une couche dite "uniforme" [10].

3.3.1.2.2 Etapes de croissance et résistivité. En pratique, la couche d'argent ne devient conductrice qu'à partir du seuil de percolation [7] [185]. A cette épaisseur, la couche forme un chemin électrique continu permettant le passage des électrons d'une électrode à l'autre, si bien que la résistivité de la couche chute brutalement (figure 3.28(b)). Avant cela, le film est constitué d'îlots d'argent, éventuellement en contact. En ce sens, le seuil de percolation est une étape importante du dépôt puisqu'il permet de caractériser un stade de coalescence très avancée, proche de la couche continue -mesurée mécaniquement-. La percolation est d'autant plus importante dans la problématique des films bas-émissifs puisque l'émissivité et la résistivité sont liées par la loi de Hagen-Rubens. Cette étape est suivie par l'obtention d'une couche continue. L'ensemble du substrat est alors couvert par la couche d'argent. Comme évoqué dans la partie précédente, la croissance latérale des grains entraîne ensuite la formation de joints de grains sur toute la hauteur des grains. La taille latérale des grains $D_{lat.}$ atteint enfin un palier, ce qui correspond à l'obtention d'une couche dite "uniforme". Le début de ce palier est équivalent au minimum du produit $\rho \cdot h_f$.

Ce minimum sera ainsi utilisé dans la suite pour mesurer l'apparition de cette couche uniforme (3.28(c)).

La mesure de résistance à quatre électrodes est ainsi utilisée ici comme outil de mesure de deux transitions : la percolation et l'obtention d'un film uniforme. Le seuil de percolation, marqué par une très forte chute de résistivité sur quelques nanomètres (de plusieurs milliers à quelques dizaines de $\Omega \cdot$ nm), est mesuré à partir du produit $R_{\square}^{él.} \cdot h_f$. La couche uniforme est quant à elle identifiée à partir du produit $R_{\square}^{él.} \cdot h_f^2$. Son épaisseur correspond au minimum -après percolation- de ce produit.



(a) $R_{\square}^{él.}$ **(b)** $\rho = R_{\square}^{él.} \cdot h_f$ **(c)** $\rho \cdot h_f$

Fig. 3.28 Evolution (3.28(a)) de la résistance, (3.28(b)) de la résistivité ainsi que du produit résistivité·épaisseur (3.28(c)) en fonction de l'épaisseur d'argent lors d'un dépôt par pulvérisation cathodique magnétron.

3.3.2 Mesures de résistivité électrique dans une chambre à vide.

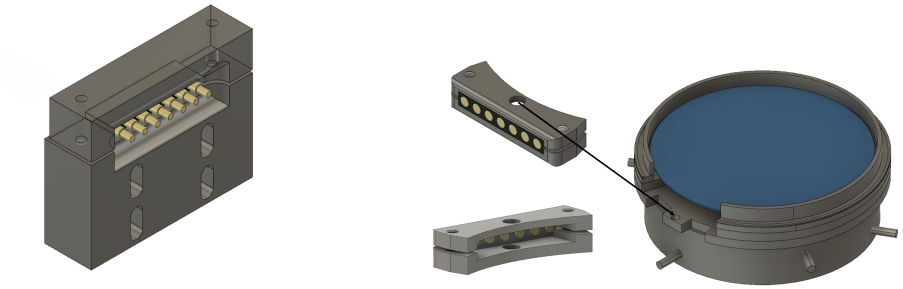
Les mesures de résistivité lors de dépôts de couches minces nécessitent l'utilisation d'un montage à quatre électrodes avec ici, des connexions électriques sous vide entre des éléments mobiles. Ne pouvant ouvrir la chambre lors de chaque dépôt, nous avons opté pour le développement d'un montage permettant ce type de connexion, entre le porte-échantillon et les appareils de mesure. Cette partie se consacre à sa description.

3.3.2.1 Dispositif expérimental.

Le dispositif expérimental se divise en deux parties : les connectiques dans la chambre et les connectiques au niveau du porte-échantillon. Ces deux parties sont abordées l'une après l'autre.

3.3.2.1.1 Connexion dans la chambre de dépôt. La mesure de résistivité requiert à la fois une alimentation électrique et un enregistreur numérique. Ils sont rassemblés ici sous la forme d'un unique élément situé à l'extérieur de la chambre à vide. La mesure de résistivité étant faite au niveau de la face de dépôt du substrat, il est nécessaire d'acheminer le signal depuis l'échantillon vers le boîtier numérique, au travers d'une connexion fiable et d'un passage électrique étanche. Comme le porte-échantillon est transféré depuis le sas d'introduction, la stratégie adoptée s'est orientée vers le développement d'une connectique entre le bras porte-échantillon et le bras (dit de mesure) lui faisant face, à la manière d'une prise électrique. En effet, une telle prise de contacts sur le bras porte-échantillon n'est pas compatible avec sa rotation azimutale. Sur le bras de mesure, un module composé de quatre connecteurs électriques pistons (figure 3.29) a été fixé. De son côté, le porte-échantillon mobile s'est vu équipé de connecteurs complémentaires. Grâce à un bon

alignement des deux bras et à la mobilité des pistons en translation, il est possible de les mettre en contact de façon reproductible sans contraintes mécaniques excessives. Ces couples de connecteurs ont été fournis par Digikey, tandis que les systèmes de fixation ont été imaginés et dessinés par nos soins à l'aide d'Autodesk Fusion 360 (figure 3.29).



(a) Connecteurs situés sur le bras de mesure.

(b) Connecteurs situés sur le porte-échantillon.

Fig. 3.29 Schéma des connecteurs conçus afin d'établir le contact électrique entre la partie bras de mesure (3.29(a)) et la partie porte-échantillon (3.29(b)).

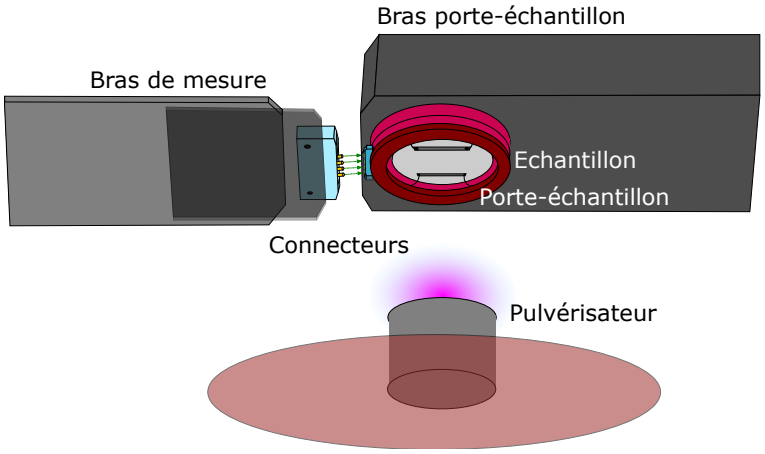


Fig. 3.30 Schéma de la mise en contact électrique de la partie bras de mesure et du porte échantillon. L'ensemble du montage se situe dans la chambre de dépôt.

3.3.2.1.2 Le porte-échantillon. Du côté du bras de mesure, les quatre fils sont donc reliés à l'extérieur de la chambre par le passage étanche, jusqu'à un boîtier d'alimentation et de mesure fourni par la société Alciom. Il produit un courant électrique sinusoïdal i_e entre deux fils et mesure, à la même fréquence, une différence de potentiel sinusoïdale v aux bornes du second couple de fils. Les données sont enregistrées par un logiciel sous licence Alciom, développé sous Labview. Du côté du porte-échantillon, quatre fils gainés de 0.5 mm de diamètre sont soudés aux connectiques et suivent une gouttière située autour du substrat jusqu'à leurs points de fixations respectifs. Cette fixation à la surface du substrat est assurée par de la laque d'argent.

Une valeur de résistance $R^{él.} = V/I_e$ est finalement obtenue à partir des valeurs RMS du courant I_e et du potentiel V [8]. Il est alors possible d'exprimer la résistance intrinsèque $R^{él.}_{\square}$ à l'aide

8. RMS signifie "Root Mean Square". Les amplitudes I_e et V de i_e et v sont donc calculées à partir de leurs

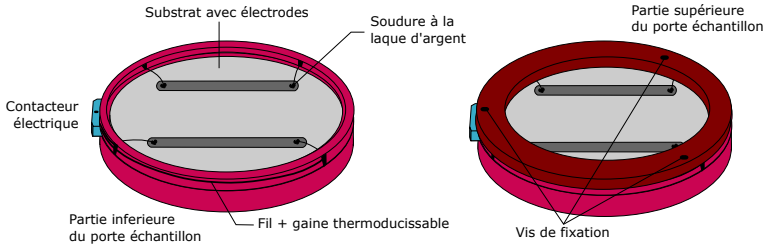


Fig. 3.31 Schéma du positionnement du substrat et des conctacts électriques dans le porte échantillon de mesure.

d'un facteur géométrique F_G[124] prenant en compte les dimensions de mesure :

$$R_{\square}^{\acute{e}l.} = F_G \cdot R^{\acute{e}l.} = F_G \cdot \frac{V}{I_e}. \tag{3.3.8}$$

En résumé, un montage de mesure de résistance sous vide fiable, reproductible et compatible avec un transfert d'échantillon a été développé. A l'aide d'un passage étanche, d'une connectique électrique piston et de contacts à la surface du substrat, il est possible de transmettre la mesure électrique depuis la surface de l'échantillon jusqu'à l'extérieur de la chambre. La géométrie de mesure au niveau du substrat nécessite cependant une calibration afin d'obtenir $R_{\square}^{\acute{e}l.}$.

3.3.2.2 Calibration des mesures.

Au delà de la maîtrise de la géométrie de mesure, il a été nécessaire de corréler les mesures *operando* à des mesures *ex situ* dont on sait qu'elles sont quantitatives.

3.3.2.2.1 Géométrie de mesure et préparation d'échantillons. La mesure de résistivité intrinsèque du film $R_{\square}^{\acute{e}l.}$ dépend de la géométrie de mesure (forme, position, taille) à travers un facteur correctif F_G. Afin d'avoir une valeur de F_G reproductible, il est important de maîtriser la position des contacts à la surface du substrat. Dans notre cas, la géométrie de mesure choisie correspond à des électrodes longitudinales, pour des raisons d'amplitude de signal. Ces électrodes sont disposées sur deux cordes symétriques par rapport au centre du substrat (figure 3.32). Leurs dimensions sont de 31 mm de longueur par 2 mm de largeur, pour une épaisseur de 160 nm, tandis qu'elles sont espacées de 25 mm. Les fils y sont fixés aux extrémités, de façon à ce que chacune des électrodes de courant soit reliée à l'une des électrodes de potentiel. La géométrie de mesure est finalement intermédiaire entre des mesures à deux et quatre électrodes, utilisant les avantages de chacune.

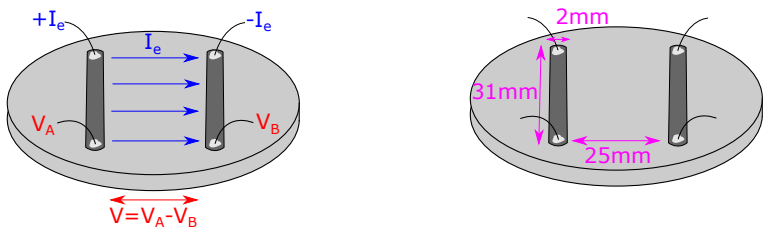


Fig. 3.32 Géométrie et dimensions des électrodes de mesure déposées à la surface du substrat préalablement à la mesure *operando*.

valeurs quadratiques moyennes.

Afin d'obtenir des électrodes homogènes, celles-ci sont déposées en amont à travers un masque positionné à la surface du substrat. Ces dépôts sont faits par pulvérisation cathodique magnétron à 50 W et 2.0 μbar pendant 5 minutes (figure 3.33). Ce masque est creusé en son centre afin d'éviter tout contact avec le substrat et une quelconque pollution. Le dépôt se fait également dans la chambre MISSTIC, avant que le substrat ne soit ressorti pour la prise de contact à la laque d'argent. Pour s'assurer de l'absence de contamination du substrat après dépôt des électrodes, celui-ci a fait l'objet d'un contrôle par AFM et XPS.

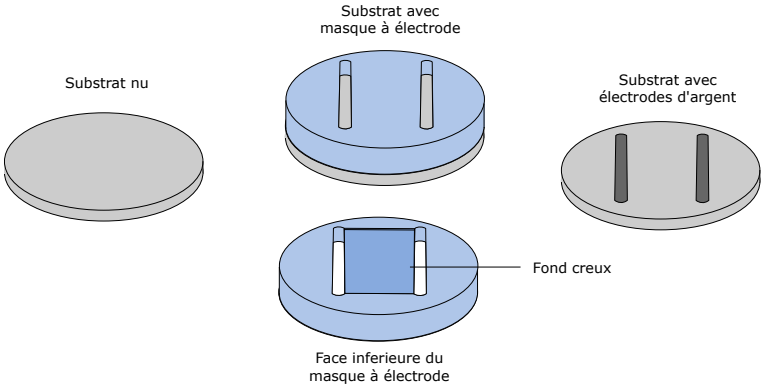


Fig. 3.33 Principe de préparation des électrodes avant dépôt à l'aide d'un masque de protection.

3.3.2.2.2 Corrélation des mesures électriques *operando-ex situ*. Pour déterminer le paramètre géométrique F_G [124], les mesures *operando* ont été comparées à des mesures de résistance *ex situ* faites à l'aide de l'appareil de mesure Napson. Pour cela, des dépôts d'argent ont été réalisés à différentes épaisseurs sur des substrats de silicium de type A avant d'être recouverts d'une couche d'oxyde de zinc dopé en aluminium (AZO) d'une épaisseur de 5 nm afin d'éviter la dégradation de l'argent lors du passage à l'air. Lors des dépôts d'argent comme ceux d'AZO, la résistance de couche $R^{él.}$ a été mesurée à l'aide du montage *operando*.

La figure (3.34(a)) compare une mesure de résistivité continue lors d'un dépôt d'argent (courbe bleue) avec la résistivité de plusieurs dépôts d'argent de différentes épaisseurs et recouverts d'une couche de 3.0 nm d'AZO. Pour ces derniers, la résistivité est mesurée *in situ* ($\star$) à l'aide du montage et *ex situ* ($\star$) à l'aide de l'appareil Napson. Ces mesures confirment ainsi que la surcouche d'AZO ne modifie pas le seuil de percolation, puisque l'épaisseur correspondant à la chute de résistance est la même pour tous ces types de mesures. Les dépôts d'argent couverts d'AZO sont donc légitimes pour calibrer le montage *operando*.

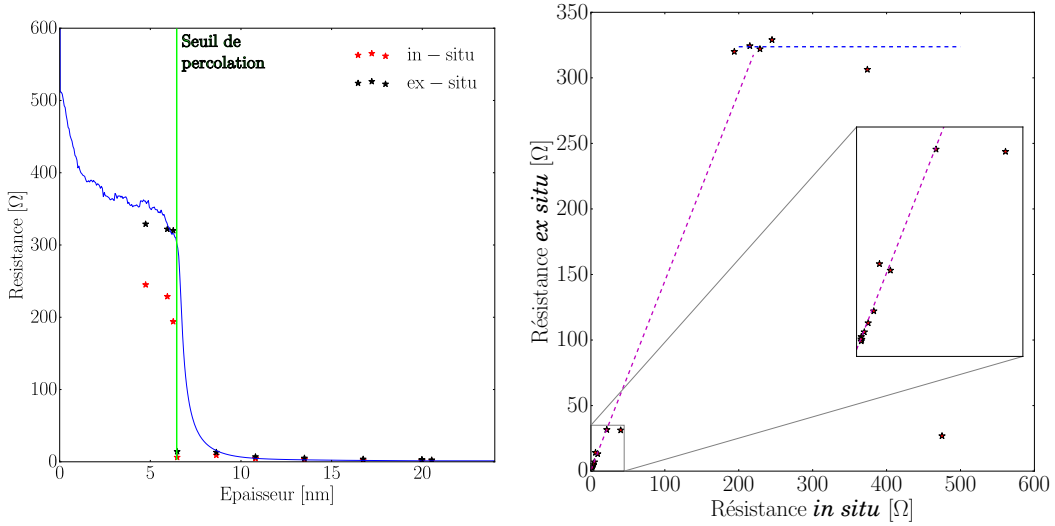
A cet effet, ces dépôts sont utilisés afin de tracer la résistance *ex situ* mesurée à l'aide de l'appareil Napson (donc réelle) en fonction de la résistance *in situ* mesurée par notre montage (figure 3.34(b)). Deux régimes sont ainsi mis en évidence : (a) un régime en-dessous du seuil de percolation, dans lequel la résistance est pilotée par la surcouche d'AZO (puisque la couche d'argent n'est pas percolée) ; (b) un régime au-dessus du seuil de percolation, dans lequel la résistance est dominée par la couche d'argent. La résistance *ex situ* -et donc réelle- dépend de la résistance *in situ* de façon linéaire :

$$R_{\square}^{el.,réelle} = 1.44 \cdot \frac{V}{I_e} + 1.04, \tag{3.3.9}$$

de telle sorte que :

$$\rho^{réelle} = R_{\square}^{el.,réelle} \cdot h_f = (1.44 \cdot \frac{V}{I_e} + 1.04) \cdot h_f. \tag{3.3.10}$$

Les mesures *operando* sont ainsi calibrées par cette relation linéaire au dessus du seuil de percolation. Malgré sa non validité en-dessous du seuil de percolation et grâce au fait que la surcouche



(a) (b)

Fig. 3.34 (3.34(a)) Mesures *in situ* et *ex situ* des résistances de couches d'argent de différentes épaisseurs, couvertes d'une couche d'AZO de 3.0 nm. Ces mesures sont confrontées à une mesure *operando* de la résistance de couche. (3.34(b)) Tracé de la résistance des couches d'argent de différentes épaisseurs couvertes d'une couche d'AZO de 3.0 nm, mesurée *ex situ*, en fonction de la résistance mesurée *operando*. Les couches sont déposées à différentes épaisseurs afin de balayer une large gamme de résistance.

d'AZO ne modifie pas la position du seuil de percolation, cette calibration est utilisée pour l'ensemble du dépôt.

En résumé, la mesure résistivité est permise par une géométrie maîtrisée des électrodes de mesure. Celles-ci sont obtenues grâce à un dépôt masqué. La corrélation *operando-ex situ* a permis de déterminer le facteur de calibration entre valeurs expérimentales et valeurs réelles, dans le cas d'une couche percolée. Ce montage permet de mesurer les variations relatives de résistivité et, par conséquent, les étapes de croissance d'intérêt.

3.3.3 Bilan.

L'évolution de la résistivité des couches lors de leur dépôt permet de déterminer les seuils de percolation et de formation de couche uniforme. Pour ce faire, un montage spécifique à la mesure sous vide à été développé. Il permet de réaliser des contacts électriques entre pièces électriques sous-vide. Cela permet notamment de transférer le porte-échantillon à travers le sas et évite d'ouvrir la chambre à chaque mesure. Ce montage a également nécessité la mise au point d'une géométrie de mesure contrôlée afin de maîtriser la répétabilité. Il a également fallu calibrer ces mesures à l'aide de mesures de résistances *ex situ* dont le caractère quantitatif était connu.

3.4 Mesures de température de surface du système substrat-couche mince.

En complément des trois autres techniques, des mesures de température de surface ont été nécessaires au cours de cette étude. En effet, la relaxation des contraintes mécaniques prend notamment racine dans la différence de dilatation thermique entre le substrat et la couche. De plus,

les évolutions microstructurales, comme celles impliquant la diffusion, sont très sensibles à ce paramètre.

3.4.1 Pourquoi mesurer la température de surface ?

Comme évoqué dans le chapitre 1, la pulvérisation cathodique magnétron implique des espèces très énergétiques de différentes origines [186, 90]. Ces espèces peuvent ainsi entraîner un échauffement du système substat-couche. Il a déjà été montré que le type d'alimentation et les paramètres de dépôt jouent un rôle majeur dans l'énergie des espèces. Thornton proposa ainsi de décomposer le flux énergétique entrant $\Phi_{ent.}$ suivant différentes sources [187] :

$$\Phi_{ent.} = F \cdot (E_{cond.} + E_{finale} + E_{repulv.} + E_{pla.}) + \Phi_{ch.} + \Phi_{rad.}, \tag{3.4.1}$$

où F est la vitesse de dépôt [en atomes $\cdot$ s^{-1}], $E_{cond.}$ l'énergie de condensation des espèces déposées, E_{finale} leur énergie cinétique moyenne au niveau de la cible, $E_{repulv.}$ l'énergie des espèces repulvérisées et $E_{pla.}$ l'énergie du plasma. $\Phi_{ch.}$ est le flux énergétique des électrons et des ions frappant la surface du substrat. $\Phi_{rad.}$ est le flux radiatif provenant de la chambre. Contrairement aux autres termes, $\Phi_{ch.}$ et $\Phi_{rad.}$ dépendent du plasma et des radiations émises par la cible, mais pas du flux d'atomes déposés F. Sachant que chaque terme varie non linéairement avec les paramètres de dépôt, cette équation montre la difficulté de prévoir $\Phi_{ent.}$. Dans le cas d'un dépôt de ZnO [188], la radiation du plasma est la source la plus importante (tableau 3.3). Viennent ensuite les électrons et les ions puis les espèces neutres. Cependant, ces ordres de grandeur peuvent évoluer suivant les conditions et les systèmes. Il est donc souvent plus facile de mesurer directement la température afin d'avoir accès à $\Phi_{ent.}$.

Source	Flux énergétique [mW $\cdot$ cm^{-2}]
Ions (Ar^+)	5.3
Electrons (e^-)	1.9
Neutres (Zn,O)	2.3
Autre (radiation)	6.1
Total	15.6

Table 3.3 Mesure *in situ* du flux entrant suivant ses différentes origines dans le cas d'un dépôt de ZnO en mode RF, à une puissance de 50 W et une pression de 8 μbar (d'après [188]).

Néanmoins, la température de l'échantillon résulte d'un équilibre complexe entre les sources de chaleur, de refroidissement et la capacité thermique du système. Puisque la température peut atteindre plusieurs centaines de degrés dans les cas les plus extrêmes [189, 190], elle ne peut être mise de côté et peut jouer un rôle important dans les propriétés mécaniques et la stabilité des couches à travers les coefficients d'expansion thermique [133]. Afin de comprendre la relaxation des contraintes après dépôt, la dynamique d'évolution de température doit être mesurée pendant et après dépôt pour en extraire des constantes de temps. A cet effet, un modèle thermique est requis et sera présenté dans le chapitre 5. La température moyenne du système substrat-couche, notée T_s, s'exprime [189, 190, 58, 186] par :

$$C_s \frac{dT_s}{dt}(t) = \Phi_{ent.} - \Phi_{sort.}, \tag{3.4.2}$$

où $\Phi_{sort.}$ est le flux énergétique perdu par le système et C_s est la capacité thermique de ce dernier. Comme dit précédemment, il suffit donc de connaître $\Phi_{sort.}$ et dT_s/dt afin d'avoir accès à $\Phi_{ent.}$ -considéré indépendant de la température-. L'expression de $\Phi_{sort.}$ sera discutée dans le chapitre 5.

En résumé, les dépôts par pulvérisation impliquent des espèces énergétiques. Cela favorise un échauffement de l'échantillon lors du dépôt et un refroidissement lors de son arrêt, avec des conséquences sur la mécanique des couches notamment. De ce fait, il est important d'évaluer la température du système mais également sa dynamique d'évolution.

3.4.2 Mesures de la température de surface lors d'un dépôt d'argent.

Comme les échauffements qui nous concernent apparaissent sur des temps courts, les variations de températures par rapport à l'ambiante sont faibles et plus aisément mesurables par un thermocouple que par mesures pyrométriques. Un thermocouple de type K de 0.5 mm diamètre a été collé à la surface du substrat à l'aide de laque d'argent, en veillant à ce qu'il ne soit en aucun cas en contact avec la chambre. Les conditions de mesure sont identiques à celles des contraintes mécaniques, en particulier le montage de l'échantillon. La gaine en alumine du thermocouple permet de s'affranchir des effets perturbatifs du plasma. Le thermocouple est connecté à un passage étanche permettant d'acheminer le signal électrique au niveau d'un lecteur numérique dont la fréquence de mesure est de 1 Hz, ce qui empêche la mesure de phénomènes transitoires rapides. Le second problème du thermocouple est qu'il ne permet de déterminer qu'une valeur moyenne de la température de surface, possiblement éloigné de la valeur exacte au niveau du substrat.

En résumé, la température moyenne du système substrat-couche a été mesurée à une fréquence de 1 Hz à l'aide d'un thermocouple de type K collé à la surface.

3.4.3 Bilan.

En somme, la pulvérisation cathodique magnétron induit un échauffement du substrat lors du dépôt. Cet échauffement est important vis-à-vis de la croissance de couche et notamment des équilibres mécaniques. Il est donc important d'en connaître l'amplitude. Cependant, l'équilibre thermique met en jeu des flux énergétiques entrants et sortants ainsi que la capacité thermique du système, qui restent largement inconnus. La température de surface a été mesurée directement à l'aide d'un thermocouple de type K collé à la surface du substrat. Ainsi, à l'aide d'un modèle thermique présenté par la suite (chapitre 5), il sera possible d'extraire des informations plus précises sur les transferts thermiques à partir des dynamiques d'échauffement et de refroidissement. Cela aidera à la compréhension des phénomènes de relaxation des contraintes.

3.5 Un exemple d'étude des étapes de croissance d'une couche d'argent, à l'aide des méthodes *operando*.

Nous proposons ici un exemple concret d'application des trois méthodes de mesure *operando* permettant de déterminer les étapes de croissance discutées précédemment. Il permettra de mieux comprendre la suite de ce travail, qui s'appuiera sur une démarche similaire. Ce cas pratique correspond à la croissance d'une couche d'argent déposée par pulvérisation cathodique magnétron sur un substrat de silicium (001) oxydé à sa surface. Le dépôt est effectué à une puissance de 50 W, une pression de 2.0 μbar et une distance cible-substrat de 15 cm. La vitesse de dépôt est de 0.54 nm/s.

A partir des graphes (3.4(a)), (3.17(c)) et (3.28), il est possible d'identifier, en terme d'épaisseur équivalente, les différentes étapes de croissance telles qu'elles ont été décrites précédemment :

- **le début de coalescence**, à 0.9 nm, au travers du premier minimum de la courbe d'intégration normalisée du signal SDRS en polarisation s (figure 3.17(c)),

- **l'équilibre instantané entre contraintes compressives et tensives**, à 2.5 nm, correspondant au minimum du produit contraintes·épaisseur (figure 3.4(a)),
- **le seuil de percolation**, à 6.7 nm, associé à la chute de résistivité de la couche (figure 3.28),
- **la couche continue**, à 11.0 nm, correspondant au maximum du produit contraintes·épaisseur (figure 3.4(a)),
- **la couche uniforme**, à 12.7 nm, qui apparaît au second minimum du produit résistivité·épaisseur (figure 3.28).

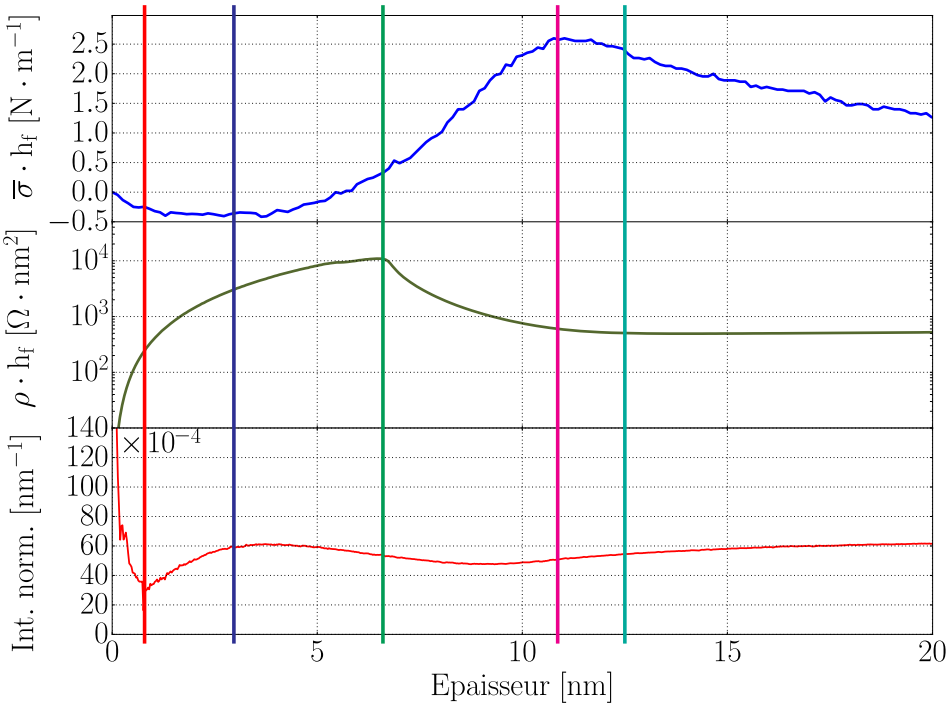


Fig. 3.35 Résumé des différentes étapes de croissance mesurées dans le cas d'une couche d'argent déposée sur une couche de silice native à 50 W, 2.0 μbar et une distance cible-substrat de 15 cm.

La figure (3.35) résume l'ensemble de ces résultats, en superposant les trois courbes utilisées et les étapes de mesures ainsi que leurs épaisseurs respectives. A l'aide de l'identification de ces seuils, nous chercherons par la suite (chapitres 4, 5 et 6) à évaluer l'influence des différents aspects de la pulvérisation cathodique magnétron -présentés dans le chapitre 1- sur la croissance de l'argent, pour apporter de nouveaux éléments à la littérature actuelle.

3.6 Conclusion du chapitre.

En conclusion, ce chapitre a permis d'introduire les techniques de mesures employées dans ces travaux pour suivre la croissance des films par pulvérisation cathodique :

- les contraintes mécaniques intrinsèques,
- le réflectivité optique différentielle,
- la résistivité électrique.
- la mesure de température de surface.

Une partie a été ainsi consacrée à chacune de ces techniques et découpée de manière similaire.

L'accent a porté sur le lien entre ces techniques et l'évolution de la microstructure d'une couche métallique en croissance. Plus particulièrement, nous avons mis en évidence les seuils en épaisseurs pouvant être reliés à certaines étapes du dépôt. Bien que déjà employées dans la littérature, chacune de ces techniques a nécessité un développement spécifique à la chambre MISSTIC ou nouveau par rapport au procédé de mesure. Dans le cas des contraintes, la courbure du système substrat-couche est déterminée, de façon novatrice, par corrélation digitale d'images. Au-delà du montage expérimental, nous avons été amenés à développer le formalisme d'optique géométrique pour relier les déplacements des pixels à la courbure. La résolution atteinte est adaptée à l'étude des contraintes mécaniques dans les couches d'argent. Nous avons développé un montage de réflectivité différentielle à acquisition rapide afin de pouvoir suivre les dépôts par pulvérisation. Largement utilisée pour suivre des dépôts par évaporation, la technique a nécessité la mise en place d'un algorithme et d'une procédure spécifique pour pouvoir éliminer la lumière parasite due au plasma et obtenir le signal spécifique de la couche. Enfin, l'utilisation d'un dispositif sous vide a également compliqué les mesures de résistivité, obligeant à mettre au point des connexions électriques fiables sous vide et une géométrie d'électrodes reproductible.

A l'aide de ces outils originaux et à la lumière de l'état de l'art, nous chercherons par la suite à évaluer l'influence des différents aspects de la pulvérisation cathodique magnétron sur les paramètres cinétiques de croissance. Les leviers d'action seront :

- la puissance et la pression de dépôt qui influent sur la vitesse de dépôt et l'énergie cinétique des particules,
- les dépôts séquentiels pour évaluer l'impact de la diffusion de surface,
- le gaz de pulvérisation et le rôle de l'oxygène,
- les sous-couches qui modifient l'épitaxie et l'énergie d'interface, donc l'adhésion.

Chapitre 4

Mécanismes de croissance de l'argent sur oxyde de silicium.

Sommaire du chapitre

4.1 Nucléation, croissance et coalescence. 105
4.1.1 Influence de la pression de dépôt. 105
4.1.2 Influence de la vitesse de dépôt. 109
4.1.3 Influence de la mobilité des adatomes. 113
4.1.4 Influence de la composition du gaz. 117
4.1.5 Bilan sur les étapes de nucléation-croissance-coalescence. 120
4.2 Percolation, couches continue et uniforme. 120
4.2.1 Influence de la pression de dépôt. 120
4.2.2 Influence de la vitesse de dépôt. 125
4.2.3 Influence de la mobilité des adatomes. 131
4.2.4 Influence de la composition du gaz. 133
4.2.5 Bilan sur les étapes post-coalescence. 137
4.3 Phénomènes de diffusion post-couche continue. 137
4.3.1 Influence de la pression de dépôt. 138
4.3.2 Influence de la vitesse de dépôt. 139
4.3.3 Influence de la mobilité des adatomes. 140
4.3.4 Influence de la composition du gaz. 141
4.3.5 Bilan sur les effets diffusifs post-couche continue. 141
4.4 Conclusion du chapitre. 142

Après avoir introduit, dans le chapitre précédent, les techniques de mesure *operando*, celui-ci est consacré à leurs apports dans la compréhension de la croissance des couches d'argent sur des substrats de silicium cristallins, dont la surface est oxydée. Nous avons étudié successivement les différentes étapes de croissance depuis la nucléation jusqu'à l'obtention d'une couche uniforme. Ces travaux ont été effectués à partir de l'influence des paramètres physiques de dépôt tels que la vitesse de croissance et la pression. Sauf exception (précisée dans ce cas), ces dépôts ont été effectués à potentiel flottant.

4.1 Nucléation, croissance et coalescence.

La croissance d'une couche mince est initiée par une phase de nucléation. Des *nuclei* d'atomes se forment à la surface du substrat, pour ensuite croître et finir par se toucher les uns les autres. Cette dernière étape est appelée coalescence. Comme dans le cas pratique du chapitre 3, nous nous sommes intéressés à cette transition à l'aide des mesures de contraintes mécaniques et de réflectivité différentielle. Ces outils nous ont permis d'étudier l'influence de plusieurs paramètres physiques dans les mécanismes de croissance : l'énergie cinétique des atomes incidents, la vitesse de dépôt, la voie de dépôt, la diffusion et enfin la présence d'oxygène lors du procédé de pulvérisation. Ces paramètres physiques ont été ajustés à l'aide des paramètres de procédé tels que la pression, la puissance de dépôt, la technique de dépôt ou encore la composition du gaz.

Il faut noter qu'aucune étude microstructurale complémentaire n'a été effectuée pour ces étapes. En effet, la taille nanométrique des objets et leur instabilité à l'air ne permettent pas de confronter avec certitude les caractérisations *operando* à des mesures *ex situ* permettant d'accéder à la structure de couche. D'autant plus, les analyses par diffraction ne sont pas possibles pour des raisons d'intensité du signal à ces épaisseurs. Des compléments sont néanmoins faits à l'aide de mesure XPS *in situ*.

Remarque. Dans la suite de ce chapitre, nous emploierons abusivement le terme d'énergie cinétique ou même d'énergie pour parler d'énergie cinétique moyenne des espèces déposées (les atomes d'argent).

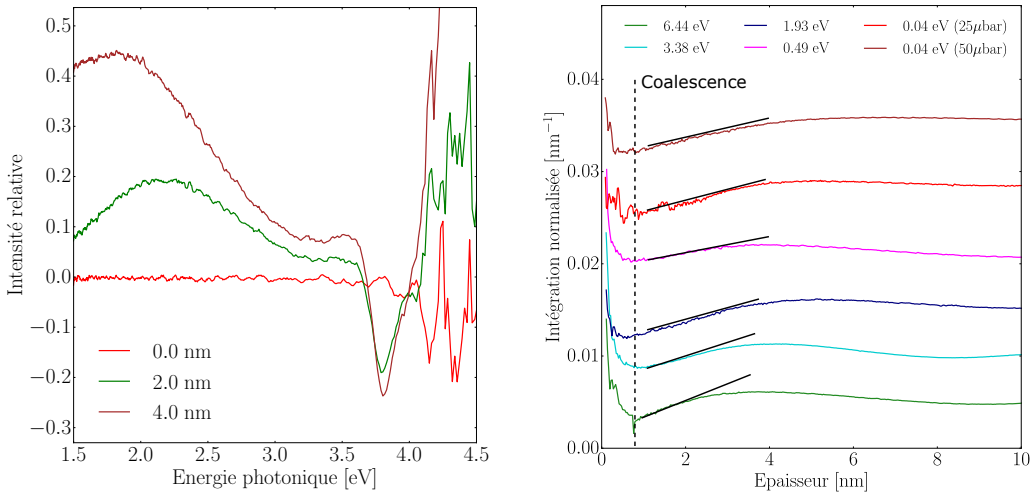
4.1.1 Influence de la pression de dépôt.

Comme vu dans le chapitre 1, la pression de dépôt affecte directement le libre parcours moyen des atomes dans la chambre et donc l'énergie cinétique des espèces déposées. Mais, dans le même temps, la pression de dépôt peut avoir un impact sur la vitesse de dépôt et la diffusion induite par les transferts thermiques. Dans le cadre de l'étude de la nucléation/croissance/coalescence, il est raisonnable de négliger les évolutions thermiques lors du dépôt puisque cela correspond à des temps de dépôt de l'ordre de 1 à 6 s. L'effet de l'énergie cinétique moyenne des espèces déposées (Ag neutre) a pu être calculé à l'aide du logiciel SIMTRA (tableau 4.1), en intégrant toutes les caractéristiques géométriques de la chambre de dépôt (distance cible-substrat de 15 cm) ainsi que le matériau déposé. La puissance de dépôt de 50 W n'est toutefois pas prise en compte par ce logiciel. Les vitesses de dépôt sont similaires dans ces conditions (tableau 4.1). Cela permet d'étudier l'influence de l'énergie cinétique indépendamment.

Comme évoqué dans le premier chapitre, l'absence de prise en compte des effets énergétiques des espèces incidentes dans la théorie cinétique de nucléation oblige à aborder empiriquement cette problématique. C'est donc à partir des effets de la pression, permettant de modifier de façon conséquente l'énergie cinétique moyenne à vitesse de dépôt quasiment constante, que nous abordons la question. Nous parlerons ainsi d'énergies cinétiques théoriquement calculées à partir des pression des dépôts.

Pression [μbar]	Energie cinétique moyenne [eV]	Vitesse de dépôt [nm $\cdot$ s^{-1}]
2.0	6.44	0.54
3.5	3.38	0.52
5.0	1.93	0.53
10	0.49	0.54
25	0.04	0.43
50	0.04	0.43

Table 4.1 Correspondances entre pressions de dépôt, énergies cinétiques moyennes calculées au travers du code SIMTRA et vitesses de dépôt. Les vitesses correspondent à des dépôts à une puissance de 50 W et une distance cible-substrat de 15 cm. Les valeurs calculées à 25 et 50 μbar sont identiques du fait du logiciel SIMTRA. Cela correspond à l'énergie cinétique minimale. Pour rappel, la vitesse de dépôt est la vitesse moyenne calculée préalablement à l'aide d'une calibration *ex situ* sur des dépôts épais.



(a) **(b)**

Fig. 4.1 (4.1(a)) Mesures de réflectivité optique différentielle brutes, en polarisation p, à différentes épaisseurs de couches dans le cas de dépôts d'argent à 2.0 μbar [6.44 eV] ; (4.1(b)) tracés représentant les intégrales normalisées du signal de réflectivité en polarisation s, dans le cas de couches d'argent déposées à différentes pressions par pulvérisation cathodique. Les tracés sont effectués en fonctions des énergies calculées. Les courbes d'intégration normalisée sont décalées selon l'axe des ordonnées afin de faciliter la lecture. Les segments de couleur noire sont présents pour aider à la lecture des pentes à 2.0 nm (voir tableau 4.2). Les dépôts sont effectués à 50 W et une distance cible-substrat de 15 cm.

D'après les mesures brutes de réflectivité différentielle en polarisation p (figure 4.1(a)), la présence d'un pic plasmon dans l'UV ($\approx$ 3.8 eV) traduit la présence de particules 3D d'argent à la surface du substrat. Cette signature 3D est validée, en polarisation s, par la variation de l'intégrale du pic plasmon à basse énergie de photon, normalisée par l'épaisseur équivalente de la couche. Tracée en fonction de l'épaisseur, cette quantité présente en effet un minimum signifiant le début de la coalescence des particules 3D. Ce minimum est présent, dans le cas de l'argent, pour toutes les énergies cinétiques (figure 4.1(b)). Malgré de légers changements, cette épaisseur de coalescence n'est pas significativement affectée par les variations de pressions de dépôt et d'énergies cinétiques associées (tableau 4.2). La densité de *nuclei* au moment de la coalescence est donc considérée

identique.

Cependant, les différents dépôts se distinguent au travers l'évolution du signal après l'apparition de la phase de coalescence. La valeur du signal augmentant, ceci montre que le rapport d'aspect des particules diminue [1]. Autrement dit, les particules s'aplatissent. L'ampleur de ce processus est visible à travers la pente du signal. Evaluée à 2.0 nm dans le cas présent (cette épaisseur permet de mesurer la pente avec précision en étant proche du début de coalescence), la pente diminue à mesure que l'énergie cinétique diminue (figure 4.1(b) et tableau 4.2). Cela signifie donc que le processus de croissance latérale est plus important à basse pression de dépôt et donc haute énergie cinétique. Pour expliquer ceci, les hypothèses se sont tournées vers la possible repulvérisation des îlots due à l'impact d'atomes à haute énergie, favorisant la diffusion induite. Ce phénomène a en effet été observé dans le cas d'indium déposé par pulvérisation cathodique DC sur du nitrure de silicium [28]. A haute énergie, la diffusion induite à la surface du substrat augmente la densité d'adatomes qui se fixent alors sur les sites stables aux bords des grains.

Energie cinétique moyenne [eV]	Epaisseur de coalescence [nm]	Pente du signal à 2.0 nm [nm^{-2}]
6.44	0.9 ± 0.1	$1.34 \pm 0.02 \cdot 10^{-3}$
3.38	0.8 ± 0.1	$1.20 \pm 0.02 \cdot 10^{-3}$
1.93	0.7 ± 0.1	$1.23 \pm 0.02 \cdot 10^{-3}$
0.49	0.7 ± 0.1	$0.89 \pm 0.02 \cdot 10^{-3}$
0.04 (25 μbar)	0.6 ± 0.1	$0.68 \pm 0.02 \cdot 10^{-3}$
0.04 (50 μbar)	0.6 ± 0.1	$1.16 \pm 0.02 \cdot 10^{-3}$

Table 4.2 Correspondances entre énergies cinétiques moyennes calculées, épaisseurs de coalescence et pentes du signal SDRS intégré à 2.0 nm. Ces valeurs correspondent aux dépôts effectués aux pressions associées (figure 4.1(b)), à 50 W et à une distance de 15 cm.

Les mesures de contraintes (figure 4.2) confirment bien l'effet de la diminution d'énergie cinétique sur le pic initial de compression. L'évolution mécanique de type C-T-C se transforme en évolution de type T-C analogue aux matériaux faiblement diffusants. Initialement attribué à la mobilité du matériau, le pic de compression initial est aussi gouverné par la pression et ainsi l'énergie cinétique des espèces déposées. Le phénomène d'implantation permet de rationaliser cette observation. En effet, Windischmann [90] et Davis [191] ont montré qu'au dessus de 25 eV, les espèces déposées par pulvérisation s'implantaient dans la couche et provoquaient des phénomènes de compression. Même si peu d'atomes d'argent possèdent cette énergie aux pressions utilisées, une partie d'entre eux possède une énergie cinétique de cette ordre et peut causer ces phénomènes. Comme le démontre la figure (4.3), l'amplitude du pic de compression est corrélée au produit entre le flux incident et la vitesse moyenne des atomes, donc au moment total, tout comme Windischmann l'avait prévu.

Cette hypothèse n'est pas incompatible avec celle des contraintes de surfaces analogues aux forces de Laplace [82]. En effet, l'énergie cinétique peut être la cause d'une meilleure adhésion des grains à la surface du substrat. Ainsi à forte énergie cinétique, les grains peuvent transmettre leurs contraintes mécaniques au substrat à travers cette adhésion. Le système se courbe alors. En revanche, une faible énergie cinétique défavorise l'adhésion et ne permet pas la courbure du système dès le début de dépôt, malgré la présence d'îlots 3D et de forces de Laplace. La courbure prend place lorsque les grains adhèrent au susbtrat en formant un réseau, c'est-à-dire lorsque les forces de tensions dues aux joints de grains sont déjà fortement présentes.

L'amplitude du pic de compression est régie par une compétition entre la compression due à l'implantation/adhésion et la tension due à la coalescence. A haute pression [0.04 eV], les phé-

1. Le rapport d'aspect est le ratio entre la taille latérale du grain, notée $D_{lat.}$ et sa hauteur moyenne, notée H_m.

nomènes de tension instantanément présents en début de dépôt (figure 4.2) sont liés à un effet lumineux lors de la mesure de contraintes [2]. Ils sont donc artificiels. Après un plateau de quelques nanomètres, la coalescence débute et son impact sur le niveau de contraintes devient prépondérant.

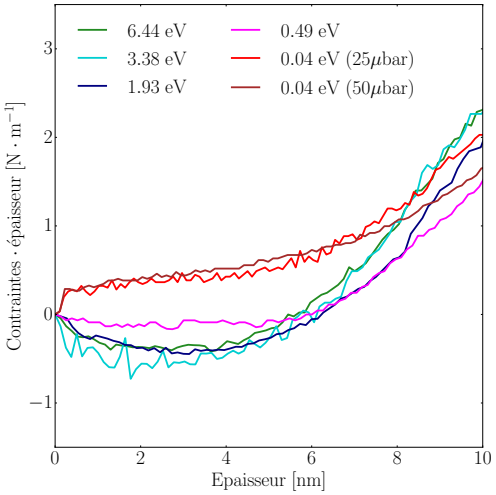


Fig. 4.2 Mesures de contraintes mécaniques effectuées pendant des dépôts par pulvérisation cathodique magnétron à différentes pressions (à 50 W et une distance cible-substrat de 15 cm). Les tracés sont effectués en fonction des énergies cinétiques calculées à ces pressions.

Afin de vérifier les effets d'implantation/adhésion, des mesures de rugosité de surface par AFM ont été effectuées sur les substrats de silicium, après avoir retiré la couche d'argent à l'aide d'acide nitrique 6M. Après avoir bien vérifié que l'acide n'avait aucun effet sur la couche d'oxyde natif du substrat sans dépôt (R_Q passant de 0.16 nm à 0.17 nm), il a été observé que le rugosité augmentait de 0.18 nm à 0.21 nm pour une pression de dépôt allant de 25 μbar [0.04 eV] à 2.0 μbar [6.44 eV]. Cette rugosification est associée à l'implantation d'atomes dans le substrat, entraînant une détérioration de sa surface. Dans le cas du molybdène (voir chapitre 3), malgré la possible présence d'implantation du fait d'énergies cinétiques assez similaires [3], les contraintes mécaniques sont immédiatement tensives. Ceci est lié à l'absence d'îlots 3D et de force de Laplace associées.

Remarque. Il faut noter que, dans le cas de dépôts à haute pression, l'angle d'incidence des atomes au niveau du substrat peut être assez éloigné de la normale à la surface. Ceci provoque des effets d'ombrage entre les grains, également retrouvés lors de dépôts avec un angle par rapport à la normal au substrat [192]. L'épaisseur déposée étant très faible ici, ces effets ont été négligés. Il faudra cependant garder cet effet à l'esprit dans la suite de la discussion, lorsque l'épaisseur est plus importante.

2. Cet effet est présent dans toutes les conditions mais masqué par les phénomènes de compression dans le cas des basses pressions/hautes énergies.

3. à 2.0 μbar, $E_{cin.}^{Ag} = 6.44$ eV et $E_{cin.}^{Mo} = 6.42$ eV d'après des calculs SIMTRA.

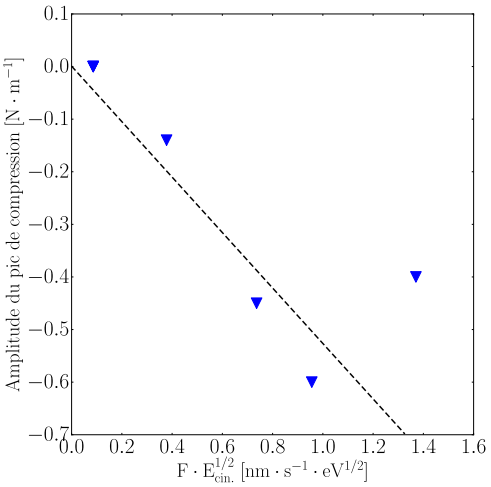


Fig. 4.3 Amplitude du pic de compression mécanique en fonction du produit entre le flux d'atomes et la racine de l'énergie cinétique moyenne des atomes, calculée aux pressions de dépôts correspondantes. En l'absence de pic de compression, sa valeur a été fixée à zéro. Ces valeurs sont extraites des mesures de contraintes de la figure (4.2).

A travers des dépôts à différentes pressions, la variation d'énergie cinétique des atomes n'entraîne pas un changement drastique du mode de croissance de l'argent, qui reste toujours 3D. En augmentant la pression de dépôt (donc en diminuant l'énergie cinétique), il s'est avéré que la coalescence n'était pas affectée de manière significative. On suppose donc que la nucléation/croissance est intrinsèque au couple Ag/SiO_x. Néanmoins, ceci impacte le changement de forme d'îlots après la coalescence. Cet effet a été associé à la repulvérisation des petits îlots -moins stables- et à la diffusion induite à haute énergie cinétique. L'implantation d'atomes s'est montrée également essentielle dans les phénomènes de compression lors de la phase de nucléation-croissance-coalescence. L'hypothèse de l'effet de la pression de Laplace peut également s'expliquer par l'impact de l'énergie cinétique, qui favorise l'adhésion des grains lorsqu'elle est importante.

4.1.2 Influence de la vitesse de dépôt.

Tout comme pour l'énergie cinétique, l'objectif a été d'évaluer l'effet de la vitesse de dépôt sur les étapes de nucléation-croissance-coalescence. La théorie cinétique de nucléation prédit qu'une augmentation de vitesse de dépôt favorise une densité de nucléation plus importante. La puissance de pulvérisation a ainsi été modifiée de 50 W à 150 W, ce qui nous a permis de balayer des vitesses de dépôt allant de 0.54 nm · s^{-1} à 1.36 nm · s^{-1} (tableau 4.4). Modifier la puissance de dépôt a également pour effet de modifier l'énergie cinétique des espèces incidentes, ainsi que l'échauffement [193], chose que l'on ne peut évaluer à l'aide de SIMTRA. Comme dans le cas de la pression, nos mesures de température indiquent que les évolutions thermiques peuvent être négligées du fait de la rapidité des phénomènes observés. En conséquence, on s'attend, en augmentant la puissance de pulvérisation, à une augmentation du flux d'atomes et de l'énergie cinétique tout en gardant la diffusion de surface -due à la température- constante .

A l'aide des dépôts par évaporation, il a été également possible de réduire la vitesse de dépôt à 0.03 nm · s^{-1}. Cette méthode de croissance permet de déposer des atomes thermalisés ($\sim$ 0.1 eV) et doit être comparée aux dépôts par pulvérisation énergétiquement proches, c'est-à-dire réalisés

à des pressions entre 10 et 25 μbar (voir tableau 4.1). Cela permet ainsi d'évaluer l'effet de la diminution de la vitesse de dépôt dans des conditions énergétiques semblables.

Puissance de dépôt [W]	Densité de puissance [$W \cdot cm^{-2}$]	Vitesse de dépôt [$nm \cdot s^{-1}$]
50	0.64	0.54
75	0.95	0.72
100	1.27	0.88
125	1.59	1.09
150	1.91	1.36
Evaporation	-	0.03

Table 4.3 Correspondances entre puissances de dépôts, densités de puissance et vitesses de dépôts. Les dépôts sont effectuées à 2.0 μbar et à une distance cible-substrat de 15 cm. La dernière ligne du tableau correspond à la vitesse de dépôt par évaporation à une distance cellule-substrat de 15 cm.

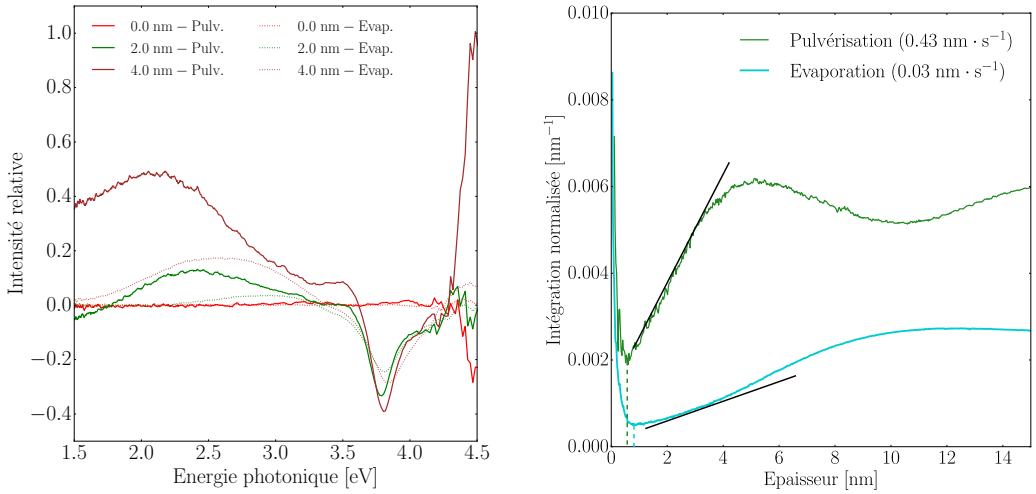
4.1.2.1 Effet de la diminution de la vitesse de dépôt par évaporation.

L'évaporation permet de diminuer la vitesse de dépôt d'un facteur 18 par rapport aux dépôts par pulvérisation semblables énergétiquement à 25 μbar et 50 W. Les calculs effectués avec SIMTRA ont montré que les atomes déposés y étaient thermalisés (à 0.04 eV *vs* 0.1 eV en évaporation). Hormis le procédé de production du gaz d'atomes, seule la vitesse de dépôt est différente (0.03 versus 0.43 $nm \cdot s^{-1}$). Il faut biensûr noter que d'autres effets tels que la directionnalité des espèces incidentes peuvent malgré tout rester différents dans ces conditions. Nous garderons cet effet à l'esprit dans notre raisonnement.

Remarque. Dans le cas des dépôts par évaporation et en raison du vide utilisé, les atomes parviennent au substrat en incidence normale (le libre parcours moyen est de l'ordre de $6.7 \cdot 10^3$ cm, soit environ 1'000 fois la distance cellule-substrat). Les effets de masquage sont donc totalement absents, au contraire des dépôts par pulvérisation à haute pression. Ces effets sont cependant négligés ici pour la même raison que précédemment : la faible épaisseur de couche.

Les mesures de réflectivité différentielle montrent une différence entre les deux techniques de dépôt (figure 4.4). Elles confirment dans un premier temps, à partir du pic plasmon dans l'UV en polarisation p, la croissance 3D de l'argent par évaporation et à très faible vitesse de dépôt (figure 4.4(a)). Cependant, la coalescence apparaît à une épaisseur de 0.9 nm en évaporation et de 0.6 nm en pulvérisation cathodique (figure 4.4(b)). Ces résultats démontrent donc que la coalescence peut être pilotée par la vitesse de dépôt, comme l'avaient montré Grachev *et al.* [9]. Ces résultats semblent traduire le fait que la densité de nucléation est plus faible à plus faible flux. Il faut cependant être prudent vis-à-vis de cet argument car la cinétique de remise en équilibre intervient lors de la coalescence. D'après le modèle de Jeffers (*cf.* chapitre 1, [35, 9]), il existe une compétition entre cinétique de remise à l'équilibre lors de la coalescence et croissance latérale des îlots. Ainsi, si le flux est trop faible, les grains ont tout à fait le temps de coalescer pour reformer un grain de même rapport d'aspect, ce qui n'est pas observable optiquement. Nous répondrons à ce problème dans la suite.

Après le début de coalescence, le signal varie plus rapidement à $0.43 \cdot 10^{-3}$ $nm \cdot s^{-1}$ (figure 4.4(b)). Plus précisément, la pente à 2.0 nm est de $0.68 \cdot 10^{-3} nm^{-2}$ contre $0.17 \cdot 10^{-3} nm^{-2}$ à une vitesse de $0.03 \cdot 10^{-3} nm \cdot s^{-1}$ (en évaporation). Ce fort changement témoigne de la plus forte croissance latérale des grains à haut flux. En évaporation, les particules possèdent donc un plus faible rapport d'aspect et sont ainsi plus hémisphériques. Des résultats similaires avaient été présentés



(a) **(b)**

Fig. 4.4 Mesures de réflectivité optique différentielle effectuées pendant des dépôts par évaporation et par pulvérisation à 50 W et 25 μbar, tous deux à une distance de 15 cm de la source. La figure (4.4(a)) correspond aux spectres bruts en polarisation p tandis que la figure (4.4(b)) correspond aux intégrales normalisées en polarisation s en fonction de l'épaisseur équivalente de couche. Les segments de couleur noire sont présents pour aider à la lecture des pentes à 2.0 nm. Les courbes d'intégration sont décalées selon l'axe des ordonnées afin de faciliter la lecture.

par Grachev *et al.* [9] lors de dépôt d'argent sur alumine par pulvérisation cathodique magnétron DC et par évaporation.

Pour expliquer ces observations, trois hypothèses s'offrent à nous, deux étant liées au flux d'atomes et la dernière à la méthode de dépôt : (a) la diminution du flux réduit la supersaturation. Après coalescence, les îlots d'argent ont plus de temps pour retrouver une forme proche de l'équilibre thermodynamique et donc un faible rapport d'aspect [35, 9] ; (b) le faible flux d'atomes permet à l'oxygène résiduel de s'adsorber à la surface des grains et d'empêcher leur croissance [95] ; (c) la diffusion de surface est réduite du fait de la présence d'espèces carbonées à la surface du substrat. En effet, une surface exempte de contaminants carbonés favorise la diffusion de surface et donc une densité de nucléation plus faible [194]. Selon cette hypothèse, la densité de nucléation serait plus forte dans le cas de l'évaporation. L'absence de carbone dans le cas de la pulvérisation pourrait s'expliquer par la présence d'électrons qui décarbonent la surface du substrat dès l'allumage du plasma. Cette hypothèse est en accord avec le changement de rugosité observé à plus basse pression et l'interprétation de la phase de compression par le bombardement de la surface. Des mesures de photoémission faites sur le taux de carbone en surface n'ont cependant pas été concluantes, peut-être en raison de la contamination par le vide résiduel inhérent au transfert de l'échantillon, de la chambre de croissance à celle de l'XPS au travers du sas d'introduction.

En parallèle, les mesures de contraintes n'ont montré aucun effet particulier compte de tenu de l'absence de pic de compression. Elles laissent seulement, selon les hypothèses avancées précédemment, apparaître une croissance 3D sans implantation (figure 4.5), ce qui reste cohérent avec les énergies cinétiques mises en jeu.

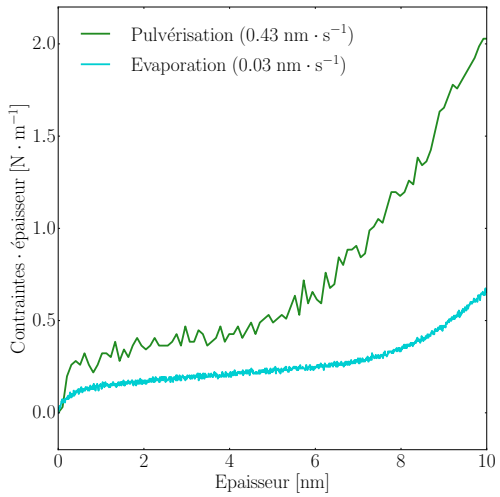


Fig. 4.5 Mesures de contraintes mécaniques effectuées pendant des dépôts par évaporation et par pulvérisation à 50 W et 25 μbar, tous deux à une distance de 15 cm de la source.

La forte diminution de vitesse de dépôt pour des atomes thermalisés a un clair impact sur la phase nucléation-croissance-coalescence, en particulier au travers d'une coalescence retardée à faible flux et/ou une compétition entre croissance latérale des îlots et cinétique de remise à l'équilibre lors de la coalescence. Le rapport d'aspect des particules est clairement plus faible à faible flux en phase de coalescence.

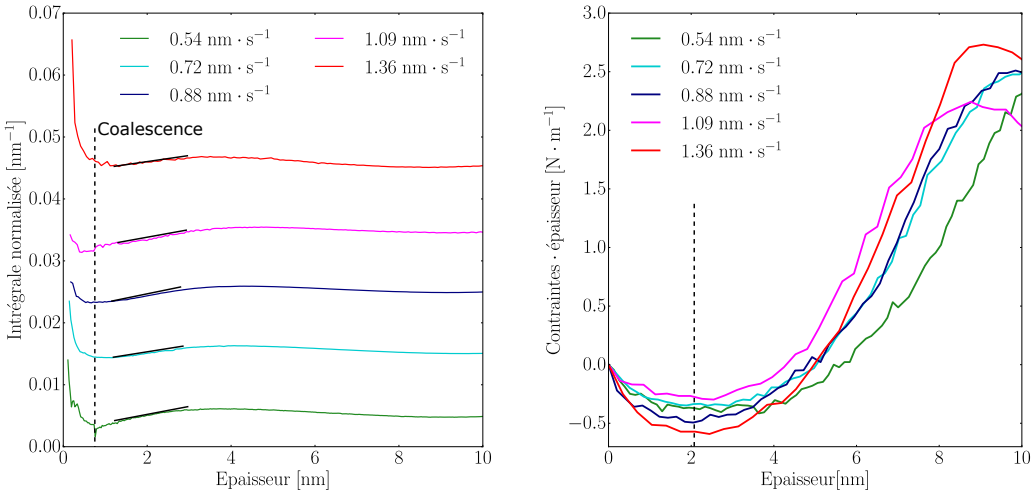
4.1.2.2 Effet de l'augmentation de la vitesse de dépôt par pulvérisation.

L'étude s'est ensuite focalisée sur l'augmentation du flux d'atomes par pulvérisation, pour des flux allant de 0.54 nm · s^{-1} à 1.36 nm · s^{-1}.

Remarque. Il est important de noter que, malgré la volonté d'étudier seul l'effet d'augmentation de la vitesse de dépôt, celui-ci ne peut être ici décorrélé de l'effet d'énergie cinétique. Le discours s'axera néamoins autour de la vitesse de dépôt.

Les mesures de réflectivité n'ont pas montré de nettes différences en terme de coalescence, traduisant une même densité de nucléation (figure 4.6(a)). Elles ont même présenté des variations similaires sur toute la gamme d'épaisseurs, montrant ainsi que les mécanismes de croissance étaient identiques. Plus précisément, la pente à 2.0 nm ne varie pas de manière significative avec la vitesse de dépôt, montrant que la croissance latérale des grains reste la même à ces différentes vitesses de dépôt.

De leur côté, les mesures de contraintes ne présentent pas non plus de variations significatives. Le pic de compression est en effet situé à des épaisseurs similaires ; cela montre que l'équilibre instantané entre implantation et création de joints de grains intervient au même instant et confirme que la densité d'îlots est semblable. Seule l'amplitude du pic de compression varie en augmentant la vitesse de dépôt (hormis pour 1.09 nm · s^{-1}), phénomène que l'on peut associer à l'augmentation d'énergie cinétique -et donc à des effets d'implantation-, à la lumière des études précédentes à l'aide de la pression de dépôt.



(a) (b)

Fig. 4.6 Mesures de réflectivité optique différentielle (4.6(a)) et de contraintes mécaniques (4.6(b)) effectuées pendant des dépôts par pulvérisation cathodique à des vitesses allant de 0.54 nm · s^{-1} à 1.36 nm · s^{-1}, pour une pression de 2.0 μbar et une distance cible-substrat de 15 cm. Les segments de couleur noire sont présents pour aider à la lecture des pentes à 2.0 nm (voir tableau 4.4). Les courbes d'intégration sont décalées selon l'axe des ordonnées afin de faciliter la lecture.

Vitesse de dépôt [nm · s^{-1}]	Epaisseur de coalescence [nm]	Pente du signal à 2.0 nm [nm^{-2}]
0.54	0.9 ± 0.1	$1.34 \pm 0.02 \cdot 10^{-3}$
0.72	1.1 ± 0.1	$0.87 \pm 0.02 \cdot 10^{-3}$
0.88	0.9 ± 0.1	$1.26 \pm 0.02 \cdot 10^{-3}$
1.09	0.7 ± 0.1	$1.30 \pm 0.02 \cdot 10^{-3}$
1.36	1.1 ± 0.1	$1.26 \pm 0.02 \cdot 10^{-3}$

Table 4.4 Correspondances entre les vitesses de dépôt, les épaisseurs de coalescence et les pentes du signal SDRS intégré à 2.0 nm (d'après les courbes de la figure 4.6(a)).

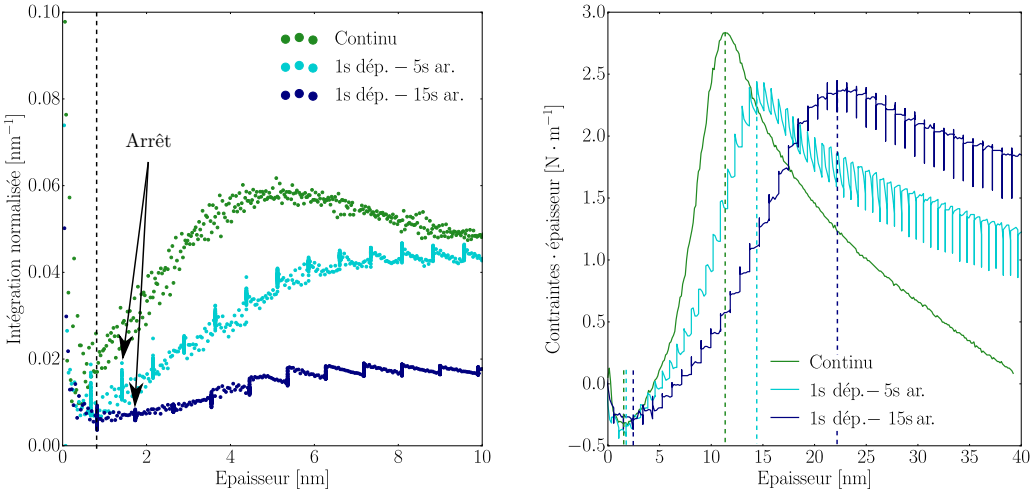
En résumé, l'augmentation de la vitesse de dépôt s'est avérée avoir peu d'effets sur la coalescence, malgré l'absence de thermalisation des atomes. Il semble donc que, dans le cas général de la pulvérisation par un gaz neutre, le substrat contrôle la densité de nucléation d'argent. Ceci est peut être dû à la diffusion rapide de l'argent à la surface de la silice. Les mesures de réflectivité ont également montré que l'augmentation de la vitesse et de l'énergie cinétique ne présentent pas, dans cette gamme, d'effets sur le développement des grains après coalescence. Cependant, ceci n'est évidemment vrai que dans la fourchette étudiée.

4.1.3 Influence de la mobilité des adatomes.

4.1.3.1 Evolution de la forme des îlots par diffusion.

En suivant une approche quelque peu différente, l'étude s'est ensuite concentrée sur l'effet de la mobilité des adatomes quant à la croissance de l'argent, au travers des dépôts séquentiels. Les phases d'arrêt de dépôt exacerbent en effet les phénomènes de diffusion, ce qui permet de mieux en interpréter les conséquences. Pour cela, des dépôts séquentiels ont été faits selon les séquences suivantes : 1s de dépôt/5s d'arrêt et 1s de dépôt/15s d'arrêt. Ces deux temps de relaxation per-

mettent, entre autres, aux adatomes de diffuser sur des longueurs différentes, à la fois à la surface du substrat et sur les particules. Pour une même épaisseur d'argent, l'influence de la diffusion est alors mesurée à l'aide des temps de relaxation.



(a) **(b)**

Fig. 4.7 Mesures de réflectivité optique différentielle (4.7(a)) et de contraintes mécaniques (4.7(b)) effectuées pendant des dépôts continus et séquentiels de différentes périodes. Les dépôts ont été effectués à 50 W, 5.0 μbar et une distance cible-substrat de 15 cm. Les courbes d'intégration ne sont ici **pas décalées** selon l'axe des ordonnées.

Les variations de réflectivité différentielle ont d'abord confirmé les constats effectués dans l'étude de la pression de dépôt concernant la nucléation. Comme le montre la figure (4.7(a)), la coalescence débute à une même épaisseur pour les trois dépôts (0.8 nm). Malgré le faible nombre de phases de relaxation ("arrêt" sur la figure 4.7(a)) effectuées à cette épaisseur, cela montre que la nucléation n'est que peu affectée par le procédé ; elle est contrôlée par l'état de surface du substrat. Les phases de relaxation conduisent quant à elles à une diminution du signal jusqu'à environ 4 nm. Cette diminution traduit une variation du rapport d'aspect des particules lors des phases d'arrêt, et particulièrement une diminution de ce dernier. Intuitivement, les particules cherchent donc, lors de ces phases d'arrêt, à retrouver une forme d'équilibre. De son côté, la pente du signal à 2.0 nm diminue fortement à mesure que le temps de relaxation augmente. Cet effet va de pair avec le changement de forme observé lors des phases d'arrêt qui réduit à chaque arrêt l'étalement des particules et réduit ainsi l'effet global de grossissement latéral.

Les mesures de contraintes mettent en avant des effets marqués (figure 4.7(b)). Les pics de compression sont ainsi retardés à mesure que le temps de relaxation augmente, traduisant des phénomènes de tension -dus à la création de joints de grains- de plus faible amplitude. En considérant, d'après les mesures de réflectivité, des microstructures similaires en début de coalescence, ces résultats montrent que les grains sont moins rapidement en contact les uns avec les autres lorsque le temps de relaxation augmente, comme le suggère le démouillage des particules observé optiquement lors des phases d'arrêt. Les phases de remontée en contraintes, particulièrement visibles sur la courbe 1s/15s jusqu'à 20 nm suggèrent le même type de procédé.

Un changement de forme de particules intervient lors de l'arrêt des dépôts. Particulièrement, leur rapport d'aspect diminue lors de ces phases d'arrêt. La diffusion permet ainsi aux grains d'argent de retrouver une forme plus proche de l'équilibre en l'absence de supersaturation. Ils "démouillent". Bien qu'il soit difficile de contrôler la densité de nucléation sur un même substrat, il est donc possible, à partir de cet effet, de piloter la coalescence des particules.

4.1.3.2 Mobilité et implantation.

Afin de confirmer les différentes hypothèses faites sur l'implantation et la diffusion lors de la phase nucléation-croissance-coalescence, les expériences se sont focalisées sur les dépôts séquentiels en fixant le potentiel électrique du porte-échantillon. L'objectif est alors double :

- vérifier l'impact de l'énergie cinétique par un dépôt à haute pression et un potentiel fortement polarisé négativement,
- vérifier les hypothèses sur la nature de l'implantation à partir de la mesure des phases de relaxation intermédiaires.

Remarque. Pour des raisons techniques de lisibilité de courbes, les mesures de contraintes, mesurées en pratique en fonction du temps, ont été ici normalisées à partir de la vitesse moyenne de dépôt (figure 4.8). L'alternance entre phases de dépôt et d'arrêt entraîne en effet des sauts dans les valeurs de contraintes, du fait d'un biais lumineux dû au plasma lors de la mesure. Supprimer ces sauts deviendrait gênant pour la lisibilité des données. Les phases de relaxation ont donc été laissées en tant que telles et apparaissent commes des phases artificielles de dépôt. Cependant, elles permettent ici d'avoir une idée sur l'amplitude réelle des contraintes, c'est-à-dire sans la perturbation lumineuse du plasma.

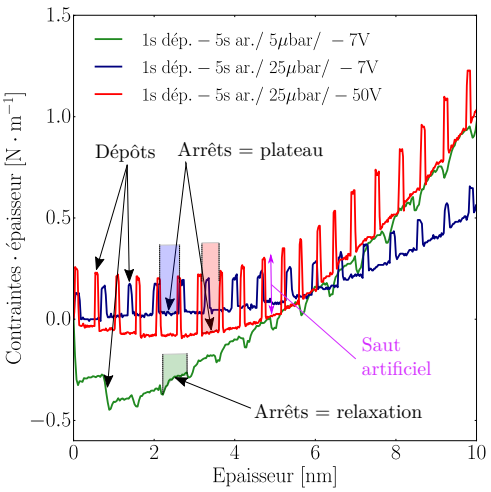


Fig. 4.8 Mesures de contraintes mécaniques effectuées pendant des dépôts continus et séquentiels à différents potentiels de porte-échantillon et pressions. Les dépôts ont été effectués à 50 W et à une distance cible-substrat de 15 cm. Les sauts visibles sur les courbes bleues et rouges sont dus à des artefacts lumineux dus au plasma lors de l'alternance entre arrêt et dépôt. Pour bien évaluer l'amplitude des phénomènes de contraintes, il faut observer les phases d'arrêt de dépôt (sans perturbation lumineuse).

Trois types de dépôt ont été effectués et étudiés à l'aide des contraintes mécaniques (figure 4.8). Tout d'abord, il est question de dépôts séquentiels à 5.0 μbar et 25 μbar à un potentiel flottant

de -7 V. L'objectif est d'évaluer l'effet de l'énergie cinétique sur la diffusion en considérant une nouvelle fois que la pression joue un grand rôle à ce niveau. Tout comme pour les dépôts continus, ces mesures ont mis en avant, en début de croissance, des phénomènes de compression à haute énergie [5 μbar, 1.93 eV] et des phénomènes de tension à basse énergie [25 μbar, 0.04 eV]. Comme précisé dans la remarque précédente, il faut pour bien comprendre cela observer les phases d'arrêts indiquées sur la figure (4.8). Cette différence peut une nouvelle fois s'expliquer par l'implantation d'atomes et l'adhésion des îlots à haute énergie.

En l'absence d'implantation d'atomes et d'adhésion de grains (*i.e.* à 25 μbar et -7 V), la mécanique des îlots ne se transmet pas au substrat et n'induit pas de courbure concave (compression). Aussi, aucune relaxation de contraintes n'est observée lors des phases d'arrêts. Des plateaux de contraintes apparaissent puisque les îlots ne transmettent pas au substrat les modifications mécaniques associées aux changements de rapport d'aspect (ou démouillage) lors de l'arrêt des dépôts.

Au contraire en présence d'implantation (*i.e.* à 5 μbar et -7 V), des phénomènes de compression et des relaxations apparaissent. Ces phénomènes de compressions sont, par hypothèse, liés à l'implantation des adatomes, à l'adhésion des grains et à la transmission de leur mécanique au substrat. La relaxation est alors associée au démouillage des îlots lors des phases d'arrêts, démouillage qui se transmet également grâce à l'adhésion des grains du fait de l'implantation. Nous faisons alors le lien entre les relaxations mesurées optiquement et les relaxations mesurées mécaniquement. En résumé, la courbure ne permet de mesurer ces phénomènes qu'en cas de bonne adhésion des îlots d'argent. Toutefois, ce démouillage ne serait possible que parce que l'argent est un matériau très mobile et expliquerait l'absence de ces phénomènes dans le cas du molybdène. Comme évoqué précédemment, deux conditions sur les espèces déposées seraient nécessaires afin d'observer ces phénomènes de compression : une forte énergie cinétique et une grande mobilité.

Dans le même temps, un dépôt à 25 μbar et à un potentiel de -50 V a été réalisé. L'objectif de ce dernier est de vérifier si la baisse d'énergie cinétique liée à la pression peut être compensée par l'attraction électrostatique et l'implantation d'espèces chargées. En présence de ce potentiel de -50 V, il s'est avéré que les phénomènes de compression réapparaissaient, cette fois-ci sans relaxation de contraintes lors des phases d'arrêt. En considérant que seules les espèces chargées [4] sont attirées par le potentiel appliqué au porte-échantillon, l'implantation est cette fois uniquement due aux ions argon. Cette implantation est donc pûrement liée à l'insertion mécanique du gaz dans la structure du substrat et non plus à l'adhésion des grains d'argent. Des phénomènes d'implantation de ce type ont été mis en évidence dans le cas des dépôts HiPIMS, en polarisant de -30 V à -160 V le porté-échantillon (dans le cas du cuivre, [115]). Bien que par cette méthode de dépôt, les espèces déposées soient fortement ionisées, on peut toutefois considérer que la pulvérisation cathodique magnétron permet d'approcher la limite basse de ces effets dans le cas des ions Ar^+. Selon ces hypothèses, les plateaux de contraintes mesurés lors des phases d'arrêts s'expliquent finalement par l'absence d'adhésion des îlots.

Les mesures séquentielles à différents potentiels et pressions ont montré que les phénomènes de compression pouvaient être dus aux atomes d'argent ou aux ions argons. Dans le premier cas, ces phénomènes sont liés à l'adhésion des grains et à la transmission de leurs contraintes mécaniques au substrat. Des phénomènes de relaxation de contraintes interviennent alors lors des phases d'arrêt, du fait du changement de rapport d'aspect des grains. Dans le second cas, ces phénomènes sont dus à l'insertion du gaz dans le susbtrat, causant une courbure. Aucune relaxation n'est alors visible lors des phases d'arrêt.

4. Majoritairement Ar^+, puisque les espèces déposées sont très peu ionisées en pulvérisation DC.

4.1.4 Influence de la composition du gaz.

Le dernier paramètre étudié concernant la phase de nucléation-croissance-coalescence est la composition du gaz lors du dépôt, en particulier son contenu en oxygène. Afin d'obtenir des effets marqués, le mélange plasmagène initalement alimenté par 50 sccm d'argon est enrichi d'oxygène dans la proportion de 30 sccm d'argon et 20 sccm d'oxygène. Les mesures *operando* ont été menées en parallèle.

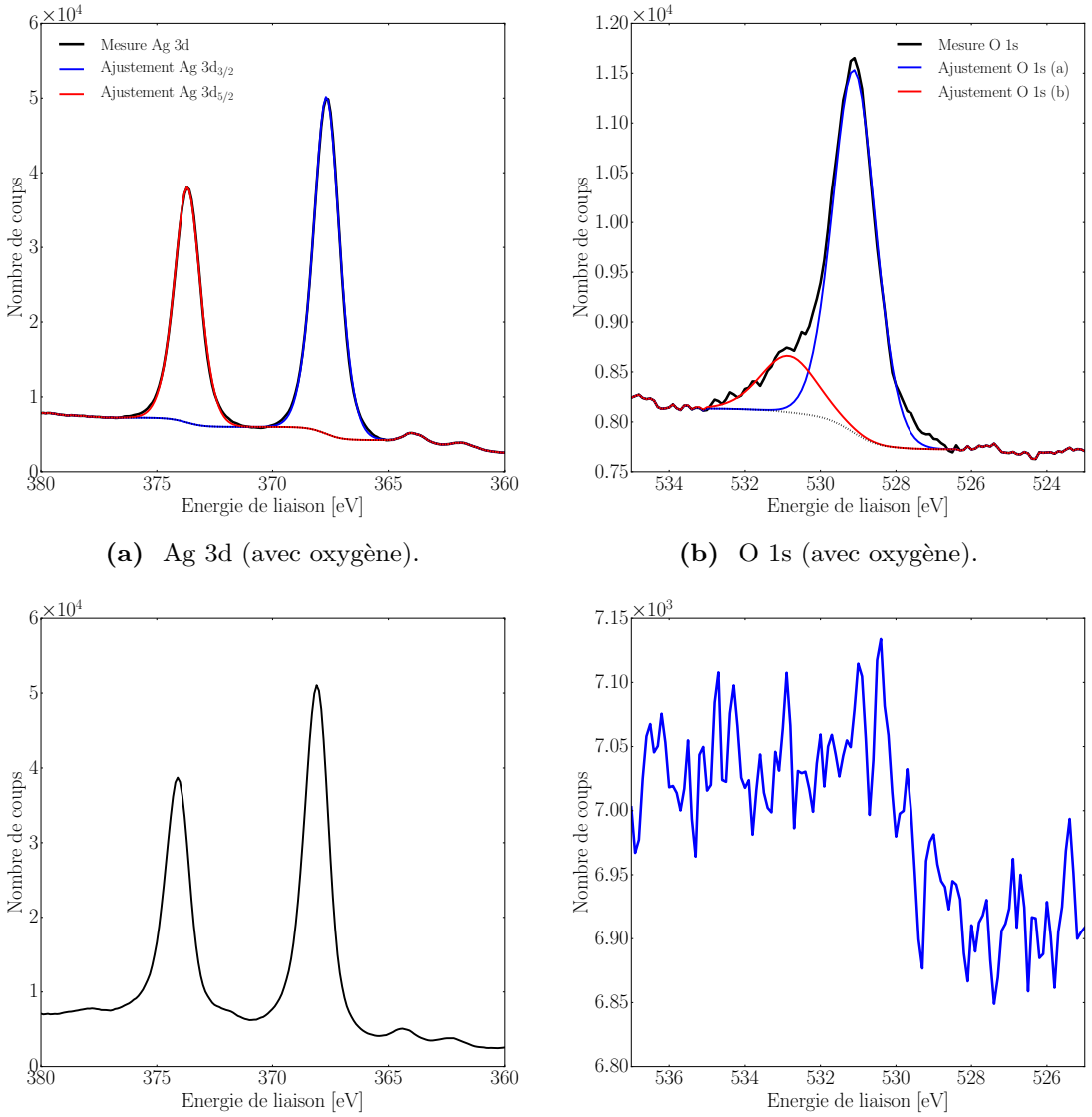
En amont des mesures *operando*, la composition d'une couche d'argent de 40 nm déposée dans ces conditions a été mesurée par XPS (figures 4.9(a) et 4.9(b)). Cette mesure montre très clairement la présence d'oxygène (figure 4.9(b)). La quantification des aires des niveaux de coeur O-1s et Ag-3d donne 2/3 d'argent métallique et à 1/3 d'oxyde d'argent, en considérant que l'intégralité de l'oxygène est sous la forme AgO. A titre de comparaison, une analyse du même type a été effectuée sur une couche d'argent de 40 nm déposée sans ajout d'oxygène (figure 4.9(c)). Elle ne montre ainsi aucune présence d'oxygène (figure 4.9(d)). Dans le premier cas, l'argent a donc réagi avec l'oxygène, donnant une couche plus complexe que dans les cas précédemment étudiés. Nous ne nous attarderons pas sur la question de la structure chimique des particules, bien qu'elle soit importante. Malgré le fait que cette composition complexe puisse remettre en cause l'interprétation du signal optique intégré, nous l'utiliserons tout de même.

La première forte différence entre les deux conditions de dépôt se situe dans le mode de croissance de l'argent. En effet, les courbes de réflectivité différentielle brutes en polarisation p mettent en évidence l'absence de pic plasmon dans l'UV (figure 4.10(a)). Cela traduit une croissance de l'argent proche du mode 2D. A partir de courbes d'intégrale normalisée et du formalisme 3D associé (malgré sa limitation ici), la coalescence se voit décalée de 0.9 nm à environ 0.2 nm en présence d'oxygène. Cette épaisseur correspond à une monocouche atomique et concorde donc avec la croissance proche du mode 2D. En terme microstructural, ceci est synonyme d'une très forte augmentation de la densité de nucléation et/ou de la formation de particules extrêmement plates en comparaison avec le cas sans oxygène. Comme évoqué, l'interprétation directe des spectres optiques doit être pondérée par la possible formation de particules d'argent partiellement oxydées. Ceci devrait réduire la quantité de métal qui contribue à la résonance plasmonique. En principe, cette diminution devrait induire un baisse de la force d'oscillateur et donc de l'intensité intégrée en réflectivité différentielle. Les courbes n'ayant pas été décalées selon l'axe des ordonnées dans ce cas (figure 4.10(b)), la baisse du signal avec l'oxygène traduit une oxydation des particules, en accord avec la photoémission.

Après coalescence, l'évolution du signal normalisé est néanmoins beaucoup plus lente en présence d'oxygène ($0.57 \cdot 10^{-3}$ nm^{-2} contre $1.34 \cdot 10^{-3}$ nm^{-2}, d'après la figure (4.10(b)). Cela signifie que la croissance latérale des grains est plus lente en présence d'oxygène. Ceci va alors dans le sens d'une très forte densité de nucléation, ne permettant qu'un faible développement latéral des grains. L'oxygène favorise ainsi une très forte densité de nucléation de grains d'argent de grand rapport d'aspect, rapprochant comme évoqué la croissance d'un mode 2D.

Des résultats concordants sont obtenus au travers des mesures de contraintes mécaniques ; un pic de compression de faible amplitude est observé (figure 4.11). Celui-ci traduit une forte compétition entre d'un côté l'adhésion des grains et les forces de Laplace et de l'autre la création de joints de grains. Ceci rejoint ainsi l'argument de la forte densité de nucléation, des particules plus plates donc couvrantes et de la coalescence plus précoce.

Le réel effet de l'oxygène lors de la croissance par pulvérisation cathodique est très complexe et peut s'expliquer de diverses façons, d'autant plus qu'au delà de l'oxygène moléculaire, des espèces activées extrêmement réactives peuvent se former dans le plasma. En plus d'inhiber la croissance des grains en s'adsorbant à leur surface (cas du Ni, d'après [95]), l'oxygène moléculaire a été présenté comme limitant la diffusion de l'argent à la surface du substrat [195]. Aussi, il a été



(a) Ag 3d (avec oxygène).

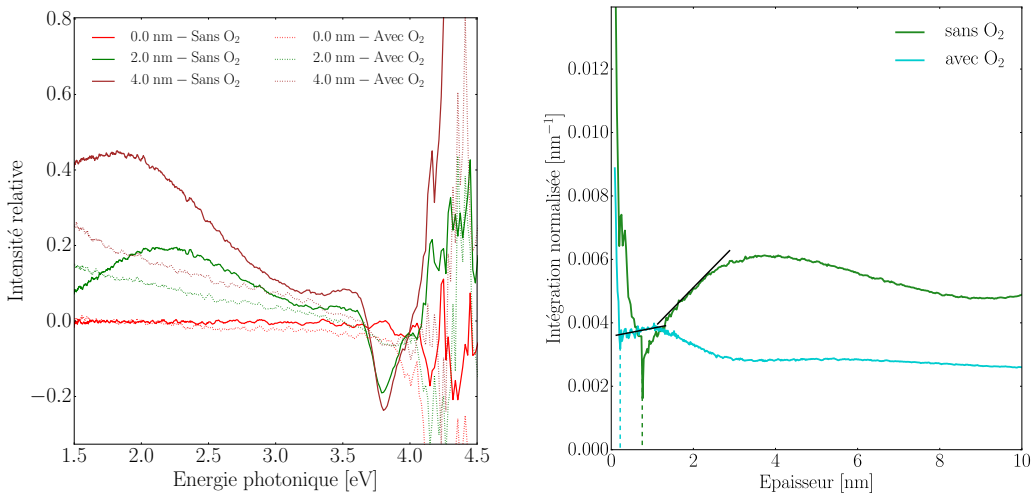
(b) O 1s (avec oxygène).

(c) Ag 3d (sans oxygène).

(d) O 1s (sans oxygène).

Fig. 4.9 Mesures XPS de couches d'argent continues de 40 nm d'épaisseur, déposées par pulvérisation cathodique magnétron avec et sans oxygène. Les figures (4.9(a),4.9(c)) représentent les pics 3d de l'argent tandis que les figures (4.9(b),4.9(d)) représentent le pic 1s de l'oxygène. Les dépôts ont été effectués à 50 W, 2.0 μbar, à une distance cible-substrat de 15 cm.

montré que son adsorption diminuait l'angle d'équilibre des joints de grains [196]. Ainsi, bien que favorisant l'auto-diffusion des adatomes d'argent sur l'argent [197], l'oxygène à la surface du substrat défavoriserait la diffusion surfacique, stabiliserait les joints de grains à faible taille de grains, mais également les grains eux-mêmes. On se retrouve donc en présence d'une très forte densité de nucléation et d'une création de joints de grains de manière anticipée. Enfin, puisque l'adsorption d'oxygène moléculaire abaisse l'angle de contact des particules d'argent sur des substrats d'oxyde, un meilleur mouillage de ce dernier est favorisé [198]. Toutes ces causes expliquent finalement les effets observés dans notre cas.



(a) **(b)**

Fig. 4.10 Mesures de réflectivité optique différentielle effectuées pendant des dépôts avec et sans oxygène à une puissance de 50 W, une pression de 2.0 μbar et une distance cible-substrat de 15 cm. La figure (4.10(a)) représente les spectres bruts en polarisation p tandis que la figure (4.10(b)) représente l'intégrale normalisée du signal en polarisation s. Les segments de couleur noire sont présents pour aider à la lecture des pentes à 2.0 nm. Les courbes d'intégrale normalisée n'ont pas été décalées ici.

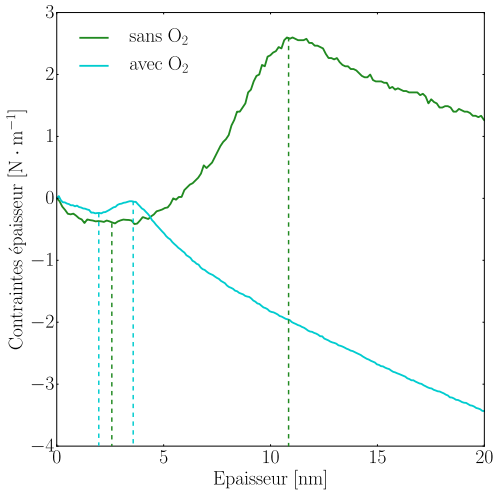


Fig. 4.11 Mesures de contraintes mécaniques effectuées pendant des dépôts avec et sans oxygène à une puissance de 50 W, une pression de 2.0 μbar et une distance cible-substrat de 15 cm.

En résumé, l'oxygène a un effet très marqué lors de la croissance de l'argent. Il favorise une forte densité d'îlots ainsi que des objets plus couvrants et donc une coalescence plus précoce. Cependant, le mécanisme exact qui sous-tend son effet reste complexe puisqu'il met très certainement en jeu l'oxygène en tant qu'adsorbat mais également en tant que réactif avec l'argent.

4.1.5 Bilan sur les étapes de nucléation-croissance-coalescence.

Cette partie de l'étude s'est focalisée sur les phases de nucléation, croissance et coalescence de l'argent à l'aide de mesures *operando* de réflectivité et de contraintes mécaniques. Plus particulièrement, l'impact de différents paramètres physiques sur ces étapes de croissance a été analysé en détail. D'abord, l'énergie cinétique des espèces déposées a été présentée comme probable origine des phénomènes de compression observés lors des premiers nanomètres de dépôt. En particulier, il a été montré que l'implantation d'atomes d'argent en était à l'origine. Egalement, cette énergie s'est avérée avoir un effet important sur la forme des particules d'argent. La vitesse de dépôt s'est également montrée importante vis-à-vis des phénomènes de coalescence mais aussi au niveau de la forme des particules. Sa diminution permettait en effet d'obtenir des particules de plus faible rapport d'aspect. La relaxation des phénomènes de compression a permis de confirmer le mécanisme d'implantation d'argent pour des dépôts à basse pression et haute énergie. Pour terminer, l'oxygène s'est avéré avoir un fort impact sur la croissance de l'argent en réagissant d'abord avec lui lors du dépôt, conduisant à une coalescence plus précoce du fait d'une plus forte nucléation et de particules de plus grand rapport d'aspect.

En résumé, la conjonction des techniques de mesures, de la réflectivité et des contraintes, a permis de proposer des hypothèses quant aux facteurs clés de la nucléation, la croissance et la coalescence des îlots d'argent.

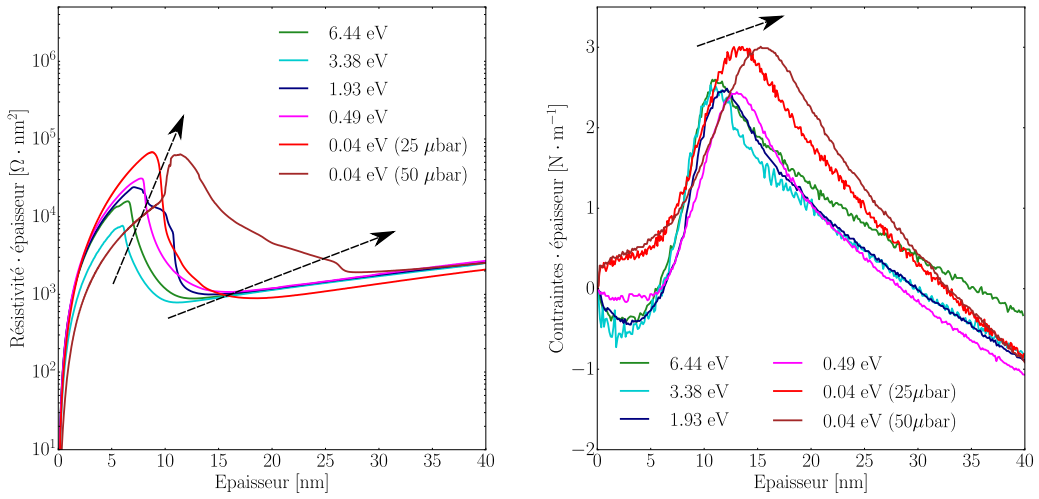
4.2 Percolation, couches continue et uniforme.

La première partie nous a permis d'en apprendre davantage concernant les phases de nucléation, de croissance et les prémices de coalescence des grains d'argent, en mettant en évidence les effets de plusieurs paramètres de dépôt. L'étude s'est ensuite logiquement portée sur les étapes suivantes : la percolation électrique, l'obtention d'une couche continue puis uniforme. Comme présenté dans le cas pratique du chapitre 3, ces travaux ont été menés à l'aide des mesures de contraintes et de résistivité. Nous avons traité ces étapes de manière analogue à la partie précédente, en considérant successivement les effets de la pression de dépôt, de la vitesse de dépôt, des dépôts séquencés et de l'oxygène, en gardant à l'esprit les conséquences des premières étapes de croissance. Aussi, des techniques *in situ* telles que l'XPS et *ex situ* telles que l'AFM, le MET et la DRX ont pu être utilisées afin d'appuyer les résultats des mesures *operando*. Ces mesures ont été faites, dans le cas de couches de 15 nm et moins, sur des dépôts couverts de titane afin de stabiliser la couche.

4.2.1 Influence de la pression de dépôt.

L'énergie cinétique des atomes d'argent explique les phénomènes observés sur les premières étapes de dépôt. Les mesures de réflectivité ont précédemment montré que la densité de nucléation maximale était identique avec l'énergie mais que cette dernière influait fortement sur le rapport d'aspect des particules. Ici et comme précédemment, la problématique a été abordée en jouant sur la pression de dépôt au travers des mesures de résistivité électrique et de contraintes mécaniques. Grâce aux mesures de résistivité (figure 4.12(a)), il est d'abord possible d'identifier les épaisseurs correspondantes au seuil de percolation ainsi qu'à la couche dite uniforme. Dans le même temps, les mesures de contraintes permettent, grâce au pic de tension, de déterminer l'épaisseur à laquelle une couche continue est obtenue (figure 4.12(b)).

Comme le résume la figure (4.13(b)), les trois étapes de croissance en question sont retardées (en terme d'épaisseur équivalente) en augmentant la pression de dépôt, donc en diminuant l'énergie cinétique des atomes. Les résultats obtenus à des pressions de dépôt de 25 μbar et 50 μbar, conduisant à des énergies cinétiques comparables de 0.04 eV, sont différents : l'augmentation de



(a) **(b)**

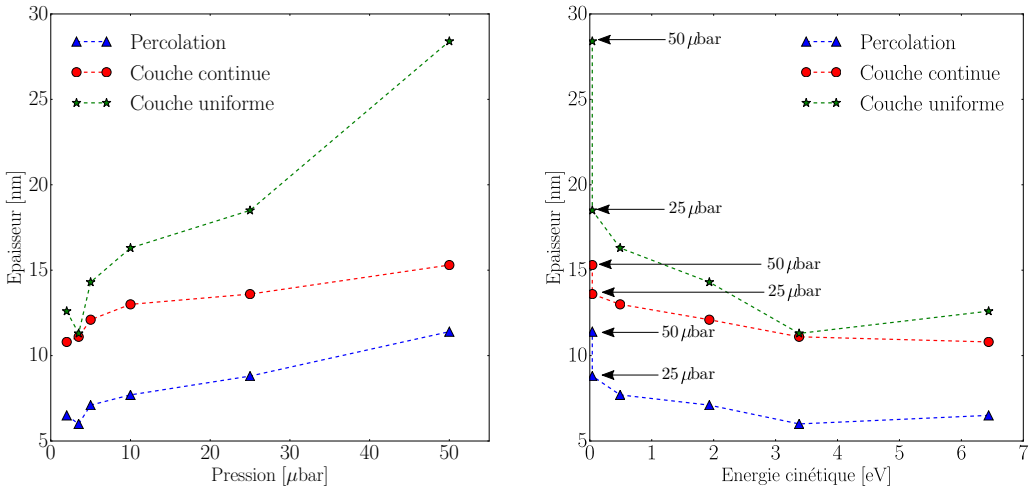
Fig. 4.12 Mesures de résistivité (4.12(a)) et de contraintes mécaniques (4.12(b)) effectuées pendant des dépôts par pulvérisation cathodique magnétron à différentes pression (à 50 W et une distance cible-substrat de 15 cm). Les tracés sont effectués selon les énergies cinétiques calculées aux pressions correspondantes.

la pression induit une nette augmentation des épaisseurs seuils dans les trois cas. Ce point peut s'expliquer par la limitation de la méthode de calcul de l'énergie cinétique moyenne. L'énergie cinétique serait en réalité plus faible à 50 μbar, ce qui va dans la tendance générale. Les mesures de résistivité montrent une augmentation globale de la résistivité des couches avec la pression pour des épaisseurs données (figure 4.12(a)). Les mesures de contraintes montrent quant à elles une augmentation de l'amplitude du pic de tension (figure 4.12(b)), qui sera discutée et mis en rapport avec la microstructure dans la suite.

Afin d'expliquer les effets mesurés *operando* en terme de microstructure, des acquisitions AFM en mode "tapping" ont été réalisées à la surface de couches d'argent à des épaisseurs intermédiaires (figure 4.14) : les grains d'argent y apparaissent en clair tandis que le substrat y apparaît de couleur foncée ; les films ont été recouverts par une couche de TiO_x de 3.0 nm (titane partiellement oxydé en surface) pour éviter les effets atmosphériques et la relaxation des couches. Il a préalablement été vérifié par AFM que la couche de titane seule ne présentait pas de rugosité susceptible de biaiser la mesure de la microstructure de la couche d'argent (figure 4.15). Sa rugosité étant de 0.149 nm (contre 0.144 nm pour un substrat de silicium de type A), son effet est est négligeable.

A 5.0 nm, *i.e.* après coalescence et avant percolation, la microscopie montre une densité d'îlots plus élevée à 10 μbar [0.49 eV] (figure 4.14(c)) qu'à 2.0 μbar [6.44 eV] (figure 4.14(a)). Le traitement de ces images de [1 μm x 1 μm] met en lumière une diminution de 13 % du nombre d'îlots à haute énergie (1540 contre 1728). Cela confirme, dans l'hypothèse d'une densité de grains identique en début de coalescence -d'après la partie précédente-, la présence d'une croissance latérale et d'une coalescence plus importantes à basse pression/haute énergie cinétique. Le changement de taux de couverture de 56 % à basse pression/haute énergie contre 53 % à haute pression/basse énergie valide cet effet. Cette valeur doit être cependant maniée avec précaution, puisque des effets de pointe peuvent être présents lors des mesures AFM d'objets de cette taille.

A plus forte épaisseur (8.0 nm), une géométrie spinodale se dessine dans les deux cas (figures 4.14(d) et 4.14(b)). Mais à basse pression/haute énergie, le réseau est bien plus ramifié et continu



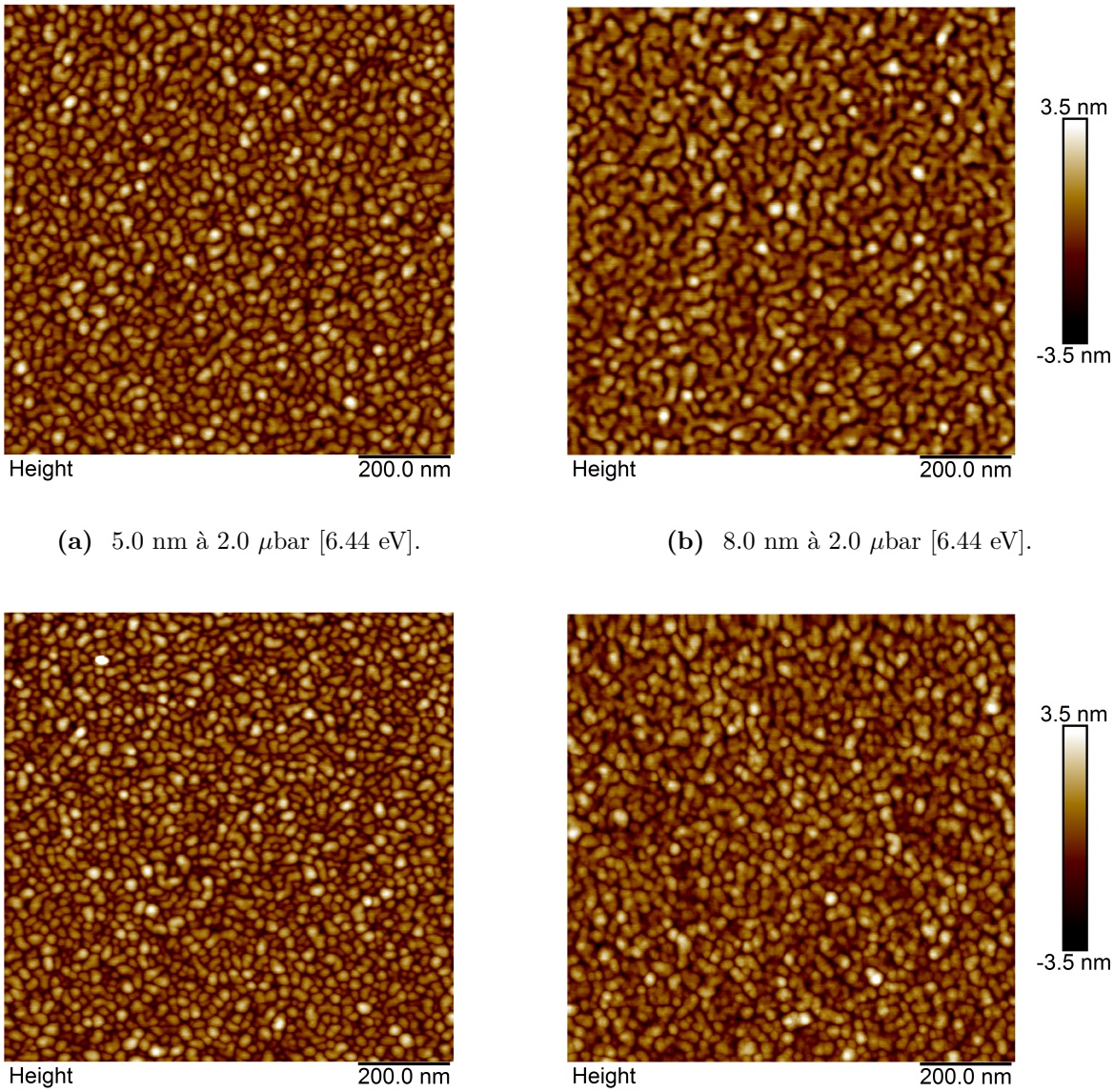
(a) **(b)**

Fig. 4.13 Evolutions des épaisseurs correspondant à la percolation, à la couche continue et à la couche uniforme en fonction de (4.13(a)) la pression de dépôt et de (4.13(b)) l'énergie cinétique moyenne calculée. Ces graphes s'appuient sur les données des figures (4.12(a)) et (4.12(b)). Les dépôts ont été effectués à 50 W et à une distance cible-substrat de 15 cm.

qu'à haute pression/basse énergie, de manière concordante avec le taux de couverture calculé à 5.0 nm. Les valeurs de rugosité R_Q extraites des clichés sont de 0.92 nm à 2.0 μbar [6.44 eV] contre 1.00 nm à 10 μbar [0.49 eV]. Ces résultats vont dans le sens des hypothèses proposées précédemment : une forte énergie cinétique permet d'amplifier la croissance latérale des grains. En confrontant ces résultats microstructuraux au modèle de contraintes de Nix et Clemens [83], ceux-ci confirment les tendances obtenues en terme d'amplitude des pics de tensions (figure 4.12(b)). En effet, l'amplitude de ces pics augmente à mesure que l'énergie cinétique et la taille latérale des grains diminuent, de manière cohérente avec le modèle.

Dans le but de valider ces observations et pour sonder la couche dans toute son épaisseur, ces résultats ont été complétés par des images MET pour des couches de 8.0 nm d'épaisseur (figure 4.16). Alors que les géométries spinodales sont toujours présentes, les sillons inter-réseau sont en revanche moins larges à 2.0 μbar [6.44 eV] (figure 4.16(a)) qu'à 10 μbar [0.49 eV] (figure 4.16(b)). En binarisant ces images, le taux de couverture calculé passe de 80 % à 71 % en diminuant l'énergie cinétique, de manière cohérente avec les mesures AFM et écartant le problème d'effet de pointe. A épaisseur équivalente et donc à quantité de matière équivalente, cela signifie que le "rapport d'aspect" du réseau est plus faible à basse énergie. La quantité de matière -ou l'épaisseur équivalente- nécessaire pour atteindre les stades de dépôt post-coalescence est donc nécessairement plus grande à haute pression/basse énergie (figure 4.17), comme le montrent les mesures *operando*. En résumé, la percolation est retardée par la plus lente ramification du réseau. Puis, le réseau étant moins couvrant, la couche devient continue plus tardivement. L'apport de matière nécessaire pour obtenir des joints de grains de la hauteur des grains est alors plus important, retardant l'obtention d'une couche uniforme.

Faisons alors le lien avec les résultats des mesures *operando*. Puisque une plus grande énergie cinétique permet un meilleur mouillage des grains, il est donc logique de voir une percolation apparaître plus précocément à basse pression/haute énergie. Ces effets étant par hypothèse maintenus tout au long de la croissance, la couche continue et la couche sont également plus précoces. Pour expliquer physiquement ces effets d'un point de vue cinétique, une des hypothèses retenues dans la partie (4.1.1) était que la diffusion induite était exacerbée à haute énergie. La nucléation



(a) 5.0 nm à 2.0 μbar [6.44 eV].

(b) 8.0 nm à 2.0 μbar [6.44 eV].

(c) 5.0 nm à 10 μbar [0.49 eV].

(d) 8.0 nm à 10 μbar [0.49 eV].

Fig. 4.14 Images AFM en hauteur de la surface de couches d'argent déposées à différentes épaisseurs dans des conditions de pressions différentes. Les énergies indiquées sont calculées aux pressions correspondantes. Ces couches sont recouvertes de 3.0 nm de TiO_x. L'échelle est commune à toutes les images.

étant continue au niveau des zones non couvertes du substrat, les *nuclei* naissant sont alors perpétuellement détruits. Ils servent ainsi de réservoir à la croissance latérale des grains déjà présents. La couche est donc plus couvrante à basse pression, ce qui explique les différences de résistivité observées. Egalement, le meilleur mouillage des grains à basse pression/haute énergie réduit la densité de joints de grains et, en conséquence, l'amplitude du pic de tension associée à la création de ces joints de grains, comme le proposent Nix et Clemens [83].

L'écart grandissant entre couche continue et couche uniforme s'explique alors par l'augmentation du volume à combler entre les grains. Pour évaluer cet écart selon le rapport d'aspect des

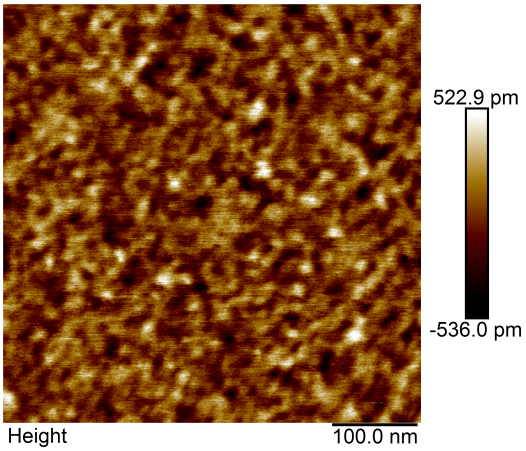
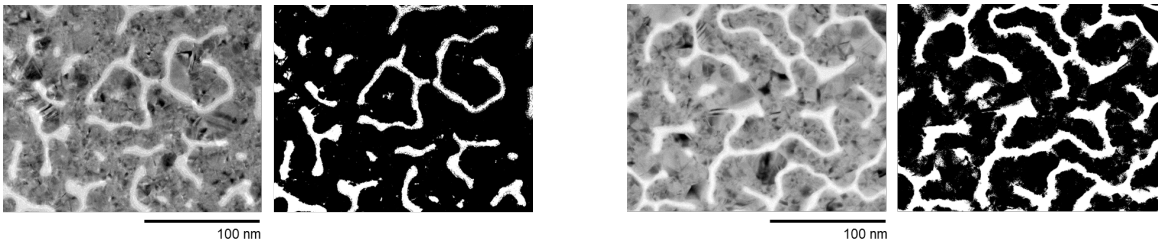


Fig. 4.15 Images AFM en hauteur de la couche de TiO_x de 3.0 nm permettant d'encapsuler la couche d'argent.



(a) à 2.0 μbar [6.44 eV]. **(b)** à 10 μbar [0.49 eV].

Fig. 4.16 Images MET en champ clair effectuées sur des couches d'argent de 8.0 nm d'épaisseur recouvertes de 3.0 nm de TiO_x, à des prssion de (4.16(a)) 2.0 μbar [6.44 eV] et (4.16(b)) 10 μbar [0.49 eV]. Les dépôts d'argent ont été effectués à 50 W et une distance cible-substrat de 15 cm

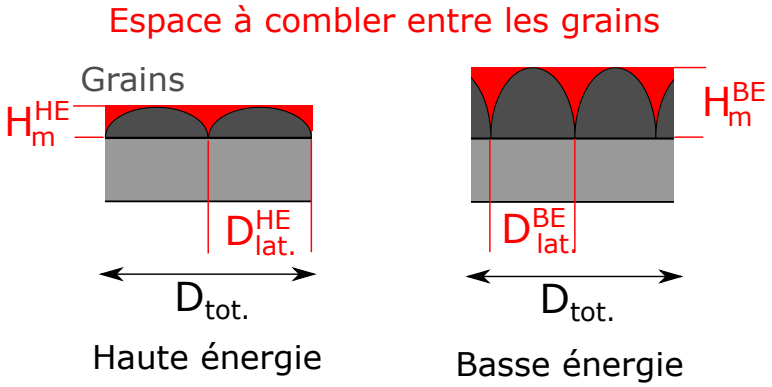


Fig. 4.17 Différences de formes de grains entre dépôts à basse et haute énergies cinétiques. Les espaces à combler entre grains entre couches continue et uniforme sont ainsi représentés en rouge.

particules, on considère de manière très simplifiée un modèle 2D d'îlot en forme de demi-disque de hauteur H_m et taille latérale $D_{lat.}$, couvrant totalement la surface du substrat (figure 4.17). Il est alors possible d'évaluer l'espace à combler entre deux grains afin d'atteindre schématiquement une couche uniforme. Dans la géométrie donnée, cet espace s'exprime : $D_{lat.}H_m(1-\pi/4)$. La densité de particule sur une distance $D_{tot.}$ s'exprime $D_{tot.}/D_{lat.}$. Ainsi, l'espace inter-grain à combler

sur cette longueur $D_{tot.}$ est : $D_{tot.}H_m(1-\pi/4)$. Il est indépendant de la taille des particules. Cependant, plus H_m est faible, plus ce volume est faible et moins l'écart en épaisseur entre couche continue et couche uniforme est élevé. En conséquence, une plus grande énergie cinétique réduisant H_m est cohérente avec le plus faible écart d'épaisseur entre couche continue et couche uniforme.

Remarque. Malgré les résultats obtenus par mesures microstructurales et *operando*, les mesures de diffraction sur des couches de 40 nm n'ont pas présenté de variations significatives entre les différentes pressions -énergies cinétiques- de dépôts. Elle ne sont ainsi pas discutées. La taille latérale de grains était toutefois de 25 nm.

L'énergie cinétique des atomes d'argent incidents a un fort effet sur les étapes post-coalescence. Une forte énergie cinétique peut, entre autres, induire une repulvérisation des *nuclei* secondaires. Ceci induit une diffusion plus importante des adatomes dans le plan du substrat et la croissance latérale des grains. Pour une épaisseur donnée, les grains ont ainsi un rapport d'aspect plus grand qu'à basse énergie (figure 4.18). Toutes les étapes post-coalescence sont ainsi décalées vers les plus basses épaisseurs à haute énergie. L'écart entre couches continue et uniforme diminue aussi à haute énergie du fait du plus grand rapport d'aspect. Il est possible que ces effets soient renforcés par une distribution d'angles d'incidence plus large à haute pression. Cela favoriserait les effets de masquage et la croissance hors plan.

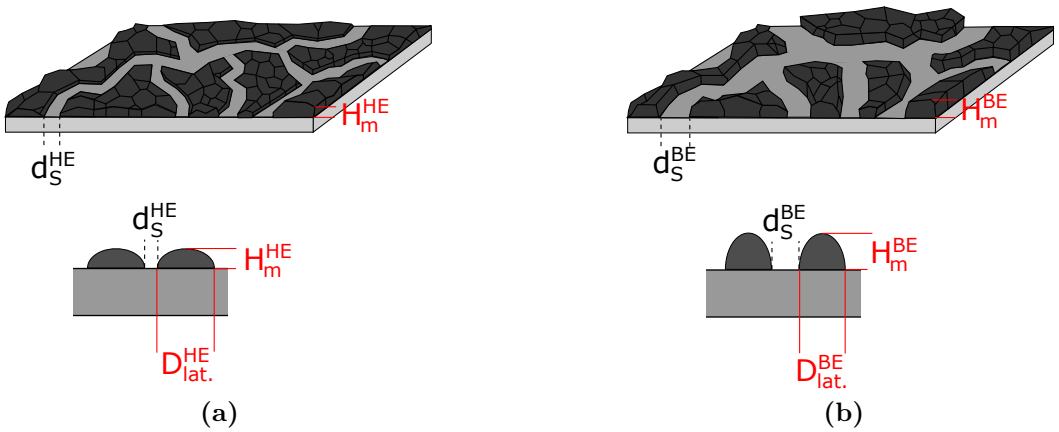


Fig. 4.18 Schéma de la microstructure d'une couche d'argent sur oxyde de silicium obtenue à des épaisseurs proches du seuil de percolation, à (4.18(a)) haute -HE- et (4.18(b)) basse énergie -BE-. $H_m^{HE} < H_m^{BE}$; $D_{lat.}^{HE} > D_{lat.}^{BE}$; $d_s^{HE} < d_s^{BE}$; H_m est la hauteur des grains, $D_{lat.}$ leur taille latérale, et d_s la largeur des sillons.

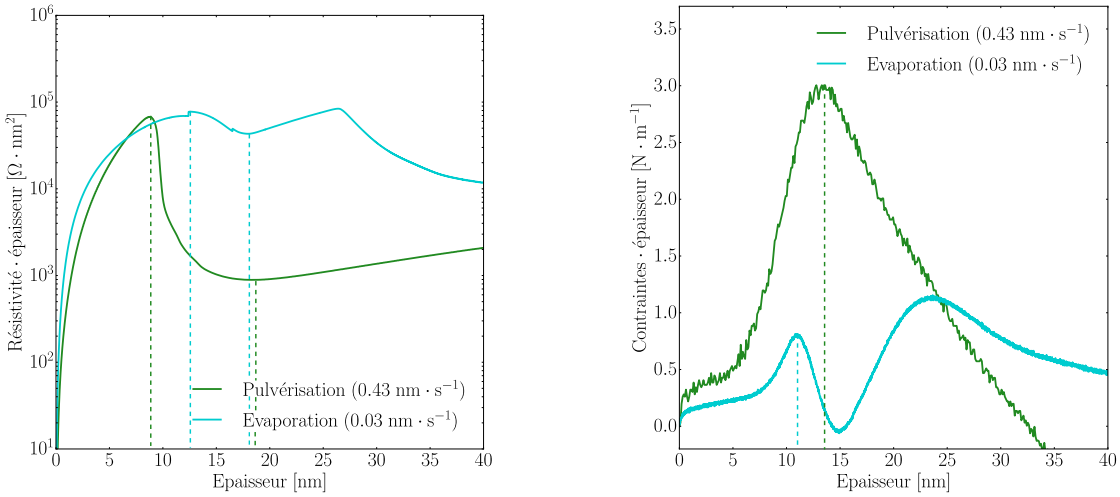
4.2.2 Influence de la vitesse de dépôt.

Dans la partie (4.1), nous avons montré que la vitesse de dépôt avait un effet sur la phase de nucléation-croissance-coalescence lorsqu'elle était fortement modifiée. Les étapes de dépôt post-coalescence ont également été abordées, toujours dans la perspective d'évaluer les effets de ce paramètre grâce aux dépôts par évaporation et par pulvérisation cathodique magnétron. Ces travaux se sont donc appuyés, pour les mêmes raisons, sur des conditions expérimentales identiques que dans la partie (4.1).

4.2.2.1 Effet de la diminition de la vitesse de dépôt par évaporation.

Un dépôt par évaporation a été comparé à un dépôt par pulvérisation dans des conditions énergétiques similaires, *i.e.* pour une pression de 25 μbar correspondant théoriquement à énergie cinétique d'environ 0.04 eV. Dans la première partie, il été mis en évidence que l'évaporation avait un effet sur coalescence et le rapport d'aspect des particules. Il n'a cependant pas été possible de trancher quant l'origine de cet effet : la vitesse de dépôt ou la méthode elle-même. On tentera d'y répondre ici. Pour rappel, la vitesse dépôt par évaporation ($0.03\ \mathrm{nm \cdot s^{-1}}$) est environ 18 fois moins élevée que par pulvérisation ($0.43\ \mathrm{nm \cdot s^{-1}}$).

Remarque. Il est important de souligner que ces courbes présentent des variations particulières dans le cas du faible flux (par évaporation). Après l'obtention d'une couche continue, le produit résistivité·épaisseur augmente en effet à nouveau. Ce phénomène sera discuté par la suite. Pour ce qui est du seuil de percolation, de la couche continue et de la couche uniforme, ils sont mesurés sur la première partie de leurs courbes respectives (*cf.* traits pointillés sur les figures 4.19(a) et 4.19(b)).



(a) **(b)**

Fig. 4.19 Mesures (4.19(a)) du produit résistivité·épaisseur et (4.19(b)) des contraintes mécaniques pendant des dépôts d'argent par évaporation et par pulvérisation à 50 W et 25 μbar. Ces dépôts ont été effectués à une distance de 15 cm entre la cible et le substrat. La vitesse de dépôt par évaporation est de $0.03\ \mathrm{nm \cdot s^{-1}}$ tandis qu'elle est de $0.43\ \mathrm{nm \cdot s^{-1}}$ par pulvérisation.

Les mesures de résistivité (figure 4.19(a)) mettent en évidence un fort effet de la vitesse de dépôt qui se traduit par retard à la percolation à $0.03\ \mathrm{nm \cdot s^{-1}}$ (en évaporation). Au contraire, les mesures de contraintes montrent que la couche continue est obtenue bien plus précocement à $0.03\ \mathrm{nm \cdot s^{-1}}$, *i.e.* très rapidement après la percolation (figure 4.19(b)). Les mesures de résistivité confirment cette tendance, puisque que la couche uniforme est aussi obtenue plus précocément $0.03\ \mathrm{nm \cdot s^{-1}}$. Malgré une percolation plus tardive, la diminution de la vitesse de dépôt par évaporation permet d'obtenir des couches continues et uniformes à plus faibles épaisseurs qu'en pulvérisation (figure 4.20).

Afin d'expliquer les observations *operando*, les couches obtenues par évaporation ont été imagées par AFM à différentes épaisseurs de dépôt (7.4 nm, 11.0 nm, 23.6 nm, voir figure 4.22). Les grains d'argent sont de forme plus circulaire tandis que leur densité semble plus élevée qu'en pulvérisation

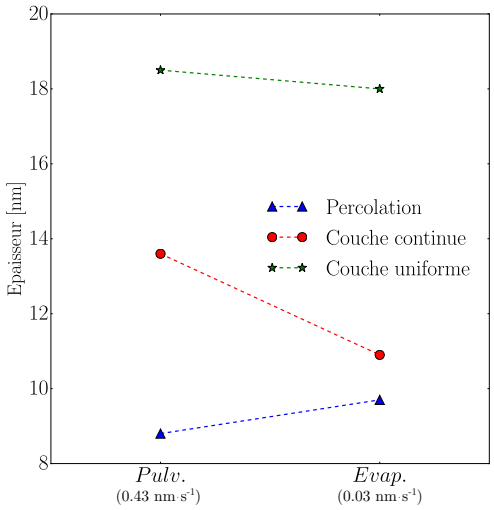


Fig. 4.20 Evolutions des épaisseurs correspondant à la percolation, à la couche continue et à la couche uniforme en fonction de la vitesse de dépôt obtenue par évaporation [0.03 nm · s^{-1}] et pulvérisation [0.43 nm · s^{-1}].

à 10 μbar[5] (figure 4.22 *vs* figure 4.14). A une épaisseur proche du seuil de percolation (7.4 nm, figure 4.22(a)), la couche est formée de grains d'argent isolés et de forme circulaire. En pulvérisation, ces grains forment au contraire un réseau spinodal pour des épaisseurs équivalentes. Les mesures de contraintes (figure 4.19(b)) sont en revanche contradictoires avec les modèles de Nix et Clemens [83]. Ceux-ci prévoient des pics de tension de plus grandes amplitudes dans le cas de tailles latérales de grains plus faibles, du fait de la forte création de joints de grains. Il se peut néanmoins que la microstructure sous forme de grains isolés agisse dans le sens des observations, en retardant fortement le contact entre îlots, la création des joints de grains qui en découle et les phénomènes de tension sous-jacents. Dès lors qu'ils prennent place, ceux-ci sont donc quasi immédiatement compensés par la diffusion des adatomes dans les joints de grains, puisque la couche est quasi-continue.

Cette morphologie radicalement différente sous forme de grains isolés explique le retard à la percolation en évaporation par rapport à la pulvérisation. Au lieu de se ramifier et rapidement former un chemin percolant, les grains obtenus par évaporation restent isolés tardivement. Cette microstructure est schématisée dans la figure (4.21). Une fois la couche percolée, les grains couvrent une très grande partie du substrat. La couche continue est donc obtenue rapidement, ce qui explique le faible écart avec le seuil de percolation. En résumé, les différences sont dues au plus faible rapport d'aspect ainsi qu'à la répartition des particules obtenues dans le cas de l'évaporation. Il est une nouvelle fois impossible de trancher quant à son origine : l'état de surface du substrat ou le faible flux.

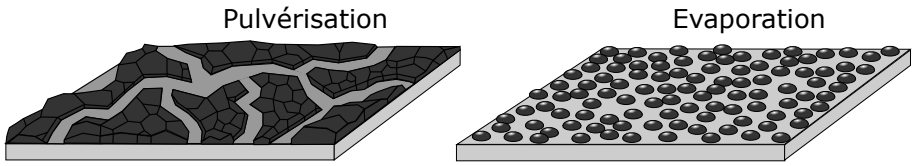
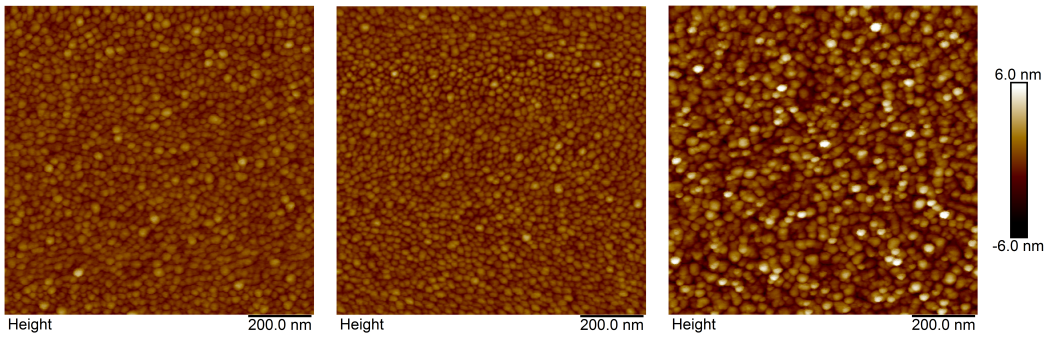


Fig. 4.21 Schéma des microstructures de couches d'argent sur oxyde de silicium, autour d'une épaisseur de 8.0 nm, obtenues par pulvérisation [0.43 nm · s^{-1}] et par évaporation [0.03 nm · s^{-1}].

5. Pour des raisons pratiques d'échantillon, la comparaison a été faite ici avec le dépôt à 10μbar.



(a) 7.4 nm par évaporation, à 0.03 nm · s^{-1}. **(b)** 11.0 nm par évaporation, à 0.03 nm · s^{-1}. **(c)** 23.6 nm par évaporation, à 0.03 nm · s^{-1}.

Fig. 4.22 Images AFM en hauteur de la surface de couches d'argent déposées par évaporation à différentes épaisseurs. L'échelle est commune à toutes les images.

A partir d'une géométrie simplifiée identique à celle utilisée dans la partie (4.2.1), il est une nouvelle fois possible de justifier l'écart plus important entre couches continue et uniforme par évaporation, à travers l'espace à combler entre les grains. En effet, le rapport d'aspect des particules est bien plus faible dans le cas de l'évaporation, si bien que $H_m^{evap.} > H_m^{pulv.}$. Or, puisque l'espace à combler sur une longueur $D_{tot.}$ s'exprime encore par $D_{tot.}H_m(1-\pi/4)$, celui-ci est plus important en évaporation. Cela justifie le plus grand apport de matière nécessaire entre les couches continue et uniforme par évaporation (figure 4.23) et la différence entre évaporation et pulvérisation (figure 4.20).

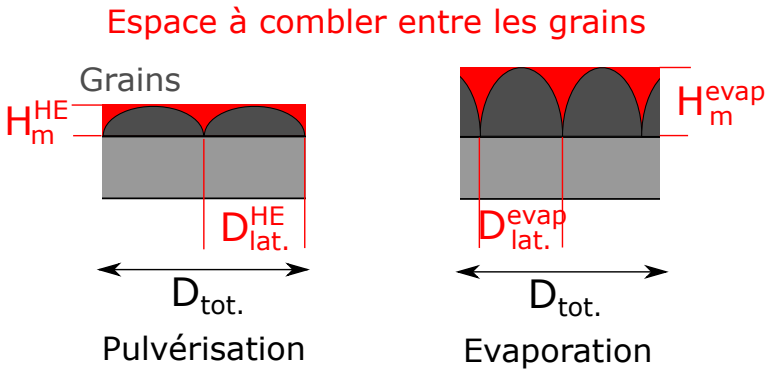
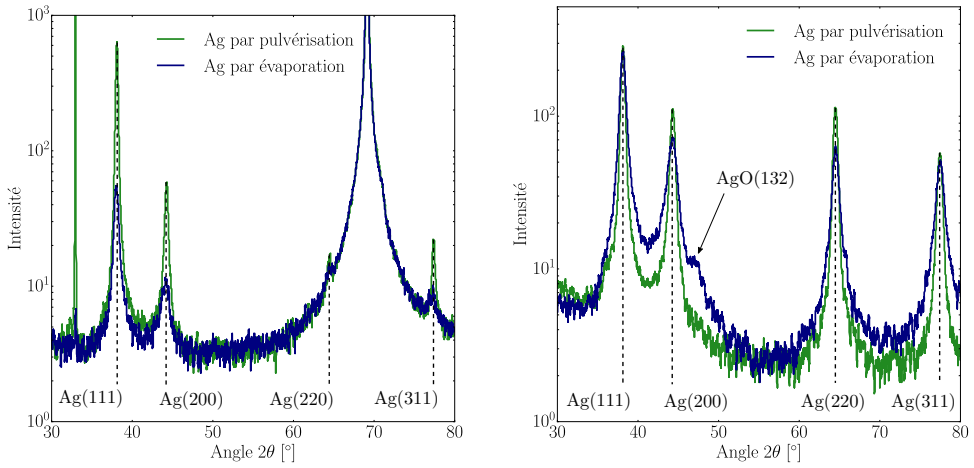


Fig. 4.23 Différences de formes de grains d'argent entre pulvérisation et évaporation. Les espaces à combler entre couches continue et uniforme sont ainsi représentés en rouge.

Pour expliquer les anomalies de mesures observées après la formation de la couche continue, des études microstructurales complémentaires ont été réalisées à plus grandes épaisseurs. Entre 11.0 nm (figure 4.22(b)) et 23.6 nm (figure 4.22(c)), on constate la nucléation de nouvelles particules d'argent au-dessus des particules déjà présentes. Cette nouvelle nucléation explique ainsi les variations de contraintes mécaniques entre 11.0 nm et 23.6 nm jusqu'au second pic de tension. En effet, des contraintes en tension se développent par création de joints de grains. Ce constat est également en accord avec les variations de résistivité observées (figure 4.19(a)). Après une première chute de résistivité témoin du seuil de percolation de la première couche de grains, un second seuil de percolation intervient à 27.0 nm du fait de la percolation de cette seconde couche de grains.

Ces études microstructurales ont prouvé que les mécanismes de croissance sont très différents selon ces deux modes de dépôt. Particulièrement, le rapport d'aspect des particules est bien plus

faible dans le cas des dépôts par évaporation. Egalement, la densité d'îlots semble plus élevée par évaporation lors de ces phases post-coalescence. Cela laisse supposer que la densité de nucléation en début de coalescence est bel et bien plus élevée qu'en pulvérisation, au contraire de ce que laissent penser les mesure optiques et la théorique cinétique de nucléation dans la partie (4.1.2.1). Cette densité de nucléation, mais également la plus faible croissance latérale des grains, jouent un rôle important sur la nature du réseau de particules et sur les étapes de percolation, couches continue et uniforme.



(a) En configuration θ-2θ. **(b)** En incidence rasante non coplanaire.

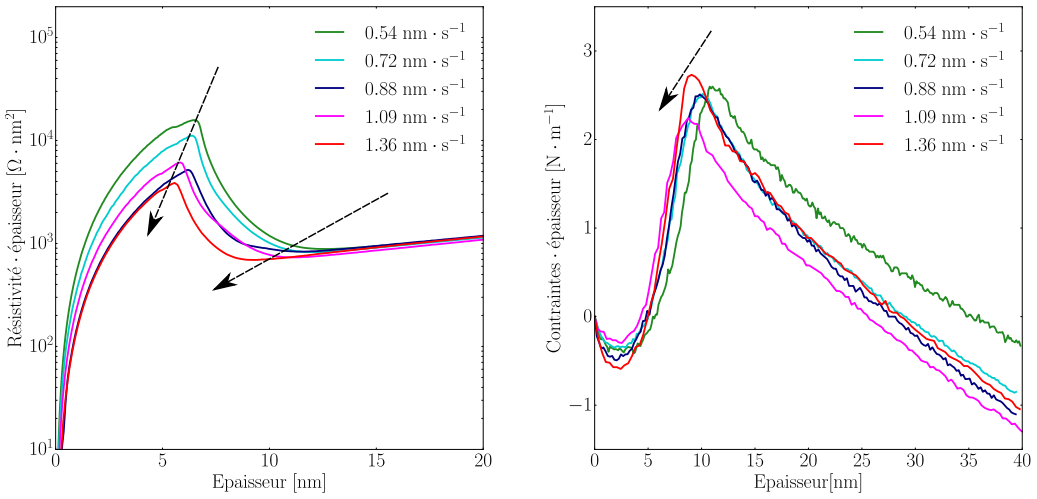
Fig. 4.24 Mesures par DRX en configurations (4.24(a)) θ-2θ et (4.24(b)) en incidence rasante non coplanaire de la cristallinité de couches d'argent épaisses de 40.0 nm, déposées par évaporation et par pulvérisation. Le dépôt par pulvérisation a été obtenu à 50 W, 25 μbar et à une distance cible-substrat de 15 cm.

Afin de vérifier la cristallinité des couches et la taille de grains associée, des mesures DRX ont été effectuées sur des couches d'argent obtenues dans différentes conditions : par évaporation à 0.03 $\mathrm{nm \cdot s^{-1}}$ et par pulvérisation à 0.43 $\mathrm{nm \cdot s^{-1}}$. Les figures (4.24(a)) et (4.24(b)) présentent les résultats en configuration θ-2θ et en incidence rasante non coplanaire. Dans le cas du dépôt par évaporation, l'analyse confirme la cristallinité dans et hors du plan. Toutefois, la cristallinité est meilleure dans la direction de croissance pour le dépôt par pulvérisation. En plus de cela, la déconvolution du pic (111) de l'argent en incidence rasante non coplanaire et l'équation de Scherrer (voir chapitre 2) permettent de calculer une taille latérale de grains moyenne de 26 nm dans le cas de la couche déposée par pulvérisation contre 14 nm dans le cas de l'évaporation. Cela confirme ainsi l'ensemble des observations faites par mesures *operando*. La mesure de diffraction souligne également l'effet de l'adsorption d'oxygène, puisque celui-ci est présent dans la couche à travers l'oxyde d'argent. Si l'oxygène résiduel joue évidemment un rôle, il est possible que la cellule soit responsable de cette pollution. Nous avons pas statué sur cette question. Ce constat est en tout cas confirmé par des mesures par photoémission de la composition. On peut donc définitivement considérer que l'oxygène joue un rôle dans la modification de ces mécanismes, très certainement du fait que la faible vitesse de dépôt lui laisse du temps pour s'adsorber.

La forte diminution du flux d'atomes induit un changement de forme d'îlots, en augmentant fortement leur rapport d'aspect. Ceci serait possible en raison de la compétition entre croissance latérale des objets et cinétique de retour à la forme d'équilibre d'un îlot après la coalescence de deux grains. Cette compétition aurait un fort effet sur les étapes de croissance post-coalescence, en particulier un rapprochement des étapes de percolation et de couche continue. Pour expliquer la différence notable de morphologie entre évaporation et pulvérisation à énergie identique, il a été proposé que le procédé de pulvérisation pouvait permettre de décarboner la surface en début de dépôt a été mis en avant, favorisant ainsi une plus faible densité de nucléation et une meilleur diffusion de surface. Il est fort probable que l'oxygène joue un rôle du fait de la faible vitesse de dépôt, laissant à ce dernier la possibilité de s'adsorber.

4.2.2.2 Effet de l'augmentation de la vitesse de dépôt par pulvérisation.

L'effet de l'augmentation de la vitesse de dépôt par pulvérisation a été exploré à nouveau au travers des mesures de résistivité et de contraintes mécaniques. De la même manière que pour le début de croissance, les vitesses de croissance balayées vont de 0.54 $\mathrm{nm \cdot s^{-1}}$ à 1.36 $\mathrm{nm \cdot s^{-1}}$, à 2.0 μbar et 15 cm.



(a) **(b)**

Fig. 4.25 Mesures (4.25(a)) du produit résistivité·épaisseur et (4.25(b)) du produit contraintes·épaisseur lors de dépôts d'argent par pulvérisation à différentes vitesses de dépôt. Ces couches ont été déposées à des puissances différentes, à une pression de 2.0 μbar et une distance cible-substrat de 15 cm.

Les mesures électriques (figure 4.25(a)) mettent en évidence un décalage du seuil de percolation et de la formation d'une couche uniforme vers les plus faibles épaisseurs, par augmentation de la vitesse de dépôt. L'amplitude des courbes de résistivité baisse également à mesure que la vitesse de dépôt augmente. Les mesures mécaniques vont dans le même sens concernant la formation de la couche continue (figure 4.25(b)). Elles montrent une diminution globale de l'amplitude des pics de tension avec la vitesse de dépôt. L'augmentation de la vitesse de dépôt décale ainsi toutes les étapes post-coalescence vers de plus faibles épaisseurs (figure 4.26).

On peut donc penser, selon les tendances précédentes, que la vitesse de dépôt améliore le mouillage des particules d'argent. Ce meilleur mouillage de la couche d'argent favoriserait en effet

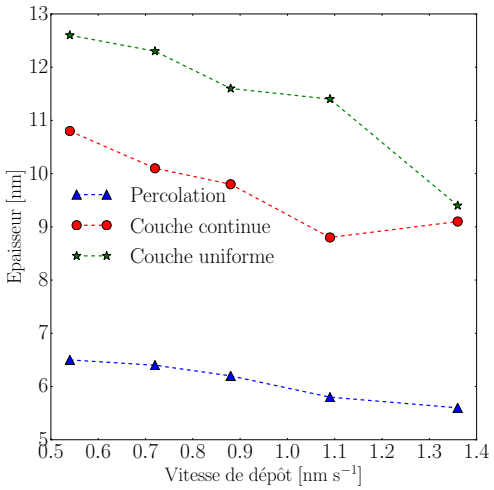


Fig. 4.26 Evolutions des épaisseurs correspondant à la percolation, à la couche continue et à la couche uniforme en fonction de la vitesse de dépôt. Ces couches ont été déposées à différentes puissances, à une pression de 2.0 μbar et une distance cible-substrat de 15 cm.

les tendances observées. Il faut cependant garder à l'esprit que l'augmentation de la puissance de dépôt a deux effets : non seulement augmenter la vitesse de dépôt mais aussi augmenter l'énergie cinétique des particules déposées. Or, les études précédentes (parties 4.2.1 et 4.2.2.1) ont montré que l'énergie cinétique et la vitesse de dépôt -bien que non décorrélée de la méthode de dépôt elle-même- avaient des effets similaires. Leur augmentation favorisait le mouillage et la croissance latérale des particules. Il est donc très probable que ces dernières mesures *operando* traduisent encore une fois un meilleur mouillage des particules à haute vitesse. Néanmoins, il ne sera pas possible de décorréler cet effet de celui de l'énergie cinétique, problème qui s'était déjà posé lors de l'étude des étapes pré-coalescence. Cette étude permet par contre de valider le fait qu'il est possible d'anticiper les étapes de croissance à l'aide de la puissance de dépôt. La baisse de résistivité lorsque la vitesse de dépôt augmente (figure 4.25(a)) s'explique d'ailleurs par le meilleur taux de couverture à une épaisseur donnée. Egalement, la baisse de l'amplitude du pic de tension s'explique par la plus faible densité de joints de grains, tout comme le suggère le modèle de Nix et Clemens [83].

Remarque. Les mesures de diffraction sur des couches de 40 nm n'ont pas présenté de variations significatives entre les différentes puissances de dépôt. Le taille latérale moyenne des grains était de 25 nm. Elle ne sont ainsi pas discutées.

L'augmentation de la vitesse de dépôt grâce à la puissance de dépôt n'est pas décorrélable de l'effet énergétique associé. Néanmoins, l'augmentation de puissance favorise la croissance latérale des grains d'argent et l'apparition plus précoce des étapes de percolation et de formation des couches continue et uniformes.

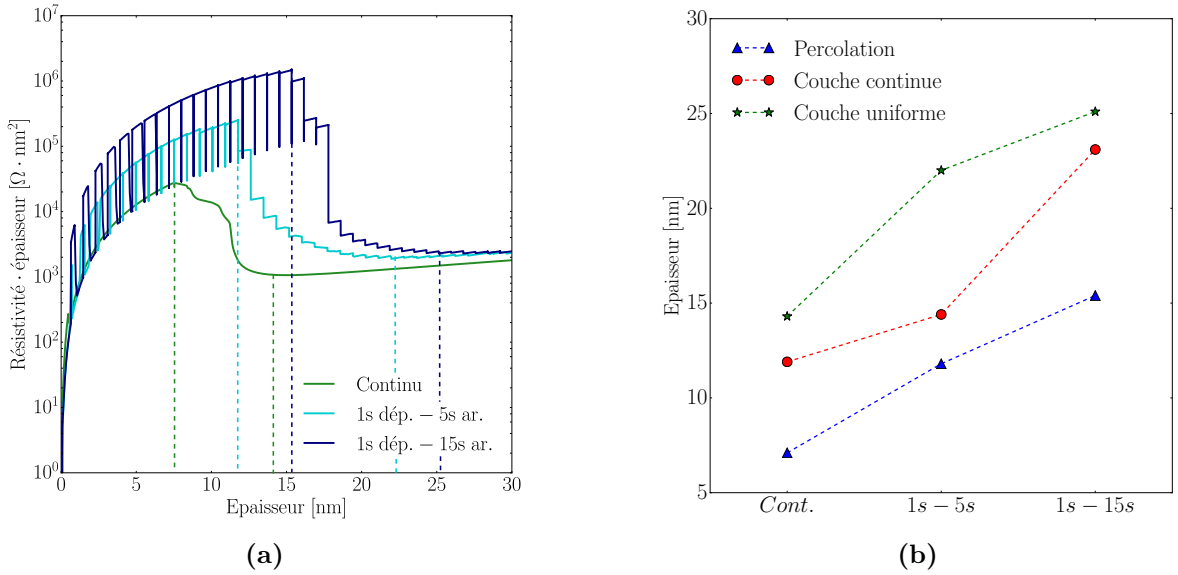
4.2.3 Influence de la mobilité des adatomes.

Les dépôts séquentiels ont précédemment montré lors de la phase de nucléation-croissance-coalescence que la diffusion de l'argent, pendant les phases d'arrêts des dépôts, permettait un retour à l'équilibre de la forme des particules, soit en d'autres termes un démouillage. Ceci se traduit par un changement de rapport d'aspect des particules vers des particules 3D, qui retarde ainsi la coalescence. Ici, nous avons poursuivi l'étude afin d'évaluer cet effet sur les étapes post-coalescence.

Remarque. Les sauts observés dans le cas des mesures de résistivité (figure 4.27(a)) sont dus

à l'ouverture et à la fermeture de l'obturateur. Ils sont liés à des perturbations électroniques de la part du plasma mais ne changent en aucun cas le seuil de percolation.

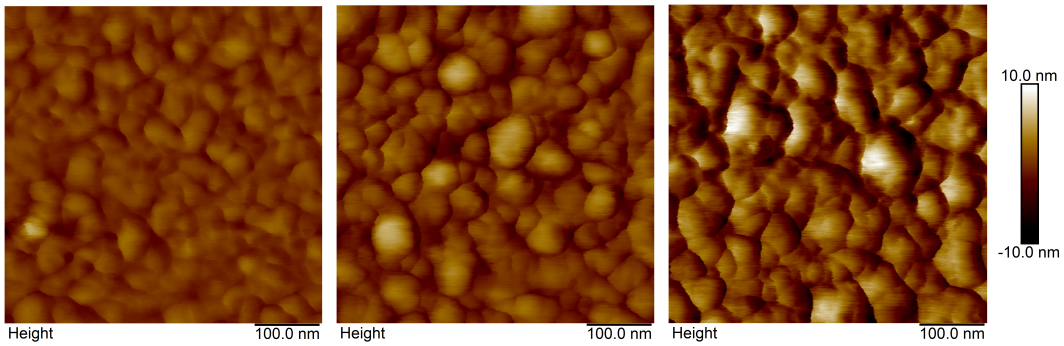
Les mesures de résistivité (figure 4.27(a)) et de contraintes mécaniques (figure 4.7(b)) mettent en lumière un fort retard des étapes de percolation, de couches continue et uniforme lors de dépôts séquentiels, par rapport à un dépôt continu. Tout comme pour les premières étapes de dépôt, il est raisonnable de supposer que les phases d'arrêt permettent la diffusion d'adatomes et favorisent la diminution du rapport d'aspect des particules. Cet effet est ainsi analogue à celui observé par augmentation de la pression et associé à l'énergie cinétique. Les grains mettent plus de temps pour se toucher et couvrir le substrat, expliquant ainsi le retard de toutes les étapes post-coalescence avec la durée d'arrêt (figure 4.27(b)). Logiquement, plus le temps de relaxation est long, plus le démouillage est important et plus le rapport d'aspect des grains diminue. L'écart entre la couche continue et la couche uniforme augmente, puisque le volume à combler entre les grains est d'autant plus grand.



(a) **(b)**

Fig. 4.27 (4.27(a)) Mesures du produit résistivité·épaisseur lors de dépôts séquentiels et continu d'argent ; (4.27(b)) évolutions des épaisseurs correspondant à la percolation, à la couche continue et à la couche uniforme en fonction des voies de dépôts. Ces dépôts ont été effectués à 50 W, 5.0 μbar et à une distance cible-substrat de 15 cm.

Afin d'étayer ces observations, la microstructure de ces couches a été appréhendée par AFM après encapsulation par une surcouche de titane, dans le cas de couches de 40.0 nm d'épaisseur. Il était question de ce type d'épaisseur afin de maximiser l'effet des dépôts séquentiels mais également la stabilité des couches. L'objectif est de vérifier que la forme des particules et leur rapport d'aspect sont affectés par le processus de relaxation. En passant d'une couche déposée de manière continue à des couches déposées séquentiellement, la forme des grains change (figure 4.28). Ceux-ci s'arrondissent à leur surface, à la manière des phénomènes de "grooving" observés historiquement par Mullins [199] et mis en évidence expériementalement dans le cas de dépôt par évaporation, notamment du nickel [200]. L'augmentation du temps de relaxation entraîne un changement important de forme, ce qui se traduit sur la rugosité de surface R_Q ; cette dernière passe de 0.94 nm en dépôt continu à 1.66 nm et 2.77 nm en dépôt séquencés de 1s/5s et 1s/15s.



(a) Continu. **(b)** 1s-5s. **(c)** 1s-15s.

Fig. 4.28 Images AFM en hauteur des couches d'argent de 40 nm obtenues par dépôts continu et séquentiels. Ces couches ont été recouvertes de TiO_x afin d'éviter les effets atmosphériques.

Les dépôts séquentiels ont mis en avant l'importance de la diffusion de surface dans la forme finale des grains. Ils ont également mis en évidence une méthode afin de contrôler la taille finale de grains en jouant sur le ratio temps de dépôt/temps d'arrêt.

4.2.4 Influence de la composition du gaz.

La présence d'oxygène s'est avérée être un paramètre influent sur la densité de nucléation, voire le mode de croissance. Pour mieux comprendre son effet sur le reste de la croissance, les dépôts ont été étudiés à l'aide des mesures *operando* adéquates et complétés par des mesures *ex situ*.

Afin de compléter les informations fournies par les mesures de contraintes (figure 4.11), des mesures de résistivité ont été effectuées pour ces mêmes dépôts (figure 4.29).

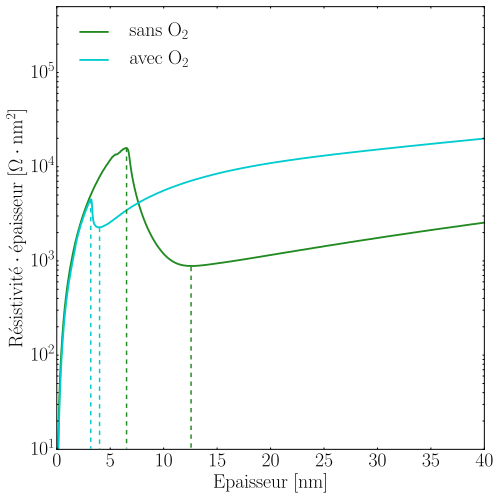


Fig. 4.29 Mesure du produit résistivité·épaisseur lors de dépôts d'argent avec et sans oxygène dans le gaz plasmagène. Ces dépôts ont été effectués par pulvérisation à 50 W, 2.0 μbar et une distance cible-substrat de 15 cm. Les dépôts sans oxygène ont été effectués à l'aide d'un flux de 50 sccm d'argon tandis que ce flux était de 30 sccm d'argon et 20 sccm d'oxygène dans l'autre cas.

En présence d'oxygène, la percolation, la couche continue et la couche uniforme sont obtenues

à de plus faibles épaisseurs (figure 4.30). Alors que la percolation intervient à 6.0 nm sans oxygène, toutes les étapes post-coalescence prennent place à moins de 4.0 nm en présence d'oxygène. Le faible écart entre pic de compression et "pic de tension" (figure 4.11) laisse supposer de faibles phénomènes de tension. Nous y reviendrons.

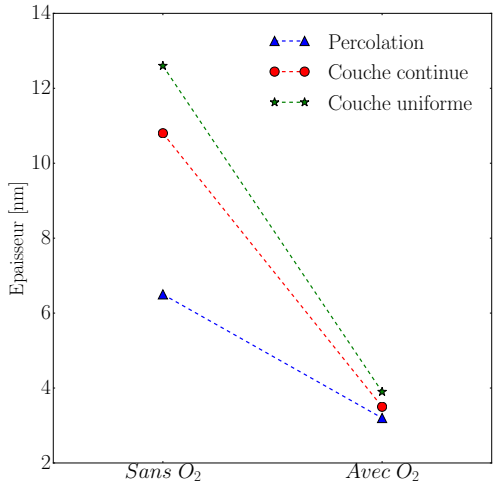


Fig. 4.30 Evolutions des épaisseurs correspondantes à la percolation, à la couche continue et à la couche uniforme avec et sans oxygène dans le gaz plasmagène. Ces dépôts ont été effectués par pulvérisation à 50 W, 2.0 μbar et une distance cible-substrat de 15 cm. Les dépôts sans oxygène ont été effectués à l'aide d'un flux de 50 sccm d'argon tandis que ce flux était de 30 sccm d'argon et 20 sccm d'oxygène dans l'autre cas.

Le fort décalage des étapes de croissance vers les faibles épaisseurs confirme les conclusions faites à partir des mesures optiques : l'oxygène permet d'obtenir une très grande densité de grains associée à une très faible taille de grains, eux-mêmes de grand rapport d'aspect (figure 4.31). La présence de nombreux joints de grains, ajoutée à l'oxydation de l'argent, se traduit également par une augmentation significative de la résistivité finale du film déposé avec de l'oxygène par rapport à celui sans, tel que le montre la figure (4.29). La faible amplitude du "pic de tension" en présence d'oxygène (figure 4.11) peut s'expliquer par la forte influence de ce dernier dans les joints de grains. Il est en effet bien connu que les composés oxydés développent de fortes contraintes compressives, du fait de leur insertion dans les grains. Ainsi, bien que la densité de joints de grains soit plus grande en présence d'oxygène, les phénomènes de tensions liés à la création des joints de grains nécessitent d'être très importants pour compenser la compression des grains. Cette forte compétition entraîne la présence d'un pseudo-pic de tension dont l'amplitude est proche de 0.

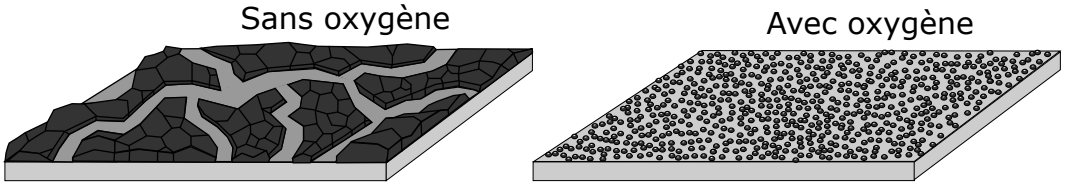
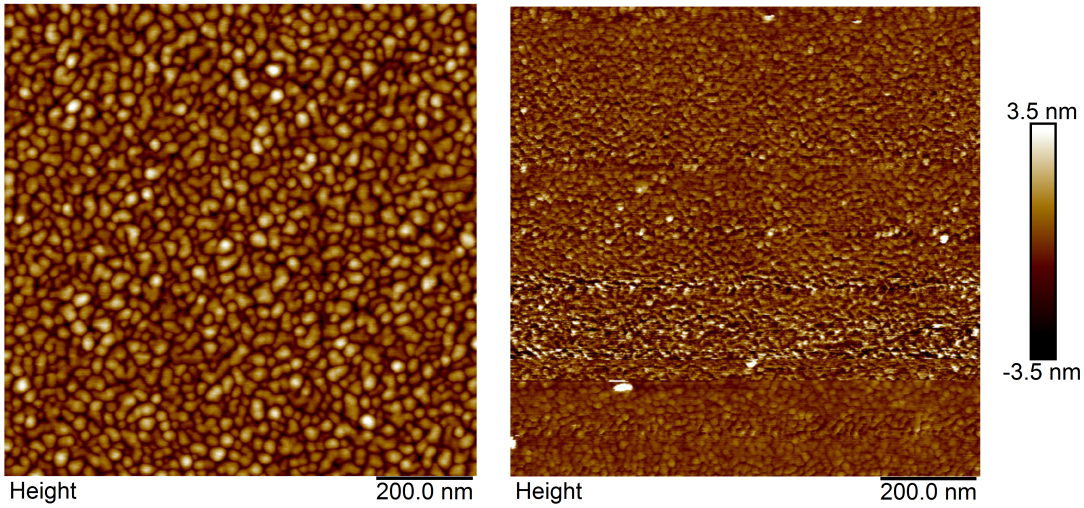


Fig. 4.31 Schéma de la microstructure d'une couche d'argent sur oxyde de silicium, obtenue par pulvérisation à des épaisseurs proches du seuil de percolation, en présence ou non d'oxygène pendant le dépôt.

Pour confirmer les arguments microstructuraux avancés, des mesures AFM sont effectuées

sur deux couches d'argent : l'une de 310 nm d'épaisseur faite en présence d'oxygène et l'autre de 5.0 nm sans oxygène (figure 4.32). Dans le cas avec oxygène, une grande épaisseur a été utilisée afin de permettre une évaluation correcte de la taille des îlots. Des épaisseurs plus faibles n'auraient en effet pas permis de mesurer ces grains. Toutefois, elles sont suffisantes pour montrer que la taille de grains est très faible et la densité de nucléation très forte dans le cas avec oxygène, ce qui est d'autant plus vrai pour une épaisseur d'argent de 5.0 nm. Ces mesures présentent effectivement une très faible taille de grains en présence d'oxygène (figure 4.32(b)), approximativement deux fois plus faible pour une couche 60 fois plus épaisse. Cette microstructure justifie ainsi le très faible écart entre la percolation et la couche continue.



(a) Sans oxygène. **(b)** Avec oxygène.

Fig. 4.32 Images AFM en hauteur de la surface de couches d'argent de (4.32(a)) 5.0 nm déposées sans oxygène et (4.32(b)) 310 nm avec oxygène. Ces dépôts ont été effectués par pulvérisation à 50 W, 2.0 μbar et une distance cible-substrat de 15 cm. Les dépôts sans oxygène ont été effectués à l'aide d'une flux de 50 sccm d'argon tandis que ce flux était de 30 sccm d'argon et 20 sccm d'oxygène dans l'autre cas. Ces deux dépôts sont recouverts d'une couche de TiO_x de 3.0 nm d'épaisseur.

Le faible écart entre couche continue et couche uniforme s'explique quant à lui par le très grand rapport d'aspect des grains. Pour rappel, le modèle géométrique présenté précédemment et indépendant de la taille latérale des grains a montré que cet écart était proportionnel à la hauteur des grains. Ceci justifie le faible apport de matière nécessaire pour passer de couche continue à couche uniforme (figure 4.33).

Des mesures DRX ont enfin été effectuées sur des couches d'argent permettant d'avoir un signal suffisant pour mesurer une taille de grains. La couche de 310 nm d'argent oxydé a ainsi été utilisée tandis qu'une couche de 40 nm a été employée comme référence sans oxygène (figure 4.34). En configuration θ-2θ (figure 4.34(a)) comme en incidence rasante non coplanaire (figure 4.34(b)), ces mesures montrent que la cristallinité des couches d'argent se déteriore en présence d'oxygène lors du dépôt. En incidence rasante non coplanaire, une taille latérale de grains de 3.0 nm est calculée depuis le pic (220) en présence d'oxygène, contre 25 nm sans oxygène. Dans le cas avec oxygène, la forte différence avec l'acquisition AFM s'explique par la faiblesse du pic de diffraction utilisé

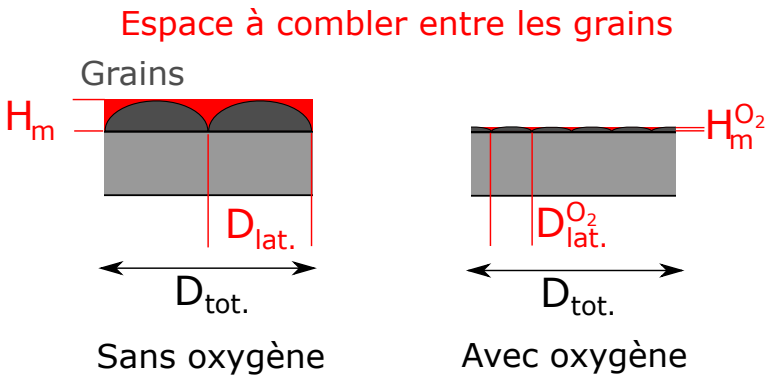
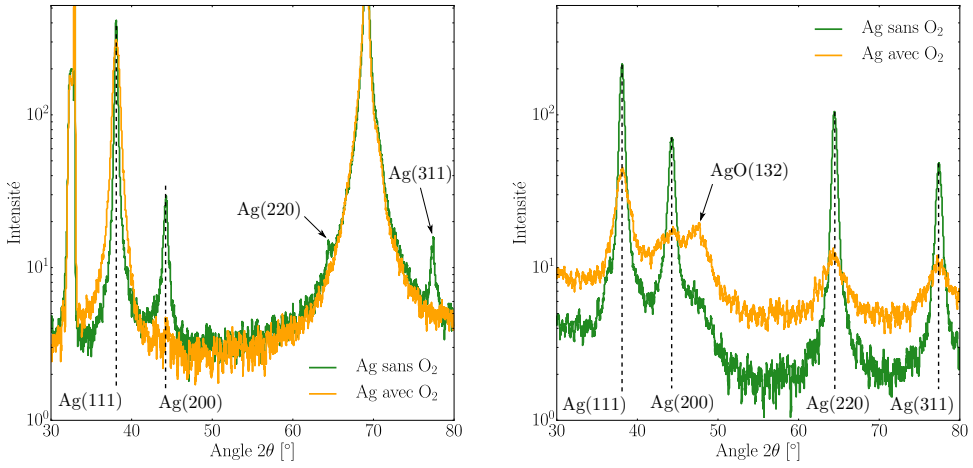


Fig. 4.33 Différences de formes de grains entre dépôts avec ou sans oxygène. Les espaces à combler entre les grains, entre la couche continue et uniforme, sont représentés en rouge.

pour la mesure. Cela confirme cependant les tendances mesurées *operando* en présence d'oxygène, à savoir une couche composée de petits grains en très forte densité. Ceci était d'autant plus vrai que la couche étudiée en DRX et en AFM mesurait 310 nm d'épaisseur. Egalement, les mesures en incidence rasante non coplanaire confirmaient la présence d'oxyde d'argent dans la couche, tel qu'on l'avait vu optiquement et par XPS dans la partie (4.1.4). En plus de réagir avec l'oxygène, l'argent forme donc avec celui-ci un composé cristallin.



(a) En configuration θ-2θ. **(b)** En incidence rasante non coplanaire.

Fig. 4.34 Mesures par DRX en configurations (4.34(a)) θ-2θ et (4.34(b)) en incidence rasante non coplanaire de la cristallinité de deux couches d'argent. L'une a été déposée sans oxygène et mesure 40 nm d'épaisseur. L'autre a été déposée en présence d'oxygène et mesure 310 nm d'épaisseur. Toutes deux ont été obtenues par pulvérisation à 50 W, 2.0 μbar et une distance cible-substrat de 15 cm.

Comme évoqué dans la partie (4.1.4) et comme confirmé par les mesures DRX et XPS, le rôle de l'oxygène vis-à-vis de l'argent lors de son dépôt par pulvérisation cathodique est complexe. Dans ce cas, ces observations peuvent s'expliquer par :

- la formation d'un composé oxydé,
- l'inhibition de la croissance des grains par adsorption de l'oxygène à leur surface [95],
- la diminution de la diffusion à la surface du subtrat par adsorption de l'oxygène [195],
- la diminution de l'angle d'équilibre des joints de grains en s'y fixant [196],

– un abaissement de l'angle de contact des particules et un meilleur mouillage [198].

Il est cependant impossible à partir de ces mesures d'identifier quels mécanismes sont à l'origine des effets observés. Ceux-ci vont néanmoins tous dans le même sens et favorisent la présence de grains de grand rapport d'aspect, de petite taille ainsi qu'une forte densité.

En résumé, la présence d'oxygène permet d'obtenir une couche uniforme à très faible épaisseur. Les grains sont de très petite taille et de fort rapport d'aspect par rapport à un dépôt en l'absence d'oxygène. La résistivité du film continu est par contre plus importante en raison de l'incorporation d'oxygène dans le film et de la diminution de la proportion de métal dans le film. Malgré l'accélération des phénomènes de croissance de l'argent, les dépôts avec oxygène ne sont, de ce point de vue, pas intéressants industriellement.

4.2.5 Bilan sur les étapes post-coalescence.

Cette partie était dédiée à l'étude des effets des paramètres de dépôt sur les étapes post-coalescence.

A savoir, il a été vu au travers de l'effet de la pression que l'énergie cinétique des espèces déposées jouait un rôle fondamental dans la forme des grains et la croissance de la couche. Une grande énergie cinétique permettait d'obtenir des grains plus plats et couvrant plus rapidement le substrat. Il a été mis en évidence qu'une forte diminution de la vitesse de dépôt par évaporation pouvait changer fortement le mode de croissance. Des grains plus ronds et mieux répartis sur la surface étaient ainsi obtenus, au lieu de sillons en pulvérisation pour une même épaisseur de dépôt. Malgré la similarité d'énergie cinétique des atomes incidents, cet effet peut cependant être attribué à la vitesse de dépôt ou à la méthode de dépôt elle-même ; cette question reste en suspend. En augmentant la vitesse de dépôt en pulvérisation, des conséquences similaires à celles de la pression ont été observées. Ne pouvant être décorrélée des effets énergétiques, il n'a pas été possible de conclure quant à la vitesse de dépôt dans ce cas. Grâce aux dépôts séquencés, nous avons montré l'importance des effets de remise à l'équilibre sur la forme des îlots. En favorisant la relaxation par diffusion, des grains plus ronds et plus gros ont été obtenus. Finalement, l'oxygène favorise par sa réaction avec l'argent l'obtention d'une couche uniforme très précocément.

4.3 Phénomènes de diffusion post-couche continue.

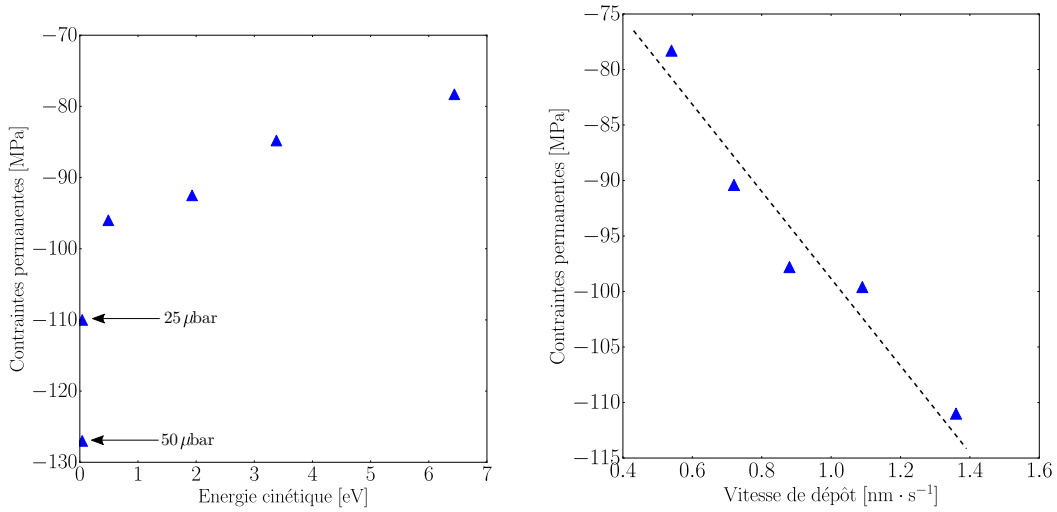
Nous avons ici cherché à comprendre les phénomènes se déroulant dans la couche après obtention de la couche continue. Cette étude se base sur des mesures de contraintes qui, seules, fournissent des informations intéressantes sur cette étape. Comme précisé dans le chapitre précédent, les contraintes mécaniques instantanées se développant après l'apparition de la couche continue sont de nature compressive. Ces contraintes ont historiquement été expliquées par des mécanismes associés à l'insertion d'adatomes dans la couche [142] ou dans les joints de grains [39, 38] voire par des effets capillaires [137]. Ces phénomènes sont aujourd'hui associés à la diffusion des adatomes à l'intérieur des joints de grains. Ils impactent ainsi directement la microstructure pendant mais également après dépôt (qui sera traité dans le chapitre suivant). Comme pour les étapes de dépôt précédentes, cette question a été abordée au travers de l'effet de la pression, de la puissance, de la voie de dépôt, de dépôts déquencés et enfin du gaz plasmagène.

Nous nous intéresserons dans toute cette partie aux contraintes instantanées permanentes et non plus au produit contraintes·épaisseur. Cela revient donc à calculer les dérivées des courbes tracées précédemment. Les contraintes instantanées présentent l'intérêt de renseigner sur la nature instantanée du phénomène de diffusion. Cette valeur sera toujours extraite en fin de dépôt, *i.e.* à 40.0 nm (sauf pour le cas de l'évaporation dans lequel elle est extraite à 14.0 nm).

4.3.1 Influence de la pression de dépôt.

A travers la pression de dépôt, l'énergie cinétique des atomes d'argent s'est montrée fondamentale dans toutes les étapes de croissance. En modifiant la diffusion de surface, celle-ci a joué un fort rôle sur la forme des grains et par conséquent les joints de grains et l'espace inter-grains. Il est ici question de comprendre les phénomènes observés après ces étapes.

Après obtention d'une couche continue, les mesures mécaniques mettent en évidence un effet net de la pression sur les contraintes permanentes compressives. Celles-ci augmentent en valeur absolue à mesure que la pression de dépôt augmente, *i.e.* que l'énergie cinétique des espèces déposées diminue (figure 4.35(a)). Or, nous avons montré précédemment que le rapport d'aspect des grains diminuait en augmentant l'énergie cinétique. En particulier, la taille latérale des grains est plus faible. En conséquence, la densité de joints de grains augmente à mesure que l'énergie cinétique diminue, intensifiant ainsi la possibilité d'y diffuser qu'ont les adatomes. Selon cette hypothèse, l'amplitude des contraintes compressives croît ainsi lorsque l'énergie cinétique diminue. Aussi, ces fortes variations peuvent s'expliquer par l'angle d'incidence des espèces déposées. Les dépôts à hautes pressions impactent en effet la distribution angulaire des espèces incidentes en la rendant plus aléatoire du fait des chocs avec les molécules du gaz. A des angles d'incidence très différents de l'incidence normale, les atomes ne peuvent donc pas accéder aux joints de grains. Ceux-ci sont alors moins denses ce qui incite themodynamiquement les adatomes à y diffuser après l'obtention d'une couche continue. Les contraintes permanentes compressives augmentent ainsi à mesure que la pression augmente -et que l'énergie cinétique diminue-. Cet effet d'ombrage est particulièrement présent dans le cas de dépôts avec un dispositif de pulvérisation incliné par rapport à la normale au substrat, comme montré dans le cas du titane [201] et du chrome [202]. Négligé en début de dépôt, cet effet d'ombrage deviendrait important en présence d'une couche continue. Il est tout à fait hypothétique ici et se veut être une piste de réflexion.



(a) **(b)**

Fig. 4.35 Evolution des contraintes compressives permanentes en fonction (4.35(a)) de l'énergie cinétique des espèces déposées, calculée aux pressions de dépôts associées, et (4.35(b)) de la vitesse de dépôt. Plus la valeur est négative, plus les contraintes sont importantes. Les dépôts ont été effectués à 50 W dans le cas de la figure (4.35(a)). Dans le cas de la figure (4.35(b)), ils ont été faits à 2.0 μbar. Dans les deux cas, la distance cible-substrat était de 15 cm.

En conclusion, les dépôts à basses pressions, plus énergétiques, réduisent la densité de joints de grains. La diffusion dans ces joints de grains et les phénomènes compressifs associés sont donc plus faibles.

4.3.2 Influence de la vitesse de dépôt.

Encore une fois, l'effet de la vitesse de dépôt a été abordé grâce à deux leviers : (a) la diminution de la vitesse de dépôt par évaporation et (b) l'augmentation de la vitesse de dépôt à l'aide de la puissance de pulvérisation.

4.3.2.1 Effet de la diminution de la vitesse de dépôt par évaporation.

Les mesures précédentes ont montré que la diminution de vitesse par évaporation avait plusieurs effets : augmenter quelque peu la densité de nucléation, diminuer la taille de grains et modifier la morphologie des grains. En conséquence, la densité de joints de grains est augmentée pour les couche obtenues par évaporation, par rapport à la pulvérisation. Les adatomes peuvent alors y diffuser plus facilement. Les modèles développés par Chason *et al.* avancent d'ailleurs que l'amplitude des phénomènes compressifs est inversement proportionnelle à la taille de grains [38, 203]. De manière cohérente avec ces hypothèses, les contraintes permanentes mises en jeu dans les couches continues formées par évaporation sont bien plus importantes (tableau 4.5). La diffusion est ainsi bien liée à la taille des grains et à la densité volumique de joints de grains. Cet effet est cohérent avec les observations faites par Flöttoto *et al.*, par l'intermédiaire de la relaxation des contraintes dans les couches d'argent déposées par MBE [204]. La relaxation des contraintes, considérée comme le processus inverse de la diffusion dans les joints de grains, était alors inversement proportionnelle à la taille des grains. Cependant, l'amplitude des phénomènes observés nous oblige à considérer d'autres causes. Parmi elles, la faible vitesse de dépôt peut permettre à l'oxygène résiduel de la chambre de s'insérer dans les joints de grains et ainsi intensifier les phénomènes de compression [95]. Le rapport d'aspect des grains peut également rentrer en compte. Plus il sera faible, plus le volume inter-grain sera élevé et plus les adatomes pourront y diffuser.

Remarque. Il est important de rappeler que le second pic de tension observé en évaporation est associé à une seconde couche de grains ; il n'est donc pas pris en compte ici.

Evaporation	Pulvérisation cathodique magnétron
-350 Pa	-78 Pa

Table 4.5 Contraintes permanentes mesurées dans le cas des dépôts par évaporation ($0.03\ \mathrm{nm \cdot s^{-1}}$) et pulvérisation ($0.43\ \mathrm{nm \cdot s^{-1}}$). Les dépôts par pulvérisation ont été effectués à 50 W, 25 μbar et une distance de 15 cm.

En résumé, une très faible vitesse de dépôt, obtenue par évaporation, associée à une plus faible taille de grains, favorisent la diffusion dans les joints de grains et les phénomènes compressifs associés.

4.3.2.2 Effet de l'augmentation de la vitesse de dépôt par pulvérisation.

L'augmentation de la puissance de dépôt a démontré des effets similaires à l'augmentation de l'énergie cinétique à l'aide de la pression. Cependant, il s'est avéré difficile de décorréler les effets de vitesse et d'énergie cinétique en changeant la puissance. En augmentant ces deux paramètres, la mouillabilité des grains est améliorée ; leur taille latérale est ainsi plus grande et les différentes

étapes de croissance sont plus précoces. En conséquence, la densité de joints de grains est plus grande à basse puissance. A partir de cet argument, on s'attend à observer une diminution de l'amplitude des phénomènes compressifs en augmentant la puissance. Or expérimentalement, cette amplitude augmente (figure 4.35(b)). Contrairement au cas précédent, il n'est donc pas possible d'associer ces effets uniquement aux joints de grains et à la microstructure. Il faut alors prendre en compte le flux associé au dépôt. Celui-ci est en effet à l'origine de la supersaturation et favorise la diffusion des adatomes dans les joints de grains. Comme l'ont proposé Chason *et al.* [38, 203] ainsi que Saedi *et al.* [39] dans leurs modèles respectifs, ces contraintes permanentes sont proportionnelles à la supersaturation et donc au flux. Selon cet argument, une contradiction apparaît alors à partir des dépôts par évaporation, dans lesquels les contraintes compressives sont plus importantes à faible flux. On peut cependant supposer que ce résultat provient de la grande différence de microstructure entre pulvérisation et évaporation. Ainsi, si la densité de grains est très différente, cette dernière est le paramètre clé de ces phénomènes de compression. Maintenant si cette densité diffère mais est du même ordre de grandeur, le flux impacte la mécanique (typiquement le cas de la puissance).

En résumé, cette étude a mis en avant le fort effet de la vitesse de dépôt quant à la diffusion d'adatomes dans les joints de grains. Dans le cas d'une microstructure semblable, son augmentation favorise les phénomènes compressifs. Il est en revanche négligeable dans le cas d'une taille de grains très différente.

4.3.3 Influence de la mobilité des adatomes.

Les dépôts séquencés ont montré que la diffusion était prépondérante dans la forme finale des grains d'argent. En augmentant le temps d'arrêt entre chaque phase de dépôt, la forme des grains changeait. On considérait alors que les temps d'arrêt permettaient la diffusion d'atomes depuis les joints de grains et le creusement des joints de grains au profit du réarrangement de la surface des grains.

Les mesures de contraintes permanentes lors de ces dépôts présentent de fortes différences en présence d'un temps d'arrêt (tableau 4.6). Le dépôt continu montre des contraintes compressives plus grandes. La diffusion dans les joints de grains y est donc plus importante. Ces contraintes compressives s'avèrent beaucoup plus faibles dans le cas des dépôts séquentiels. Cela s'explique d'abord par le réarrangement de la couche et la disparition de certains joints de grains (figure 4.28). La densité de joints de grains est donc plus faible, ce qui réduit la possibilité d'y diffuser et ainsi la compression de la couche. Egalement, la vitesse moyenne de dépôt est plus faible. La fréquence d'insertion des atomes dans les joints de grains et donc plus faible. Autrement dit : entre toutes les phases de dépôt, les atomes rétro-diffusent depuis les joints de grains, réduisant la valeur moyenne des contraintes permanentes. Les effets microstructuraux et du flux sont donc conjugués ici. Aussi, il est aussi possible qu'un effet thermique ait lieu, puisque la température de surface est plus faible lors de dépôts séquentiels du fait des périodes sans dépôts. Ceci réduit la diffusion de surface, donc la diffusion dans les joints de grains et les phénomènes compressifs associés. Pour terminer, les contraintes compressives permanentes sont du même ordre de grandeur pour les deux dépôts séquencés. Cela laisse à penser qu'un temps de 5 s suffit à relaxer les contraintes dues aux adatomes présents dans les joints de grains. Cette question sera ainsi discutée dans le chapitre suivant.

Continu	1s/5s	1s/15s
-60 Pa	-30 Pa	-30 Pa

Table 4.6 Contraintes permanentes mesurées dans le cas des dépôts séquencés par pulvérisation. Les dépôts ont été effectués à 50 W, 5.0 μbar et une distance de 15 cm.

Les dépôts séquentiels ont permis de confirmer, à travers la disparition de certains joints de grains lors des phases d'arrêt, qu'une plus faible densité de joints de grains associée à une plus faible vitesse de dépôt réduit les phénomènes compressifs liés à la diffusion dans ces joints.

4.3.4 Influence de la composition du gaz.

L'oxygène s'est montré fondamental quant à la densité de joints de grains lors de l'ensemble du dépôt. Cet effet est confirmé par la mesure des contraintes mécaniques permanentes (tableau 4.7). En effet, l'amplitude de ces contraintes est considérablement plus importante lors des dépôts en présence d'oxygène, en accord avec la forte densité de joints de grains obtenue et aux modèles de Chason et Saedi [38, 203, 39]. Par ailleurs, l'oxygène est connu pour exacerber la diffusion de surface des adatomes d'argent à la surface d'une couche d'argent [197, 205, 12] augmentant ainsi les phénomènes compressifs permanents. Aussi, l'insertion de l'oxygène dans les joints de grains, déjà mise en lumière dans le cas du nickel [95], renforce les phénomènes compressifs au niveau des joints de grains.

Sans oxygène	Avec oxygène
-78 Pa	-147 Pa

Table 4.7 Contraintes permanentes mesurées dans le cas des dépôts avec et sans oxygène. Les dépôts ont été effectués à 50 W, 2.0 μbar et une distance de 15 cm.

Les mesures de contraintes en présence d'oxygène ont mis en évidence des phénomènes de diffusion dans les joints de grains beaucoup plus importants, en accord avec la forte densité de grains et de joints de grains. Néanmoins, ces phénomènes ne sont pas uniquement liés à la diffusion des adatomes, puisque l'oxygène joue intrinsèquement un rôle en comprimant la couche par insertion dans les joints et les grains.

4.3.5 Bilan sur les effets diffusifs post-couche continue.

Cette partie a mis en lumière les effets de diffusion post-couche continue. A partir des mesures de contraintes mécaniques et plus précisément des contraintes permanentes, il a été possible de relier microstructure, paramètres de dépôt et diffusion. Ainsi, un dépôt à basse pression -donc très énergétique- réduit les effets compressifs en régime permanent, du fait de la plus faible densité de joints de grains. Cet effet a été vérifié dans le cas de l'évaporation. En étudiant l'effet du flux par pulvérisation, nous avons pu hiérarchiser les effets du flux et de la microstructure. Cette dernière est prédominante. L'oxygène joue aussi un rôle majeur dans ces effets, de par son influence sur la microstructure de la couche d'argent mais également en s'y insérant.

4.4 Conclusion du chapitre.

Dans ce chapitre, notre attention s'est portée sur les dépôts d'argent sur un substrat de silicium oxydé. Au travers de l'apport de chacune des techniques de mesure *operando*, il a été possible de discuter l'effet de certains paramètres de dépôt sur la microstructure. En reliant ces deux aspects par les phénomènes physiques mis en jeu, il a finalement été possible de mieux appréhender les mécanismes de dépôt des couches d'argent par pulvérisation et par évaporation.

L'étude s'est découpée en trois parties, suivant l'ordre des étapes de croissance de la couche.

Dans un premier temps, les mesures de réflectivité et de contraintes nous ont renseignés sur le triptyque nucléation-croissance-coalescence. Il a été montré que l'énergie cinétique et la vitesse de dépôt avaient, dans une moindre mesure, un effet sur la nucléation (pilotée par le substrat) mais pilotaient surtout l'évolution de la forme des grains à partir de la coalescence. La présence d'oxygène s'est avérée quant à elle radicale dans la modification de ces étapes.

Dans un second temps, nous nous sommes focalisés sur les étapes de percolation, de couche continue et de couche uniforme. Cette fois-ci, l'effet des paramètres de dépôt a été abordé à l'aide des techniques de résistivité et de contraintes. Une nouvelle fois, l'énergie cinétique des espèces déposées s'est montrée importante quant à la microstructure de couche. Si l'effet de la vitesse de dépôt a également été important, il était cependant difficile de le décorréler de celui de la voie de dépôt et de l'énergie cinétique. Dans la continuité des premières étapes, l'oxygène s'est une nouvelle fois montré essentiel dans le mode de croissance. Alors qu'ils n'avaient pas présenté d'effets significatifs sur le début de croissance, les dépôts séquentiels ont présenté de fortes conséquences sur les étapes de dépôt post-coalescence. Ceci resulte simplement de l'importance de la diffusion des adatomes lors des phases d'arrêt.

Dans un troisième temps, l'étude s'est portée sur les effets diffusifs se déroulant après obtention d'une couche continue. Fortement liée à la microstructure, elle-même reliée aux paramètres de dépôts, les contraintes permanentes se sont avérées modifiées par chacun des paramètres de dépôt étudiés.

En résumé, la conjonction de techniques de mesure *operando* a permis d'apporter un nouveau regard sur la croissance de l'argent sur oxyde de silicium. Les différents paramètres de dépôt étudiés ont permis d'émettre des hypothèses quant aux mécanismes impliqués. Celles-ci on été étayées, dans la mesure du possible, par des mesures microstructurales.

Le chapitre suivant porte sur les phénomènes après dépôt, prenant naissance dans le fait que les couches sont déposées hors équilibre. Aussi, un travail similaire à celui fait dans ce chapitre sera effectué sur d'autres sous-couches de croissance dans le chapitre 6.

Chapitre 5

Evolution après dépôt des couches d'argent sur oxyde de silicium.

Sommaire du chapitre

5.1 Relaxation après dépôt pour une croissance de type Völmer-Weber. 145
5.2 Origines de la relaxation des couches d'argent déposées par pulvérisation. 147
5.2.1 Introduction. 147
5.2.2 Modèle thermique simplifié. 148
5.2.3 Effets de la puissance de dépôt. 150
5.2.4 Effets de la pression de dépôt. 159
5.2.5 Bilan. 164
5.3 Application à des épaisseurs intermédiaires. 164
5.3.1 Etude de la relaxation finale des couches à différentes épaisseurs. 164
5.3.2 Bilan. 166
5.4 Application à des dépôts séquentiels. 167
5.4.1 Estimation des températures finales. 167
5.4.2 Déconvolution des différents effets. 167
5.4.3 Bilan. 169
5.5 Conclusion du chapitre. 171

Ce chapitre est dédié à l'étude des phénomènes se déroulant dans le système Ag/SiO_x après dépôt, c'est-à-dire après un arrêt définitif de la croissance. Ces études ont été menées à l'aide de mesures de contraintes mécaniques sur des films de 40.0 nm d'épaisseur pour la majorité d'entre elles. Cette technique, qui a montré une sensibilité suffisante vis-à-vis des relaxations observées à l'inverse des mesures de résistivité et de réflectivité, a été couplée à des mesures thermiques afin d'évaluer la contribution associée aux changements de température après dépôt. Les mesures de diffraction des rayons X effectuées dans le chapitre 4 permettent de considérer que la couche d'argent de 40 nm est composée d'environ un grain en épaisseur.

Dans la première partie de ce chapitre, il est question, d'un point de vue général, des origines des relaxations de contraintes dans les systèmes dont la croissance est de type Völmer-Weber. Puis, l'accent est mis sur le cas de l'argent par pulvérisation cathodique magnétron. Au travers d'un modèle thermique simplifié permettant de quantifier l'échauffement dû au dépôt, l'objectif est d'identifier les causes des relaxations de contraintes en variant la puissance et la pression de dépôt. Enfin, les deux dernières parties sont consacrées à des cas intermédiaires : (a) les limites du modèle quant à l'étude des relaxations de couches minces non continues et (b) l'utilisation de dépôts séquencés afin d'ajuster la microstructure.

5.1 Relaxation après dépôt pour une croissance de type Völmer-Weber.

A toutes épaisseurs, les couches d'argent évoluent après l'arrêt du dépôt. Ces évolutions sont d'autant plus présentes que la couche est obtenue hors équilibre. Ces effets ont déjà été constatés dans le cas des dépôts d'or et du nickel sur silice native par évaporation [95, 114, 116] mais plus rarement dans le cas de la pulvérisation [115]. Ici, nous cherchons à en comprendre les causes dans le cas de l'argent, en nous appuyant sur les études par évaporation.

Yu *et al.* se sont intéressés aux cas des dépôts d'or par évaporation [114] au travers de mesures mécaniques sur des couches continues épaisses de 15 nm à 140 nm (figure 5.1(a)). En s'affranchissant des effets thermiques dus au refroidissement de la couche après dépôt, ils ont mis en évidence deux phénomènes de relaxations de contraintes : l'un dû à la surface de la couche et l'autre dû à l'intérieur des grains. Pour arriver à ces conclusions, ils se sont appuyés sur le fait que les phénomènes de surface devaient être d'amplitudes similaires pour toutes les épaisseurs, tandis que les phénomènes dus aux grains évoluaient avec cette dernière. En considérant, par hypothèse, que chacune des relaxations de contraintes suivait une loi exponentielle décroissante et que ces phénomènes étaient additifs, les relaxations de contraintes ont pu être déconvoluées à partir de l'équation (5.1.1).

$$\overline{\sigma}(t) = \overline{\sigma}_{tot.} - \overline{\sigma}_{surf.} \exp\left(\frac{-t}{\tau_{surf.}}\right) - \overline{\sigma}_{grain} \exp\left(\frac{-t}{\tau_{grain}}\right). \tag{5.1.1}$$

Cette analyse a effectivement montré la présence d'une relaxation dont l'amplitude était liée à l'épaisseur de couche et d'une relaxation d'amplitude constante (figure 5.1(b)), mais avec deux temps caractéristiques différents. Les phénomènes de surface se relaxaient avec une constante $\tau_{\text{surf.}}$ de l'ordre de 10^2 s tandis que les phénomènes au niveau des grains étaient associés à des constantes de temps τ_{grain} de l'ordre de 10^4 s (figure 5.1(c)). Des mesures microstructurales par microscopie électronique en transmission ont confirmé que ces dernières étaient liées à la recristallisation des grains. La taille moyenne des grains évoluait en effet linéairement en fonction de la racine du temps de relaxation (figure 5.2).

D'autres études sur des dépôts séquencés ont également été effectuées en évaporation [95, 116] et en HiPIMS [115] sur des matériaux à croissance de type Völmer-Weber (Cu, Ni). En HiPIMS [115], il a ainsi été montré dans le cas du cuivre que les processus de surface étaient accélérés lorsque le potentiel du porte-échantillon était fortement polarisé. Autrement dit, une forte énergie cinétique accélérait les phénomènes de surface.

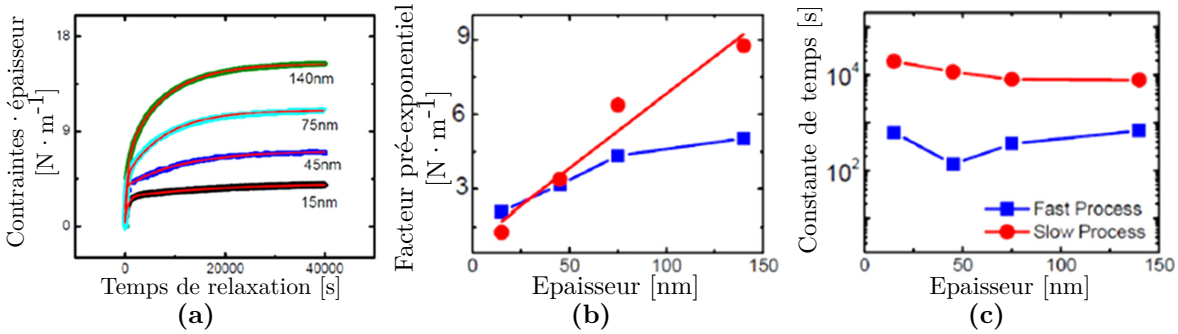


Fig. 5.1 (5.1(a)) Relaxations de contraintes mécaniques de couches d'or de différentes épaisseurs déposées par évaporation ; (5.1(b)) amplitudes et (5.1(c)) constantes de temps associées à l'ajustement des courbes de relaxations de contraintes par l'équation (5.1.1). D'après [114].

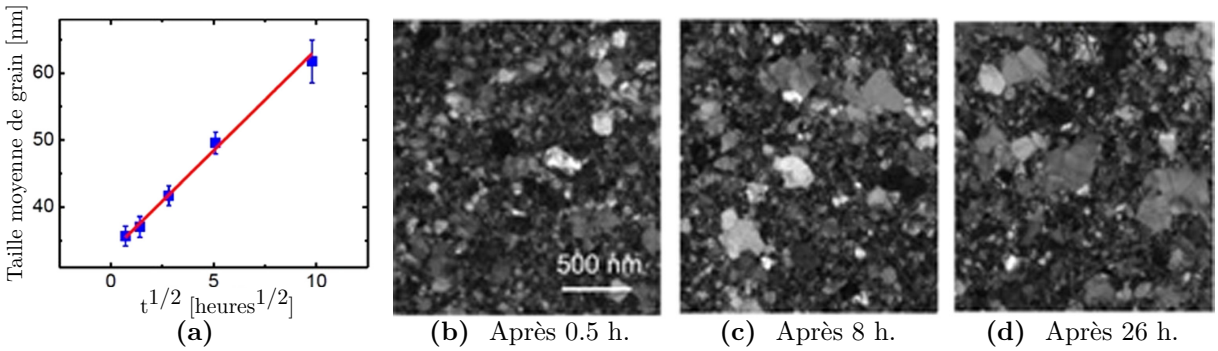


Fig. 5.2 (5.2(a)) Evolution après dépôt de la taille moyenne des grains d'une couche d'or de 45 nm déposée par évaporation, ainsi que les images MET en champ clair (5.2(b), 5.2(c), 5.2(d)) ayant servis à ces mesures, d'après [114].

Sur l'argent déposé par MBE, Flötotto *et al.* ont pu mettre en évidence l'importance de la taille des grains d'argent vis-à-vis de la relaxation des contraintes [204], celle-ci étant inversement proportionnelle à la taille des grains (figure 5.3). Parallèlement, il a été montré que la vitesse de dépôt augmentait l'amplitude de la relaxation.

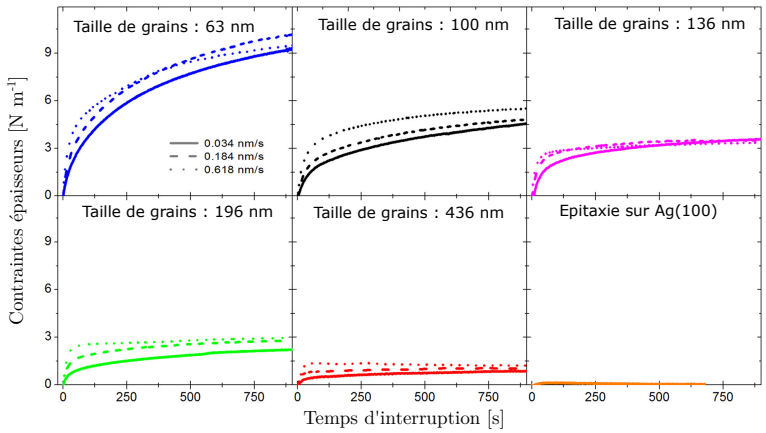


Fig. 5.3 Evolution du produit contraintes·épaisseur en fonction du temps d'interruption pour des couches d'argent possédant différentes tailles de grains et pour l'épitaxie d'argent (100). Toutes ces courbes ont été corrigées de l'effet de la relaxation thermique (d'après [204]).

En résumé, les couches de type Völmer-Weber se relaxent après dépôt, du fait d'un changement de forme de la surface de grains mais également de la recristallisation des grains. L'énergie cinétique des espèces déposées est également très importante vis-à-vis de la relaxation des contraintes liées à la surface des grains. Des études menées sur l'argent ont aussi mis en évidence l'importance de la taille des grains et de la vitesse de dépôt.

5.2 Origines de la relaxation des couches d'argent déposées par pulvérisation.

L'argent étant un matériau à croissance 3D, il nous a semblé judicieux d'adopter un formalisme similaire dans le cas du dépôt par pulvérisation cathodique magnétron, afin de mieux comprendre ces aspects de relaxation. Autrement dit, l'objectif est double : (a) identifier les différents phénomènes ainsi que leurs échelles de temps ; (b) déterminer les paramètres clés jouant sur ces phénomènes. Cette partie inroduit dans un premier temps le formalisme de déconvolution utilisé pour étudier la relaxation des contraintes. Puis, elle se consacre au développement d'un modèle thermique simplifié avant de traiter des effets de la puissance et de la pression de dépôt sur la relaxation des contraintes.

5.2.1 Introduction.

Ce procédé étant très énergétique, il induit pour des couches épaisses un changement de température entre le début de dépôt et la fin de la croissance, et donc un refroissidement lors de l'arrêt du dépôt. Dans le cas d'une bonne adhésion de la couche au substrat, des contraintes thermiques $\overline{\sigma}_{th.}$ se développent en raison de la différence de coefficients de dilatation thermique entre le substrat et le film. Afin de vérifier que ces contraintes thermiques se relaxent exponentiellement, nous avons proposé un modèle simplifié d'échange thermique lors de l'échauffement et du refroidissement de la couche. Ce modèle a pu être vérifié au travers de mesures *operando* de température lors du dépôt et après celui-ci. A la manière de Yu *et al.* [114], cela nous a permis de déconvoluer les relaxations de contraintes mécaniques à l'aide de trois termes :

$$\overline{\sigma}(t) = \overline{\sigma}_{tot.} - \overline{\sigma}_{JG.} \exp\left(\frac{-t}{\tau_{JG.}}\right) - \overline{\sigma}_{surf.} \exp\left(\frac{-t}{\tau_{surf.}}\right) - \overline{\sigma}_{th.} \exp\left(\frac{-t}{\tau_{th.}}\right). \tag{5.2.1}$$

Comme le montre cette équation (5.2.1), les phénomènes de recristallisation des grains n'entrent pas dans la déconvolution. Les relaxations mesurées étant de 600 s pour des raisons techniques [1], le temps était trop court pour mesurer une quelconque recristallisation des grains. Les constantes de temps associées à ces phénomènes étaient en effet de l'ordre de 10'000 s dans le cas de l'or par évaporation [114]. Cependant, comme nous le montrerons dans la suite, la précision des mesures de contraintes nous a en effet permis de mesurer une nouvelle relaxation, associée à la diffusion des adatomes hors des joints de grains (notée JG). Tout ceci sera discuté dans le cadre de l'étude de l'impact de la puissance et de la pression de dépôt sur ces phénomènes de relaxation.

La déconvolution de la relaxation des contraintes dans les couches d'argent s'est appuyée, tel que l'ont fait Yu *et al.*, sur une somme de trois phénomènes exponentiels. La durée de mesure de relaxation étant plus courte mais la mesure plus précise, le terme associé à la recristallisation des grains n'est pas accessible tandis qu'un terme associé aux joints des grains s'est vu ajouté.

1. La quantité de données et le temps de traitement seraient trop importants dans le cas d'une mesure de plus d'une dizaine d'heures.

5.2.2 Modèle thermique simplifié.

Cette partie est dédiée au développement d'un modèle thermique simplifié visant à l'étude de l'échauffement du système substrat-couche lors du dépôt par pulvérisation.

5.2.2.1 Généralités.

Dans le chapitre 3, il a été souligné que le dépôt par pulvérisation était associé à un échauffement intrinsèque du système couche-substrat. A l'aide de l'équation (3.4.2), il a été mis en évidence que l'échauffement était la conséquence d'un flux thermique entrant -dû au dépôt- et d'un flux thermique sortant -dû aux différents échanges avec les éléments de la chambre-. La pulvérisation étant un procédé complexe, il est ardu d'évaluer le flux entrant $\Phi_{ent.}$. Ce flux est donc considéré constant pour un jeu de paramètres donné. En revanche, le flux sortant $\Phi_{sort.}$ est plus simplement exprimable selon la nature des matériaux mis en jeux et à partir de son expression (5.2.2) :

$$\Phi_{sort.} = \Phi_{rad.}^{sort.} + \Phi_{cond.-s} + \Phi_{cond.-g}, \tag{5.2.2}$$

où $\Phi_{rad.}^{sort.}$, $\Phi_{cond.-s}$ et $\Phi_{cond.-g}$ sont respectivement les pertes thermiques par radiation, conduction solide et par échange avec le gaz.

5.2.2.1.1 Pertes radiatives. Tout d'abord, en considérant la face 1 comme la face de dépôt et la face 2 comme la face arrière du substrat, les pertes radiatives s'expriment en fonction de la température du sytème $T_s(t)$ et à l'aide de la loi de Stefan [186] :

$$\Phi_{rad.}^{sort.} = \Phi_{rad.}^{1} + \Phi_{rad.}^{2}, \tag{5.2.3}$$

où :

$$\Phi_{rad.}^{1} = A_{sub} \cdot \sigma_{Stefan} \cdot \left[\epsilon_{Ag} T_s^4(t) - \epsilon_{env.} T_{env.}^4\right] \tag{5.2.4}$$

$$\Phi_{rad.}^{2} = A_{sub} \cdot \sigma_{Stefan} \cdot \left[\epsilon_{Si} T_s^4(t) - \epsilon_{env.} T_{env.}^4\right]. \tag{5.2.5}$$

σ_{Stefan} est la constante de Stefan [en $\mathrm{W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}}$]. A_{sub} est la surface du substrat [en $\mathrm{m^2}$], $T_{env.}$ [en K] la température de la chambre, considérée constante par hypothèse [2]. $\epsilon_{Ag}, \epsilon_{Si}$ sont les émissivités de l'argent et du silicium. Par hypothèse, la face 1 du substrat est rapidement couverte d'argent, si bien que l'argent contrôle l'émission thermique de cette face. Les propriétés de la seconde face sont dictées par le silicium et non par la couche native présente à sa surface.

5.2.2.1.2 Pertes par conduction. Une partie des pertes thermiques est due au contact entre le substrat et le porte-substrat, par l'intermédiaire de trois contacts ponctuels permettant son maintien. La température du porte-échantillon T_{P-E} étant constante lors du dépôt [3], le flux sortant dû à la conduction solide s'écrit [186] :

$$\Phi_{cond.-s} = \frac{1}{R_{th.}} \cdot \left[T_s(t) - T_{P-E}\right], \tag{5.2.6}$$

où $R_{th.}$ [en $\mathrm{K \cdot W^{-1}}$] est la résistance thermique moyenne du système.

2. Des mesures préalables sur les parois ont été faites à cet effet.
3. Ceci a également été mesuré par thermocouple.

5.2.2.1.3 Pertes par échanges avec le gaz. Pour terminer, les pertes thermiques dues aux échanges gazeux peuvent être importantes dans une chambre de dépôt ; celles-ci sont fonction de la pression P pendant dépôt. Par hypothèse, ces pertes sont présentes sur la face arrière lors du dépôt et sur les deux faces lors de la relaxation. En effet, les transferts thermiques dus au gaz en face 1, lors du dépôt, sont essentiellement dus aux espèces énergétiques et ainsi inclus dans le terme $\Phi_{ent.}$ (équation 3.4.1). Pour un gaz dont la température T_{gaz} est proche de la température de la chambre $T_{env.}$, le terme d'échange thermique gazeux s'écrit [186] :

$$\Phi_{cond.-g} = \delta \cdot \alpha_{acco} \cdot \Lambda_0 \cdot P \cdot A_{sub} \cdot [T_s(t) - T_{gaz}] \,, \tag{5.2.7}$$

où δ est égal à 1 lors du dépôt et à 2 lors de la relaxation (du fait du nombre de faces mises en jeu pour la perte). α_{acco} est le coefficient d'accommodation (entre 0 and 1). Il traduit l'efficacité de l'échange énergétique entre le gaz et le système. Λ_0 [en $\mathrm{W \cdot m^{-2} \cdot Pa^{-1} \cdot K^{-1}}$] est la conductivité thermique moléculaire du gaz.

5.2.2.1.4 Ordres de grandeur des pertes thermiques. Pour résoudre l'équation (3.4.2), il est préférable d'évaluer l'ordre de grandeur des trois termes de pertes thermiques $\Phi_{rad.}$ (équation 5.2.3), $\Phi_{cond.-s}$ (équation 5.2.6) et $\Phi_{cond.-g}$ (équation 5.2.7). Comme mesuré dans la suite (partie 5.2.3.1), une augmentation d'environ 20 K est considérée ici pour une couche de 40.0 nm. Afin d'obtenir les ordres de grandeurs présentés dans le tableau (5.1), les calculs ont été effectués à partir des paramètres suivants [4, 193] : $A_{sub} = 2.0 \cdot 10^{-3}$ m^2 ; $\sigma_{\mathrm{Stefan}} = 5.67 \cdot 10^{-8}$ $\mathrm{W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}}$; $\epsilon_{Ag} = 0.02$; $\epsilon_{Si} = 0.6$; $\epsilon_{env.} = 0.2$; $T_{env.} = T_{P-E} = T_{gaz} = 293$ K ; $\mathrm{R_{th.}} = 500$ $\mathrm{K \cdot W^{-1}}$; $\alpha_{acco} = 1$; $\Lambda_0 = 0.929$ $\mathrm{W \cdot m^{-2} \cdot Pa^{-1} \cdot K^{-1}}$ pour l'argon ; $P = 2.0$ μbar.

Pertes thermiques	Flux associé [W]
Radiation	$4 \cdot 10^{-1}$
Conduction solide	$4 \cdot 10^{-2}$
Conduction gazeuse	$4 \cdot 10^{-3}$

Table 5.1 Estimation des différents flux thermiques sortants au niveau du substrat.

En gardant à l'esprit que le terme conducto-convectif -ou d'échange gazeux- est proportionnel à la pression et peut très rapidement augmenter avec cette dernière, aucune des pertes thermiques n'est finalement négligeable dans notre cas ; toutes doivent ainsi tous être prises en compte dans le modèle thermique.

5.2.2.2 Approximations et simplification du modèle.

Pour obtenir la loi temporelle d'évolution de la température T_s, il est nécessaire d'effectuer des approximations. Notamment, la loi de Stefan (équation 5.2.5) peut être être simplifiée au travers d'un développement limité en raison de la faible différence entre $T_{env.}$ and T_s :

$$\begin{aligned} \Phi^1_{rad.} &= A_{sub} \cdot \sigma_{Stefan} \left[a_1 T_s(t) - a_2 T_{env.} \right] \\ \Phi^2_{rad.} &= A_{sub} \cdot \sigma_{Stefan} \left[a_3 T_s(t) - a_4 T_{env.} \right] , \end{aligned} \tag{5.2.8}$$

où a_1, a_2, a_3 and a_4 sont des constantes dépendant respectivement de ϵ_{Ag}-$T_{env.}$, $\epsilon_{env.}$-$T_{env.}$, ϵ_{Si}-$T_{env.}$, $\epsilon_{env.}$ -$T_{env.}$. $\Phi_{rad.}$ dépend ainsi linéairement de $T_s(t)$. Cette approximation est valable jusqu'à un écart de température de l'ordre de 50 K. L'équilibre thermique (équation 3.4.2) s'écrit finale-

ment :

$$\begin{aligned}\Phi_{ent.} &= C_s\frac{dT_s}{dt}(t) + \frac{1}{R_{th.}}\cdot[T_s(t) - T_{P-E}] \\ &+ \delta\cdot\alpha_{acco}\cdot\Lambda_0\cdot P\cdot A_{sub}\cdot[T_s(t) - T_{gaz}] \\ &+ A_{sub}\cdot\sigma_{Stefan}\cdot[(a_1\epsilon_{Ag} + a_3\epsilon_{Si})T_s(t) - (a_2 + a_4)\epsilon_{env.}T_{env.}]\,.\end{aligned} \tag{5.2.9}$$

L'équation ci-dessus est ainsi valide pour : (a) le dépôt ($\delta = 1$) pendant lequel elle peut être écrite en fonction de l'épaisseur de couche en considérant $\alpha_{acco} = 1$ et (b) la relaxation ($\delta = 2, \Phi_{ent.} = 0$). La solution de cette équation, $T_{dép.}(t)$, suit finalement un comportement exponentiel :

$$\boxed{\mathrm{T}_{dép.}(t) = T_{P-E} + \frac{\zeta\tau}{C_s}\left[1 - \exp\left(-t/\tau_{dép.}\right)\right],} \tag{5.2.10}$$

où le pré-facteur exponentiel s'écrit :

$$\zeta = \Phi_{ent.} - T_{P-E}A_{sub}\sigma_{Stefan}\left[a_1\epsilon_{Ag} + a_3\epsilon_{Si} - (a_2 + a_4)\epsilon_{env.}\right], \tag{5.2.11}$$

et la constante de temps est :

$$1/\tau = \frac{1}{C_s}\left(A_{sub}\sigma_{Stefan}(a_1\epsilon_{Ag} + a_3\epsilon_{Si}) + \frac{1}{R_{th.}} + \delta A_{sub}\alpha_{acco}\Lambda_0 P\right), \tag{5.2.12}$$

où τ est une notation générale pour les deux régimes. Lors du refroidissement après dépôt, $T_{relax.}(t)$ suit une loi similaire, s'écrivant :

$$\boxed{\mathrm{T}_{relax.}(t) = T_{fin} - (T_{fin} - T_{P-E})\left[1 - \exp\left(-t/\tau_{relax.}\right)\right],} \tag{5.2.13}$$

où T_{fin} est la température maximale atteinte en fin de dépôt.

Bien que l'évolution de température dépende de nombreux paramètres relatifs aux conditions de dépôt et à la chambre, le modèle présenté ici permet d'exprimer finalement cette évolution selon une simple loi exponentielle. Basée sur plusieurs approximations, cette loi a été par la suite vérifiée expérimentalement sur le système utilisé avant d'être appliquée aux mesures de contraintes thermiques.

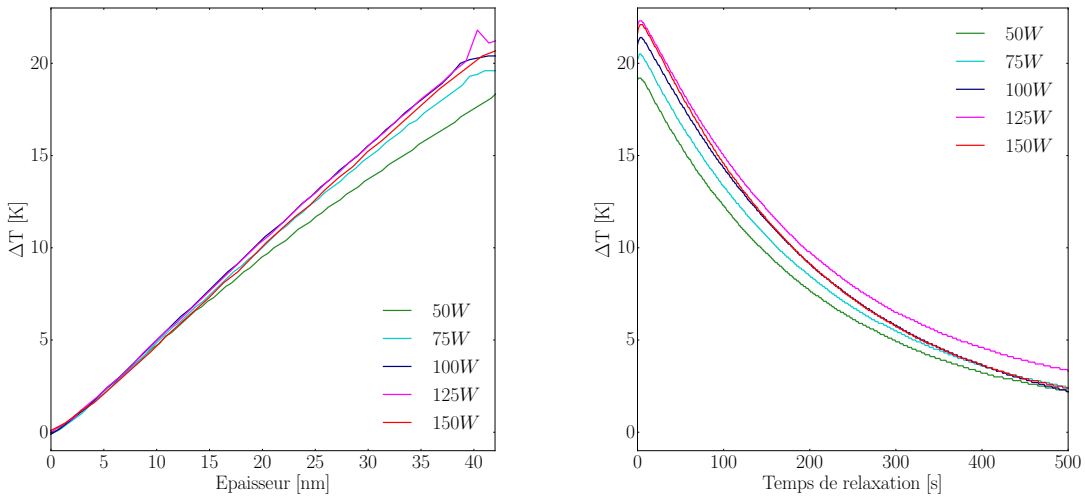
5.2.3 Effets de la puissance de dépôt.

La puissance de dépôt est un paramètre essentiel de la pulvérisation cathodique magnétron. Comme évoqué dans les précédents chapitres, elle permet notamment d'ajuster la vitesse de dépôt de la couche d'argent. Sa modification a également pour conséquence de changer l'énergie cinétique des espèces déposées. Dans le chapitre 4, l'étude de la puissance a permis de mettre en évidence l'effet de ces deux grandeurs sur la microstructure, sans pouvoir complètement statuer sur la prédomincence de l'une ou de l'autre. L'intérêt est de la même manière porté ici sur l'effet de la puissance de dépôt et ses conséquences, dans le cas de la relaxation après dépôt. Bien que nous ayons précédemment supposé l'échauffement thermique négligeable pour des couches de faibles épaisseurs (<15.0 nm), nous avons tenté d'évaluer ici son importance pour des couches de 40.0 nm. Ensuite, nous avons tenté d'identifier les différentes causes de relaxation de contraintes et ainsi de l'instabilité des couches d'argent.

Remarque. Les courbes de relaxation mesurées à l'aide de la courbure sont normalisées par rapport à la valeur du produit contraintes·épaisseur en fin de dépôt, ceci pour des raisons pratiques d'ajustement mathématique. Cela n'a aucun impact en terme d'amplitude de phénomène. Aussi, l'épaisseur des couches h_f ne varie plus lors de ce régime. Ainsi, nous suivrons désormais l'évolution de $\overline{\sigma}$ et non plus $\overline{\sigma}\cdot h_f$. L'intérêt majeur de ceci est de pouvoir comparer les contraintes de couches d'épaisseurs différentes.

5.2.3.1 Mesure des constantes de temps de refroidissement.

Pour chaque puissance, l'échauffement du système substrat-couche a été mesuré jusqu'à une épaisseur fixe de 40.0 nm, puis durant 10 min de relaxation. Systématiquement, une augmentation de température $\Delta T_{dép.}$ d'environ 17 K a été mesurée (figure 5.4), avec une température légèrement plus grande à plus haute puissance.



(a) Pendant le dépôt. **(b)** Après le dépôt.

Fig. 5.4 Variations de température depuis la température du porte-échantillon T_{P-E} (5.4(a)) lors du dépôt et (5.4(b)) et après extinction du pulvérisateur. Ces dépôts ont été effectués à 2.0 μbar et 15 cm.

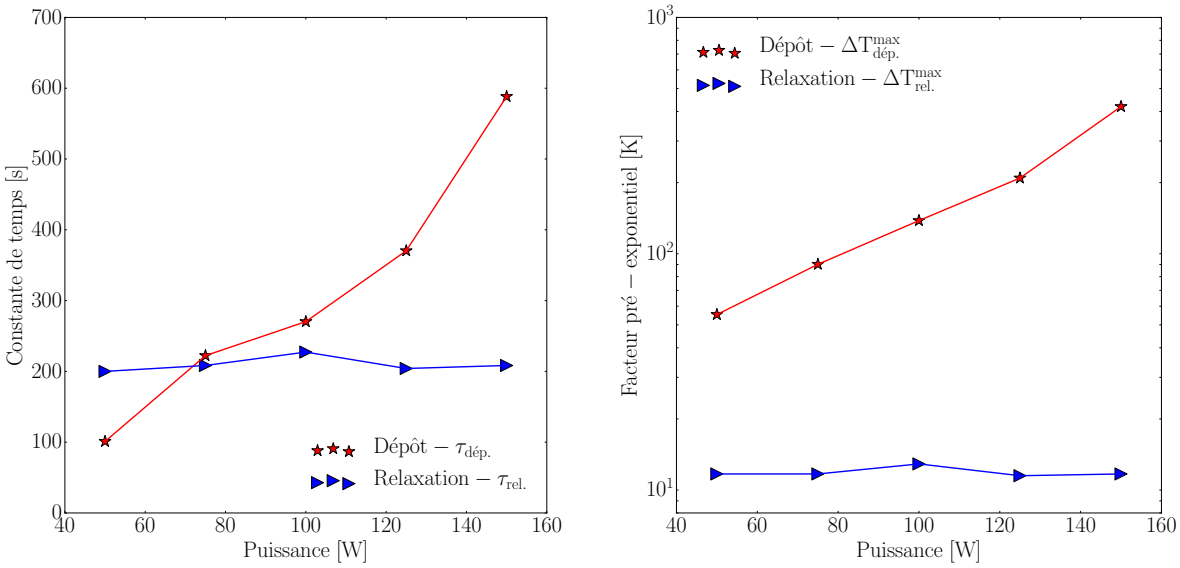
Les courbes d'échauffement et de refroidissement ont été ajustées à l'aide de fonctions exponentielles, tel que le suggèrent les équations (5.2.10) et (5.2.13) :

$$\begin{aligned} \Delta T_{dép.}(h_f) &= \Delta T^{max}_{dép.}\left[1-\exp\left(\frac{-h_f}{h_{dép.}}\right)\right] \quad \text{ou} \quad \Delta T_{dép.}(t) = \Delta T^{max}_{dép.}\left[1-\exp\left(\frac{-t}{\tau_{dép.}}\right)\right] \\ \Delta T_{relax.}(t) &= \Delta T^{max}_{relax.}\exp\left(\frac{-t}{\tau_{relax.}}\right), \end{aligned} \tag{5.2.14}$$

où $\Delta T^{max}_{dép.}, \Delta T^{max}_{relax.}$ sont les amplitudes et $h_{dép.}, \tau_{dép.}, \tau_{relax.}$ les constantes d'épaisseur et de temps associées respectivement au chauffage (dépôt) et au refroidissement (relaxation). Les valeurs obtenues ont été tracées en fonction de la puissance de dépôt (figure 5.5(a)).

Compte tenu de la vitesse de croissance, la constante de temps de chauffage $\tau_{dép.}$ varie ainsi de 100 à 600 s lorsque la puissance augmente de 50 à 150 W (figure 5.5(a)). Cela traduit une plus grande inertie pour atteindre l'équilibre thermique à plus haute puissance. Les mesures confirment que, dans ces conditions, le procédé affecte assez peu le dépôt en dessous d'une épaisseur de 15 nm ($\Delta T \approx 5$ K). Egalement, les écarts de températures entre les différentes puissances sont quasi nuls en dessous de 15 nm, justifiant le fait que cet effet n'ait pas été discuté dans le chapitre 4. La constante de temps de relaxation $\tau_{relax.}$ n'est pas impactée par la puissance de dépôt, comme on pouvait s'y attendre. En effet, selon l'équation (5.2.13), seules la géométrie du système et la pression affectent le refroidissement. Finalement, ces ajustements permettent d'extraire une constante $\tau_{relax.}$ autour de 200 s.

L'augmentation de la puissance de dépôt impacte également l'amplitude de chauffage $\Delta T^{max}_{dép.}$, puisque celle-ci augmente dans le même temps (figure 5.5(b)). Cependant, pour une épaisseur de



(a) τ. **(b)** ΔT^{max}.

Fig. 5.5 Ajustement exponentiel des évolutions de température aux différentes puissances : la figure (5.5(a)) présente les constantes d'épaisseur $\tau_{dép.}$ et de temps $\tau_{relax.}$ tandis que la figure (5.5(b)) présente les facteurs pré-exponentiels. Les erreurs associées aux ajustements sont les suivantes : $\Delta(\Delta T^{max}) = \pm 0.1$ K, $\Delta\tau = \pm 5$ s.

40 nm, la température finale est relativement semblable. Cet effet est dû à la compensation du flux thermique incident par l'augmentation de la vitesse de dépôt et l'inertie du chauffage. Bien que visible ici (figure 5.4), ces différences auraient été plus évidentes à plus grandes épaisseurs. De son côté, l'amplitude de refroidissement $\Delta T^{max}_{relax.}$ dépend de la puissance uniquement à travers la température maximale atteinte en fin de dépôt T_{fin}. Puisque les valeurs atteintes pour une couche de 40.0 nm sont semblables ici, $\Delta T^{max}_{relax.}$ est quasi constant (figure 5.5(b)).

En résumé, à épaisseur donnée, la variation de la puissance de dépôt a un faible effet sur l'échauffement du système lors du dépôt. Bien qu'il soit faible à des épaisseurs inférieures à 15.0 nm, ce dernier est non négligeable à 40.0 nm et entraîne un refroidissement après dépôt. La constante de temps de ce refroidissement est de l'ordre de $\tau_{relax.}$=200 s.

5.2.3.2 Déconvolution des courbes de relaxation de contraintes.

5.2.3.2.1 Identification des différents mécanismes. Pour une couche de 40.0 nm d'argent, la contrainte $\overline{\sigma}$ est négative en fin de dépôt, donc de nature compressive. L'arrêt du dépôt provoque, à toutes puissances, une relaxation vers des valeurs positives ou nulles (figure 5.6). Autrement dit, les contraintes compressives se relâchent au profit de contraintes en tension. Comme vu précédemment (partie 5.1), cette relaxation traduit une instabilité de la couche au niveau de sa surface et des grains qui la composent, mais inclut également les contraintes thermiques induites par l'abaissement de température après dépôt. Nous avons cherché ici à identifier et quantifier ces phénomènes à travers l'étude de la puissance de dépôt, à la manière des travaux de Yu *et al.* sur l'or et le nickel [114].

Il faut dans un premier temps évaluer la proportion de contraintes thermiques aux températures mesurées. A partir des coeffients d'expansion thermique de l'argent ($\alpha_{Ag} = 16.5 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}) et du substrat ($\alpha_{Si} = 3.08 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}) [19, 206, 133] et selon l'hypothèse d'une parfaite adhésion de la

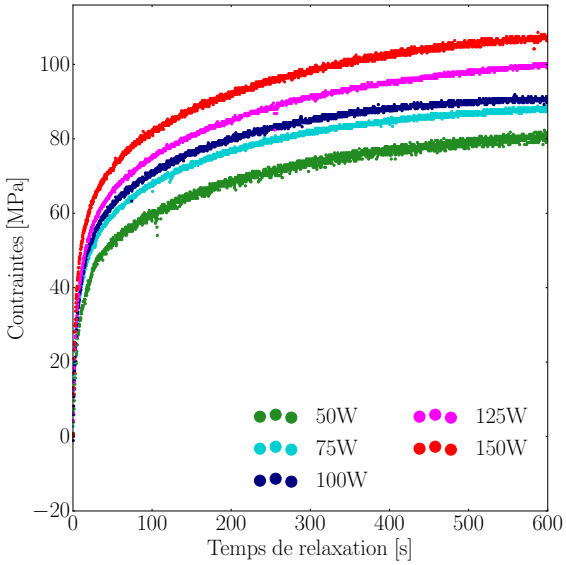


Fig. 5.6 Evolution de la contrainte après dépôt de 40.0 nm d'argent à différentes puissances. Ces dépôts ont été effectués à 2.0 μbar et 15 cm.

couche au substrat, les contraintes thermiques [133], dépendantes du temps ici, s'obtiennent à partir de :

$$\overline{\sigma}_{th.}(t) = \frac{E_{Ag}}{1-\nu_{Ag}} \cdot (\alpha_{Ag} - \alpha_{Si}) \cdot \Delta T(t), \tag{5.2.15}$$

où $\Delta T(t) \leq 0$ est la variation de température entre T_{fin} et un instant t donné. $E_{Ag} = 83$ GPa est le module de Young de l'argent, $\nu_{Ag} = 0.37$ son coefficient de Poisson. Pour le système utilisé, *i.e.* une couche de 40.0 nm d'argent sur un substrat de silicium épais de 150 μm, la contrainte thermique associée à ΔT = 17 K est de l'ordre de 25 MPa, ce qui réprésente une fraction non négligeable de l'amplitude totale observée sur la figure (5.6). Par conséquent, la contrainte a été ajustéé à une somme de trois exponentielles, selon l'équation (5.2.1). Au-delà de la suspicion de l'existence de ces trois termes, un ajustement à deux fonctions exponentielles donne de mauvais résultats en terme de facteur d'accord χ^2 (>10), dont la définition est donnée par l'équation (5.2.16).

$$\chi^2 = \frac{(\sum_i y_i - f(x_i))^2}{\sum_i f(x_i)}. \tag{5.2.16}$$

Un ajustement à trois exponentielles répond en revanche parfaitement aux critères (tableau 5.2). A titre d'exemple, des courbes d'ajustement à deux et trois fonctions exponentielles sont présentées ici (figure 5.7). Les valeurs χ^2 obtenues par ajustement à trois exponentielles sont ainsi indexées dans le tableau (5.2).

Les ajustements ont finalement débouché sur la mise en évidence de constantes de temps d'ordres de grandeur différents (figure 5.8(a)) : $\tau_{JG.} \sim 3$ s, $\tau_{surf.} \sim 20$ s et $\tau_{th.} \sim 200$ s[4]. La plus grande constante de temps $\tau_{th.} \sim 200$ s, qui s'accorde avec les mesures de refroidissement par thermocouple $\tau_{rel.} \sim 200$ s, est associée aux contraintes thermiques à l'interface Ag/SiO_x.

La constante de temps intermédiaire, $\tau_{surf.}$, est quant à elle attribuée au changement de forme des grains à leur surface, de manière analogue aux phénomènes observés dans la littérature

4. Il faut noter que les erreurs considérées sur ajustements sont les suivantes : $\Delta\overline{\sigma} = \pm 0.5$ MPa, $\Delta\tau_{\mathrm{JG}} = \pm 0.1$s, $\Delta\tau_{\mathrm{surf.}} = \pm 2.0$ s, $\Delta\tau_{\mathrm{th.}} = \pm 7.0$ s.

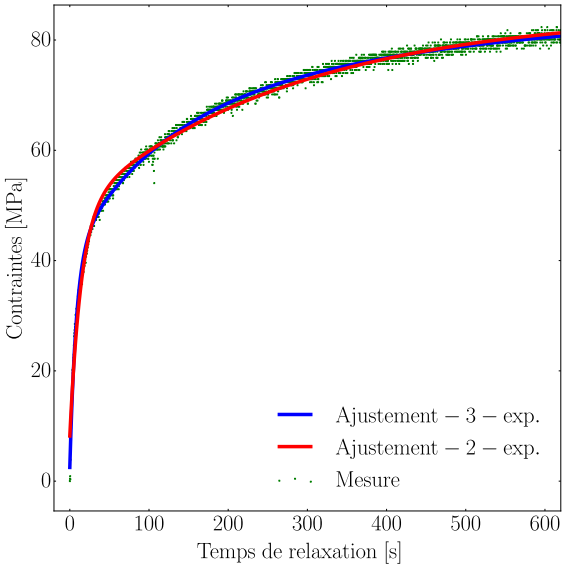


Fig. 5.7 Exemples d'ajustements à deux et troix composantes exponentielles d'une courbe de relaxation de contraintes.

Puissance de dépôt [W]	χ^2
50	$7.60 \cdot 10^{-1}$
75	$3.88 \cdot 10^{-1}$
100	$4.51 \cdot 10^{-1}$
125	$4.17 \cdot 10^{-3}$
150	$4.78 \cdot 10^{-1}$

Table 5.2 Valeurs du coefficient χ^2 pour les ajustements à trois fonctions exponentielles dans le cas de l'évolution de température à différentes puissances.

[114, 116]. Comme évoqué dans la partie (5.1), des phénomènes de relaxations de contraintes dus à des changements de surface des grains ont été observés dans le cas de l'or et du nickel déposés par évaporation, mais également théoriquement [207]. Cependant, ces phénomènes expérimentaux étaient d'échelle de temps supérieure aux 20 s mesurées dans le cas de l'argent ($\tau_{surf.}^{Ni} = 4{\cdot}10^2$ s dans le cas du nickel). Cette différence peut être attribuée aux coefficients de diffusion de surface à 293 K sur les faces (111) des deux métaux : $D_S^{Ag} = 2.7 \cdot 10^{-6}$ cm$^2 \cdot$ s^{-1} et $D_S^{Ni} = 6.7 \cdot 10^{-7}$ cm$^2 \cdot$ s^{-1} [208]. Ainsi, à des échelles de longueurs de diffusion équivalentes, tel que $L_{diff.}^{Ag} = \sqrt{D_S^{Ag} \tau_{surf.}} \approx L_{diff.}^{Ni}$, ces phénomènes se déroulent sur un temps dix fois plus court dans le cas de l'argent, ce qui explique la constante de temps mesurée plus faible, telle que $\tau_{surf.} \sim 20$ s. Ces résultats sont également en accord avec les mesures de relaxations de contraintes effectuées en HiPIMS dans le cas du cuivre [115]. Les constantes de temps mesurées y sont de l'ordre de 20 s et de 300 s, de manière analogue avec $\tau_{surf.}$ et $\tau_{th.}$.

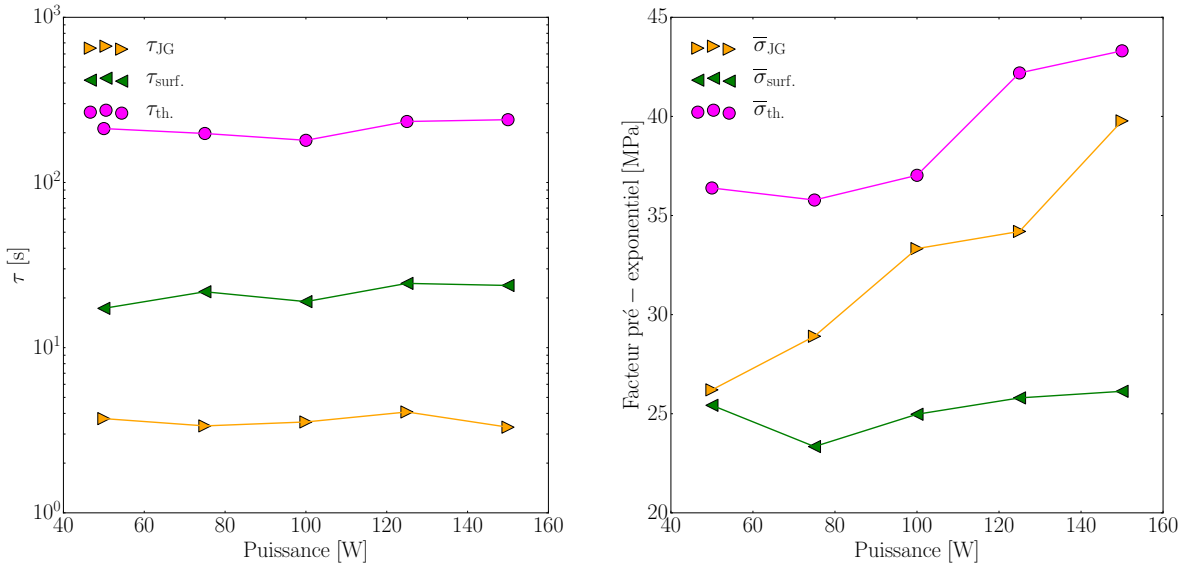
Pour terminer, la constante de temps la plus faible, notée $\tau_{JG.}$ est associée à la rétrodiffusion des adatomes depuis les joints de grains. Comme discuté dans le chapitre 4, Chason *et al.* [209] ont en effet suggéré que les phénomènes de compressions observés après l'obtention d'une couche continue, dus à la diffusion des adatomes dans les joints de grains, sont reversibles par rétrodiffusion. Ces

contraintes sont calculables à l'aide de l'équation suivante :

$$\sigma_i = \sigma_C + (\sigma_T - \sigma_C) \exp\left(-(t - t_{fin})/\tau_{JG}\right) \tag{5.2.17}$$

où σ_i est la contrainte mesurée dans la i-ème couche d'atomes déposée. σ_C réprésente les contraintes de compression associées à cette diffusion dans les joints de grains. σ_T correspond aux contraintes en tension initialement développées aux joints des grains d'argent. τ_{JG} est la constante de temps associée aux phénomènes de compression. Etant réversibles, ceux-ci se relaxent ainsi selon la même constante de temps τ_{JG}, évaluée à une seconde dans le cas du nickel [209]. Une constante de temps similaire est ainsi envisageable dans le cas de l'argent, permettant d'associer $\tau_{JG} \sim 3$ s aux joints de grains.

5.2.3.2.2 Puissance de dépôt et relaxation des contraintes. Afin d'aller plus loin dans la compréhension de ces phénomènes, il est nécessaire d'analyser l'impact de la puissance de dépôt. La figure (5.8(a)) montre l'absence de relation entre constantes de temps et puissance de dépôt. Cela confirme, dans un premier temps, que la dynamique de relaxation n'est pas affectée par la puissance. Seules les amplitudes le sont (figure 5.8(b)). A partir des amplitudes de contraintes thermiques et de l'équation (5.2.15), il est possible de recalculer l'écart de température maximal attendu en fin de dépôt, noté $\Delta T^{max}_{relax.}$ (tableau 5.3). Malgré les incertitudes liées à la mesure par thermocouple, l'écart entre valeurs calculées $\Delta T^{max}_{relax.}$ et mesurées ΔT^{TC} est suffisamment faible pour valider le fait que $\Delta T^{max}_{relax.}$ augmente avec la puissance de dépôt. En d'autres termes, l'augmentation de l'amplitude de contraintes thermiques est bien liée à l'augmentation de température du fait de la puissance.



(a) τ. **(b)** $\overline{\sigma}$.

Fig. 5.8 Résultats de l'ajustement, à partir de l'équation (5.2.1), des courbes de relaxations de contraintes dans les couches d'argent obtenues à différentes puissances : (5.8(a)) constantes de temps et (5.8(b)) facteurs pré-exponentiels.

Il est en revanche plus difficile d'expliquer l'augmentation d'amplitude associée au terme de joints de grains. Trois hypothèses se sont avérées plausibles.

La première est mécanique. La pulvérisation pouvant générer un chauffage très localisé à la surface [210], il se peut que des contraintes thermiques se développent au sein de la couche d'argent

Puissance [W]	$\overline{\sigma}_{th.}$ [MPa]	$\Delta T^{max}_{relax.}$ [K]	ΔT^{TC} [K]
50	36.2	20.5	13.1
75	35.7	20.3	15.1
100	37.0	21.0	17.1
125	42.0	23.8	16.6
150	43.2	24.5	17.8

Table 5.3 Contraintes thermiques, écart de température associé et écart mesuré par thermocouple en fonction de la puissance de dépôt. ΔT^{TC} est la température mesurée par thermocouple.

et non plus entre argent et substrat. En effet, un gradient thermique de l'ordre de $\Delta T = 5$ K à travers la couche en fin de dépôt peut générer des contraintes lors du refroidissement de l'ordre de 12.5 MPa dans une couche de 40.0 nm. Cette valeur correspond à l'amplitude mesurée [5].

Autre explication : la diffusion de surface. La diffusion de surface étant très sensible à la température puisqu'elle suit une loi activée, il se peut qu'une température finale plus élevée -du fait d'un changement de puissance- accélère la diffusion des adatomes en dehors de joints de grains, augmentant l'amplitude du phénomène et justifiant sa rapidité. Un comportement de type Arrhenius montre que la variation relative du coefficient de diffusion $\frac{\Delta D_S}{D_S} = \frac{E_D}{k_b T}\frac{\Delta T}{T}$ est de l'ordre de 0.06-0.6 pour $\Delta T = 5$ K et une énergie typique d'activation de $E_D = 0.1-1$ eV. Cela correspond à une variation relative de longueur de diffusion de 0.03-0.3.

Dans la même veine, la dernière hypothèse est liée à des phénomènes vus directement lors du dépôt. Plus précisément, des niveaux de contraintes permanentes plus importants ont été observés du fait de la forte diffusion d'adatomes dans les joints de grains à plus grande puissance. Il est ainsi possible que, de façon opposée à cette diffusion d'adatomes et du fait de l'absence de sursaturation, ces derniers rétrodiffusent hors des joints de grains en fin de dépôt. En supposant que les adatomes aient fortement diffusé à grande puissance -et grande vitesse de dépôt-, le phénomène opposé possède alors une amplitude proportionnelle. Pour vérifier cette hypothèse, les contraintes $\overline{\sigma}_{JG.}$ mesurées ont été tracées en fonction des contraintes permanentes mesurées lors du dépôt (figure 5.9). Cette courbe montre bien qu'il existe une relation de proportionnalité entre ces deux grandeurs, justifiant l'hypothèse présentée : la relaxation d'amplitude $\overline{\sigma}_{JG.}$ est liée aux adatomes situés dans les joints de grains et à la densité des joints de grains. Ce résultat est en accord avec les arguments avancés dans la littérature [204].

Le dernier terme de relaxation, décrit par une constante de temps $\tau_{surf.} \sim 20$ s, est associé à un effet microstructural au niveau de la surface des grains. Une des explications à cette relaxation est le changement de forme des grains au niveau de leur surface, et plus précisément une légère diminution du rapport d'aspect [6] [200]. Les grains s'arrondissent ainsi au niveau de leur surface, alimentés par les adatomes présents à la surface à l'extinction du pulvérisateur, mais également par ceux présents dans les joints de grains. Dans la gamme de puissance donnée, aucun effet n'est observé sur la constante de temps $\tau_{surf.}$, signifiant que les phénomènes sont aussi rapides quelle que soit la puissance de dépôt. En revanche, le terme $\overline{\sigma}_{surf.}$ augmente avec la puissance, en accord avec les résultats observés dans le chapitre 4. Il avait alors été montré que le rapport d'aspect des particules était plus grand à haute puissance. Ainsi, leur surface était plus plate et la forme des grains plus éloignée de l'équilibre. Par conséquent, un retour à l'équilibre de plus forte amplitude était attendu à haute puissance, en accord avec l'évolution de $\overline{\sigma}_{surf.}$. Il se peut aussi que l'augmentation de cette amplitude soit liée à l'augmentation de la température en fin de dépôt.

5. Un calcul similaire sur un gradient dans le substrat de silicium lui-même a permis d'exclure son potentiel effet sur la relaxation de contrainte.

6. Pour rappel, le rapport d'aspect est égal à $D_{lat.}/H_m$

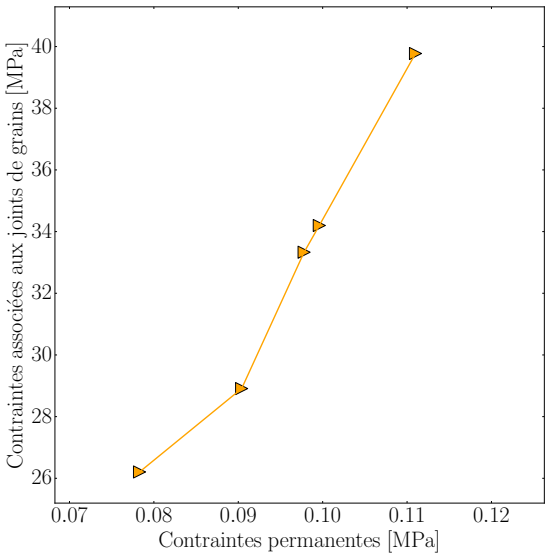


Fig. 5.9 Contraintes mesurées au niveau des joints de grains par déconvolution des relaxations en fonction de la valeur absolue des contraintes permanentes mesurées lors du dépôt. Les points correspondent aux différentes puissances utilisées. Les contraintes permanentes sont de nature compressive donc de signe négatif.

Remarque. Il est important de noter que les mesures de résistivité et de réflectivité n'ont pas présenté de variations significatives lors de cette même relaxation, signifiant trois choses concernant ces relaxations : (a) les variations de températures restent faibles ; (b) la densité et la taille des joints de grains ne change pas, en accord avec l'absence de recristallisation des grains ; (c) ces mesures ne sont pas sensibles à la surface des grains dans cette gamme d'épaisseur.

Pour confirmer les conclusions faites dans le cas de l'argent, la relaxation des contraintes a été mesurée dans le cas du molybdène. La similarité de l'argent et du molybdène en terme de masse atomique ($M_{Ag} = 47$; $M_{Mo} = 42$) laisse prévoir des transferts thermiques similaires. Etant cependant un matériau à haute température de fusion (*cf.* chapitres 1 et 3), il est connu que le molybdène est peu mobile ; ce caractère faiblement diffusif permet ainsi de mettre de côté la croissance 3D et les phénomènes de relaxation de contraintes dans les joints de grains. Par conséquent, seules des relaxations dues aux contraintes thermiques et à la "surface" sont attendues. Par "relaxation de surface", nous ne savons cependant pas identifier quels sont les mécanismes et ne sommes pas sûrs qu'ils soient réellement associés à la surface. Dans une logique de fidélité aux notations de l'argent, nous avons cependant choisi de garder cette appellation. Pour vérifier cela, une couche de molybdène a été déposée à 0.28 nm·s^{-1} pendant 5 min et 24 s pour obtenir une couche de 91 nm d'épaisseur. La relaxation de contraintes observée après dépôt a pu être ajustée par une somme de deux fonctions exponentielles :

$$\overline{\sigma}(t) = \overline{\sigma}_{tot} - \overline{\sigma}_{surf.} \exp\left(\frac{-t}{\tau_{surf.}}\right) - \overline{\sigma}_{th.} \exp\left(\frac{-t}{\tau_{th.}}\right) \tag{5.2.18}$$

L'absence d'amélioration de l'ajustement à trois fonctions exponentielles et une valeur de $\tau_{th.}$ similaire à l'argent (tableau 5.5) vont ainsi dans le sens des hypothèses proposées : la relaxation du molybdène est bien liée à la thermique et à un second phénomène. A partir de $\nu_{Mo} = 0.31$, $E_{Mo} = 329$ GPa, et $\alpha_{\mathrm{Mo}} = 5.0 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}, une température de $\Delta T^{max}_{relax.} = 17.9$ K est obtenue comme attendue. En effet, la vitesse de dépôt étant deux fois plus faible pour Mo, le temps de

$\overline{\sigma}_{tot.}$ [MPa]	$\overline{\sigma}_{surf.}$ [MPa]	$\tau_{surf.}$ [s]	$\overline{\sigma}_{th.}$ [MPa]	$\tau_{th.}$ [s]	$\Delta T^{max}_{relax.}$ [K]	χ^2
107.7 [7]	7.1	17.7	98.9	220.2	17.9	0.41

Table 5.4 Paramètres d'ajustement associés à la relaxation de contraintes du molybdène (équation 5.2.18).

dépôt pour une couche de 91.0 nm est beaucoup plus important pour une même épaisseur de couche. De ce fait, pour une quantité d'atomes déposée et donc une énergie similaire, les phénomènes de pertes thermiques sont plus longuement présents, permettant d'obtenir une température finale plus basse pour une épaisseur plus grande. Ce résultat confirme ainsi que seul le mécanisme associé aux "surface" est mesuré dans le cas du molybdène. Cela montre aussi que la relaxation à trois exponentielles est bien caractéristique de l'argent et certainement liée à sa mobilité et sa croissance de type Völmer-Weber.

Finalement, en supprimant l'effet thermique associé à chaque puissance, des courbes de relaxations intrinsèques sont obtenues (figure 5.10). Leur similitude confirme les résultats du chapitre 4 : la puissance de dépôt a peu d'effet sur la couche dans la gamme étudiée.

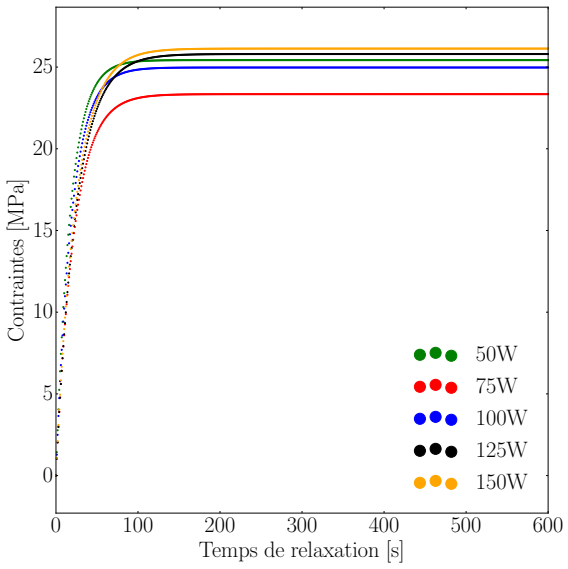


Fig. 5.10 Relaxations intrinsèques des contraintes dans les couches d'argent déposées à différentes puissances (à 2.0 μbar et 15 cm de distance cible-substrat). L'effet thermique a été retiré par soustraction de sa composante.

5.2.3.3 Bilan sur l'effet de la puissance.

Cette étude sur la relaxation des contraintes en fonction de la puissance a permis de mettre en évidence, dans le cas de l'argent, trois effets à trois échelles de temps différentes.

Le premier effet a été associé à l'échauffement intrinsèque lors du dépôt de couches d'argent par pulvérisation. Par mesure de la température pendant et après dépôt, il a été possible d'identifier un temps caractéristique de 200 s pour ces phénomènes thermiques. Le second effet a été associé à la surface des grains. Lors de l'arrêt des dépôts, une restructuration de la surface a lieu du fait de l'absence de supersaturation. Les grains retrouvent une forme de surface plus proche de l'équilibre. Le temps caractéristique de ce phénomène est de l'ordre de 20 s. Le troisième et dernier effet a

été quant à lui associé aux joints de grains. Beaucoup plus rapide que les autres avec un temps caractéristique de l'ordre de 2 s, cette relaxation a été associée à la rétrodiffusion des adatomes depuis les joints de grains. Ceci a été vérifié par comparaisons aux phénomènes mécaniques se déroulant en régime permanent, c'est-à-dire en fin de dépôt.

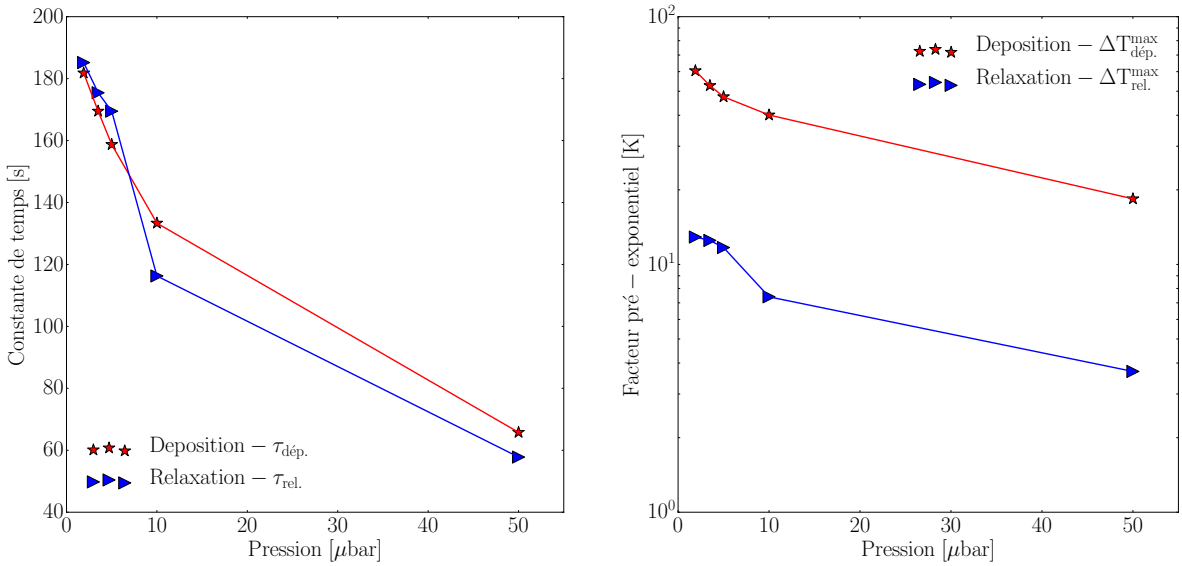
Ces hypothèses ont été vérifiées en comparant les phénomènes mesurés au cas du molybdène. En somme, l'instabilité des couches d'argent est non seulement liée au procédé de dépôt lui-même mais également à la microstructure des couches et aux propriétés de diffusion du matériau.

5.2.4 Effets de la pression de dépôt.

De manière analogue à l'effet de la puissance de dépôt sur la relaxation, il a semblé judicieux de s'intéresser à celui de la pression et ainsi de l'énergie cinétique des espèces déposées. Celle-ci joue en effet un rôle conséquent sur la microstructure de la couche lors du dépôt. Il a été question de mesurer la dynamique thermique lors du dépôt et de la relaxation dans un premier temps, puis d'identifier les différentes constantes de temps et l'amplitude des phénomènes associés.

5.2.4.1 Mesure des constantes de temps de refroidissement.

Les mesures de température aux différentes pressions de travail ont mis en évidence un abaissement des temps caractéristiques de chauffage $\tau_{dép.}$ et de refroidissement $\tau_{relax.}$ par augmentation de la pression (figure 5.11(a)). Ceci s'explique par le fait que les échanges gazeux s'intensifient à haute pression, ce qui augmente le refroidissement. Ces résultats sont en accord avec le modèle thermique (équation 5.2.12), selon lequel ces temps caractéristiques sont inversement proportionnels à la pression P.



(a) τ. **(b)** ΔT^{max}.

Fig. 5.11 Ajustement exponentiel de l'évolution de la température aux différentes pressions : (5.11(a)) constantes de temps et (5.11(b)) facteurs pré-exponentiels. Ces dépôts ont été effectués à 50 W et 15 cm.

De leur côté, les amplitudes diminuent aussi du fait de l'augmentation de la pression. En ce qui concerne l'amplitude de dépôt, ceci s'explique par le plus faible flux entrant $\Phi_{ent.}$, lié à une plus faible énergie cinétique incidente. En effet, la vitesse de dépôt est similaire dans cette gamme

de pression tandis que l'énergie cinétique des espèces est plus faible à haute pression (voir chapitre 4). En supposant une faible variation de l'effet du bombardement électronique dans cette gamme de pression en dépôt DC [186], on s'attend donc ici à un échauffement plus faible à haute pression. Cette hypothèse peut cependant être remise en cause par des études montrant que l'énergie totale par atome augmente avec la pression [193]. Néanmoins, nous nous sommes appuyés sur le fait que la vitesse de dépôt variait peu dans notre cas. En ce qui concerne l'amplitude de relaxation, la différence s'explique par les plus faibles températures maximales atteintes à hautes pressions.

En résumé, contrairement à la puissance, la variation de pression de dépôt possède un fort impact sur la dynamique d'échauffement et de refroidissement lors du processus de dépôt d'une couche d'argent. Une augmentation de pression favorise les échanges thermiques et réduit les temps caractéristiques de diminution de température.

5.2.4.2 Déconvolution des différentes relaxations.

La relaxation des contraintes mécaniques a ensuite été étudiée en fonction de la pression (figure 5.12). La pression était fixée à la même valeur pendant et après dépôt. De manière similaire à ce qui avait été fait pour la puissance, les relaxations de contraintes ont été déconvoluées à l'aide de l'équation (5.2.1) pour obtenir constantes de temps et amplitudes des trois exponentielles.

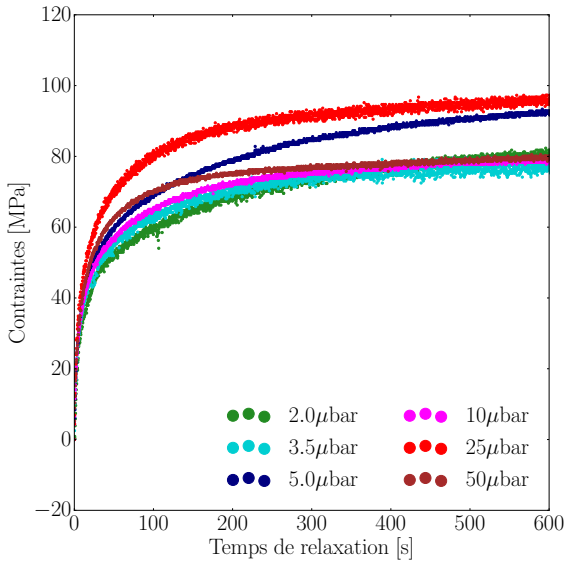
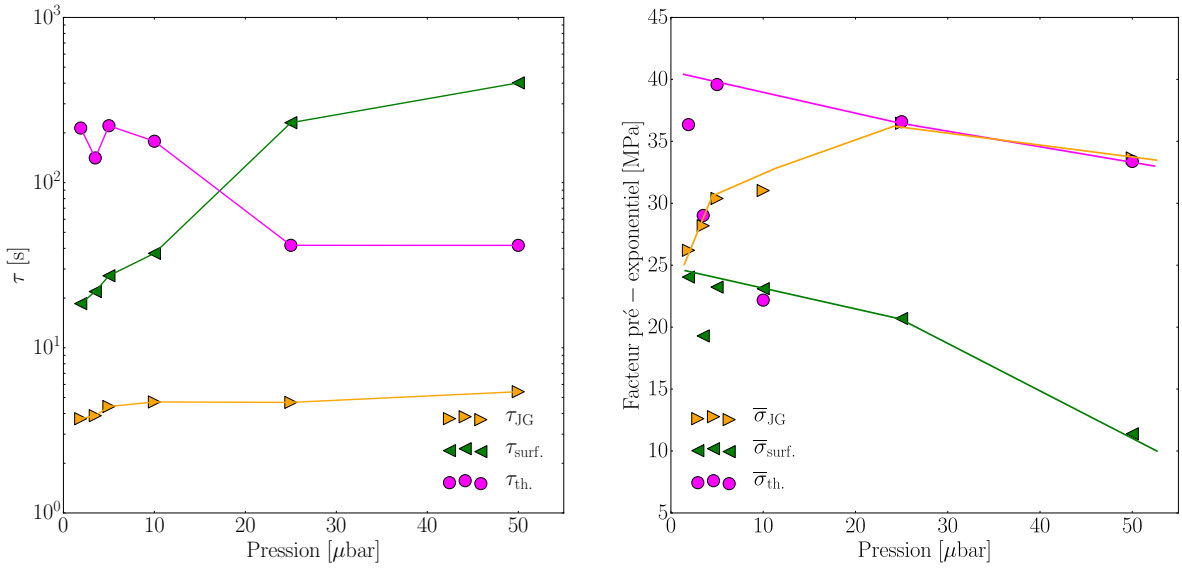


Fig. 5.12 Courbes d'évolutions de la contrainte en fonction du temps de relaxation, à différentes pressions. Les dépôts préalables ont été effectués à la même pression, à 50 W et et une distance cible-substrat de 15 cm.

Grâce aux résultats des mesures thermiques (figure 5.11(a)) et au formalisme de déconvolution, il est une nouvelle fois possible d'identifier $\tau_{th.}$. Du fait de la forte diminution de $\tau_{relax.}$ avec la pression, l'attribution de $\tau_{th.}$ à la thermique est cependant moins directe que dans le cas de la puissance. En effet, l'ordre de grandeur de $\tau_{th.}$ change fortement avec la pression. Ainsi, les ordres de grandeurs de $\tau_{th.}$ et $\tau_{surf.}$ s'inversent au-dessus de 10 μbar. Cette attribution a ainsi été faite de manière arbitraire de notre part. De leur côté, les constantes de temps associées aux phénomènes de joints de grains τ_{JG} sont aisément différenciables par leur très faible ordre de grandeur. Finalement, chacune des constantes de temps est attribuée telle que sur la figure (5.13(a)), de même que pour les amplitudes (figure 5.13(b)).



(a) τ. **(b)** $\overline{\sigma}$.

Fig. 5.13 Résultats de l'ajustement, à partir de l'équation (5.2.1), des courbes de relaxation de contraintes dans les couches d'argent obtenues à différentes pressions : (5.8(a)) constantes de temps et (5.8(b)) facteurs pré-exponentiels.

L'amplitude des contraintes thermiques $\overline{\sigma}_{th.}$ diminue du fait de la diminution de la température finale lorsque la pression augmente.

L'augmentation de la constante $\tau_{surf.}$ avec la pression s'explique par le caractère moins énergétique des dépôts. Il a été vu précédemment qu'une augmentation de pression permettait en effet d'obtenir une microstructure avec des grains de plus faible rapport d'aspect. Autrement dit, les grains obtenus à haute pression sont d'une forme plus proche de la forme d'équilibre thermodynamique. La force motrice est moins élevée et la restructuration est donc plus lente, justifiant une temps caractéristique $\tau_{surf.}$ plus élevé. Une autre explication est thermique. Les température atteinte en fin de dépôt étant plus faibles à hautes pressions, il est probable que la diffusion de surface soit d'autant plus faible, ralentissant la cinétique de relaxation. A partir de 25 μbar, la stagnation de cette constante de temps s'expliquerait par le plus faible changement d'énergie cinétique, malgré la diminution de vitesse de dépôt.

En accord avec cette hypothèse, l'amplitude associée $\overline{\sigma}_{surf.}$ diminue également (figure 5.13(b)). L'écart à l'équilibre étant plus faible, l'amplitude du phénomène est, en conséquence, plus faible. A partir du modèle de Mullins concernant les processus d'arrondissement des grains et de rainurage des joints de grains [199], cette relaxation de contraintes $\overline{\sigma}_{surf.}$ peut être considérée proportionnelle à la profondeur de rainurage des joints de grains [116]. Le creusement des joints de grains Δh s'écrit ainsi :

$$\Delta h = \frac{\overline{\sigma}_{surf.} \cdot h_f}{\sigma^*} \tag{5.2.19}$$

où σ^* représente les contraintes en extrême surface de la couche. Une amplitude $\sigma_{surf.}$ plus élevée traduit ainsi un creusement des joints de grains et un changement de forme de grains plus important. Le modèle de Mullins va ainsi dans le même sens que les hypothèses avancées précédemment. En conclusion, une plus grande pression de dépôt favorise l'obtention de grains plus stables en surface et la diminution de la relaxation des contraintes associées $\overline{\sigma}_{surf.}$ (éventuellement due à un effet de la température en fin de dépôt).

La constante de temps τ_{JG} s'est avérée quant à elle relativement constante avec la pression. On

pouvait noter une légère augmentation, traduisant un ralentissement de la diffusion en dehors des grains. Pour expliquer cet effet, deux raisons peuvent être évoquées. La première est une nouvelle fois le caractère hors équilibre du dépôt à basse pression. Le dépôt étant plus éloigné de l'équilibre à basse pression, la dynamique de relaxation liée au retour à l'équilibre serait alors plus élevée et son temps caractéristique plus faible. La seconde raison est liée à la légère diminution de la température finale. Celle-ci, plus faible à haute pression, aurait tendance à réduire la dynamique de relaxation et ainsi à augmenter le temps caractéristique associé. L'origine exacte n'a pas pu être déterminée ici.

L'amplitude $\overline{\sigma}_{JG}$ associée augmente quant à elle avec la pression (figure 5.13(b)). Comme pour l'étude de la puissance, ce constat est associée aux contraintes permanentes mesurées en fin de dépôt. Autrement dit, cette relaxation de contraintes prend naissance dans la rétro-diffusion des adatomes depuis les joints de grains vers la surface de la couche. Cette hypothèse se vérifie une nouvelle fois par la proportionnalité entre la valeur absolue des contraintes compressives permanentes et les contraintes $\overline{\sigma}_{JG}$ mesurées (figure 5.14). Cette relaxation est donc liée à la densité des joints de grains et à la forme des grains.

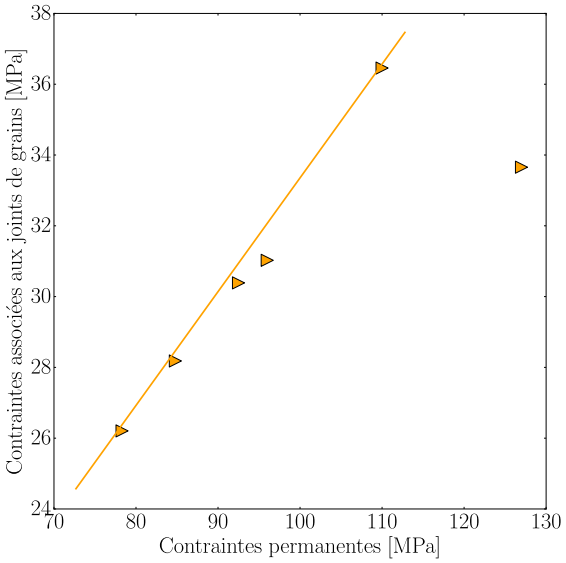


Fig. 5.14 Contraintes mesurées aux joints de grains par déconvolution de la relaxation en fonction de la valeur absolue des contraintes permanentes mesurées lors du dépôt. Ces points correspondent aux différentes pressions utilisées. Les contraintes permanentes sont de nature compressive et normalement de signe négatif.

A nouveau, il est possible de retrancher les effets thermiques aux relaxations mesurées (figure 5.15). Selon la pression de dépôt, deux types de relaxation apparaissent alors : (a) une relaxation dite "lente", à basse pression (2.0 μbar-10 μbar) et haute énergie cinétique ; (b) une relaxation dite "rapide", à haute pression (25 μbar-50 μbar) et faible énergie cinétique. La relaxation "lente" prend racine dans des phénomènes de relaxation de joints de grains et de surface tandis que la relaxation "rapide" prend majoritairement racine dans les phénomènes de joints de grains. Ceci valide ainsi le fait qu'une couche déposée à haute pression est plus proche de l'équilibre thermodynamique et se relaxe majoritairement au niveau de ses joints de grains.

Afin de valider l'hypothèse reliée à l'énergie cinétique, les dépôts par pulvérisation ont enfin été comparés à un dépôt de 40.0 nm d'argent par évaporation. En considérant que les dépôts par évaporation sont effectués proches de l'équilibre et à faible énergie cinétique, seuls les effets

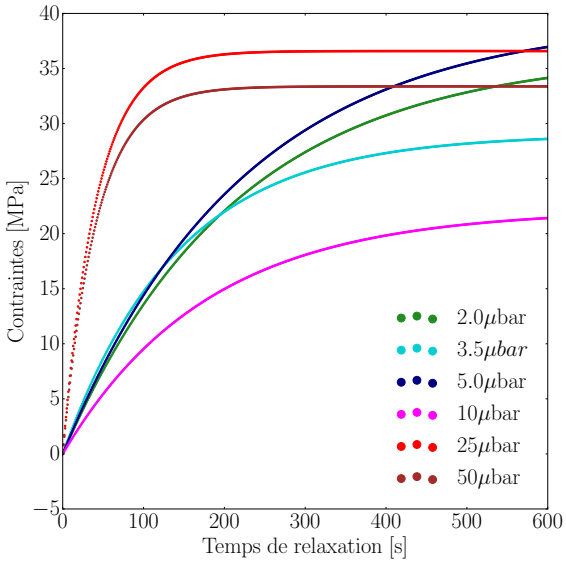


Fig. 5.15 Relaxations des contraintes intrinsèques dans des couches d'argent déposées à différentes pressions. L'effet thermique a été retiré par soustraction de sa composante.

thermiques et de joints de grains doivent être pris en compte dans l'équation (5.2.1). La forme des joints de grains est en effet proche de celle de l'équilibre et leur surface ne change pas -ou peu- après dépôt. Pour rappel, la cellule de dépôt utilisée ne présente pas de refroidissement ; l'échauffement du substrat est dû au rayonnement thermique de cette cellule.

L'ajustement à trois fonctions exponentielles s'est avéré inutile car présentant une amplitude nulle pour l'un des trois termes. Deux constantes de temps apparaissent : 2.3 s et 246 s. Les dépôts par évaporation étant faits à des pressions d'environ 10^{-6} μbar, la constante de temps $\tau_{th.}$ est attendue de l'ordre de 200 s. Par conséquent, les phénomènes de joints de grains ont été associés à la seconde constante de temps égale à 2.3 s.

Les dépôts par évaporation ne présentent donc pas de relaxation de surface, en accord avec l'hypothèse du dépôt proche de l'équilibre. Cette absence de relaxation en surface semble cependant en contradiction avec la littérature, où une relaxation de surface des grains d'or est observée [114]. La propension de l'argent à diffuser ($D_0^{Ag} = 2.2 \cdot 10^{-7}$ m$^2 \cdot$ s^{-1}, d'après [208]) est en effet du même ordre que celle de l'or ($D_0^{Au} = 1.5 \cdot 10^{-7}$ m$^2 \cdot$ s^{-1}). On s'attendrait donc à observer les mêmes phénomènes de surface dans un cas classique d'évaporation thermique d'argent. Cette absence peut néanmoins s'expliquer par le chauffage important du fait de la radiation lors du dépôt, pouvant également favoriser l'obtention de grains plus stables lors du dépôt. Le chauffage n'étant pas traité explicitement dans la littérature, il nous est donc impossible d'aller plus loin dans la comparaison.

$\overline{\sigma}_{tot.}$ [MPa]	$\overline{\sigma}_{JG.}$ [MPa]	$\tau_{JG.}$ [s]	$\overline{\sigma}_{th.}$ [MPa]	$\tau_{th.}$ [s]	χ^2
28.0	8.0	2.3	20.0	246	0.04

Table 5.5 Paramètres d'ajustement associés à la relaxation des contraintes dans les dépôts d'argent par évaporation.

Ces résultats confirment ainsi l'hypothèse selon laquelle les grains d'argent sont plus proches de l'équilibre et ainsi plus stables à haute pression lors du dépôt par pulvérisation. Les phénomènes associés à la surface disparaissent ainsi, tandis que les phénomènes liés aux joints de grains persistent.

5.2.4.3 Bilan sur l'effet de la pression.

En s'appuyant sur les résultats précédents, cette étude a mis en évidence l'importance de l'énergie cinétique quant à la stabilité des couches d'argent. Particulièrement, il a été montré que l'augmentation de pression stabilisait les grains. Ces hypothèses ont finalement été validées par la comparaison à des relaxations de dépôt par évaporation. De leur côté, les phénomènes au niveau des joints de grains ont vu leur amplitude augmenter avec la pression.

5.2.5 Bilan.

En résumé, cette partie a mis en avant différents phénomènes se déroulant après l'arrêt du dépôt de couches d'argent.

Tout d'abord, les mesures thermiques ont montré l'importance des paramètres de dépôt dans l'échauffement intrinsèque du substrat. Puissance et pression ont des effets antagonistes : la puissance favorise l'échauffement tandis que la pression le défavorise. Ceci est évidemment vrai dans la géométrie de mesure de la chambre MISSTIC mais également dans la gamme de vitesses de dépôt utilisée.

L'ajustement des relaxations de contraintes mesurées après dépôt a mis en lumière la présence de trois cinétiques de relaxation. Par comparaison à l'échelle de temps de diminution de température, il a été d'abord possible d'isoler la contribution des contraintes thermiques. Cette relaxation dépend fortement de la pression dans la chambre, au contraire de la puissance. Deux autres phénomènes restaient alors à identifier. L'un d'eux, de très court temps caractéristique, a été associé à la diffusion d'adatomes en surface depuis les joints de grains. Son amplitude est bien corrélée aux contraintes permanentes. Le second a été quant à lui attribué au changement de forme de la surface des grains. Il est donc alimenté par la rétro-diffusion des atomes depuis les joints de grains.

Ainsi, l'étude de la relaxation a montré que la pression de dépôt influençait grandement la stabilité des grains. Particulièrement, une pression de dépôt importante favorise des grains plus stables sur le plan thermodynamique. Une haute pression favorise également, tout comme une haute puissance, la rétro-diffusion des adatomes depuis les joints de grains. La puissance n'a en revanche pas d'effets sur les grains eux-mêmes.

Il faut noter que ces relaxations de 600 s n'ont pas présenté de recristallisation dans les grains. Ces phénomènes étant très lents, il aurait fallu mesurer cette relaxation pendant plus d'une dizaine d'heures, ce qui n'était pas gérable d'un point de vue de la quantité de donnée acquise et du temps de traitement.

Ce formalisme sera par la suite appliqué à des couches non continues afin de mieux comprendre leurs instabilités à leurs épaisseurs respectives. Dans un second temps, ces idées seront utilisées pour des dépôts séquencés qui permettent de jouer sur la microstucture des couches d'argent.

5.3 Application à des épaisseurs intermédiaires.

A la lumière des mécanismes de croissance étudiés dans le chapitre 4 ainsi que du formalisme développé sur l'instabilité des couches continues de 40 nm, nous avons traité l'instabilité mécanique de couches de 5 nm à 20 nm.

5.3.1 Etude de la relaxation finale des couches à différentes épaisseurs.

Le chapitre 4 a permis de mettre en avant diverses étapes de croissance des couches minces d'argent *i.e.* nucléation, croissance, coalescence, percolation, film continu, film uniforme. Afin d'évaluer l'instabilité mécanique à ces différents instants du dépôt, des films de 5.0 nm, 9.0 nm et 20.0 nm ont été réalisés à 50 W et 2.0 μbar, à une distance de 15 cm. Dans ces conditions, le dépôt de

5.0 nm permet d'obtenir une couche formée d'îlots en pleine coalescence. Le dépôt à 9.0 nm se situe entre le seuil de percolation et l'obtention d'une couche continue. Enfin la couche de 20.0 nm correspond à une couche homogène de plus faible épaisseur que la couche modèle de 40.0 nm. La relaxation de ces dépôts a ainsi été suivie mécaniquement pendant 300 s [8] (figure 5.16).

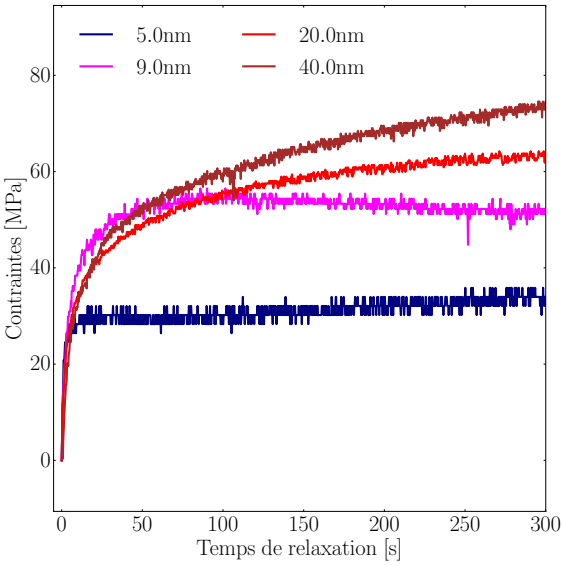


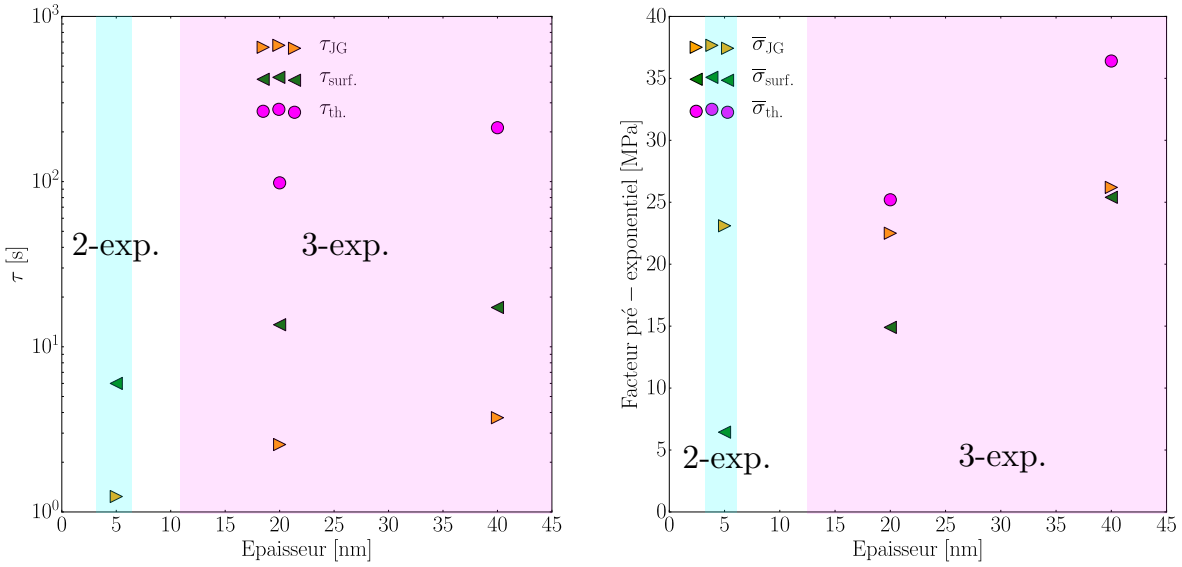
Fig. 5.16 Evolution des contraintes après des dépôts de couches d'argent par pulvérisation à 50 W, 2.0 μbar et 15 cm de la cible à différentes épaisseurs.

Les courbes mettent très clairement en évidence une augmentation de l'amplitude de relaxation avec l'épaisseur. Toujours à l'aide de l'équation (5.2.1), elles ont été ajustées afin de comprendre cette variation d'amplitude et d'estimer l'influence de chacun des facteurs de relaxation (figure 5.17). Comme attendu, les ajustements à trois exponentielles ont très bien fonctionné sur les couches uniformes, *i.e.* de 20.0 nm et 40.0 nm. De son côté, la relaxation du dépôt de 5.0 nm a pu être ajustée à l'aide d'une somme de deux exponentielles. En revanche, après avoir augmenté lors des premières secondes, le produit contraintes·épaisseur du dépôt de 9.0 nm rediminue ensuite, rendant le formalisme caduc.

Le dépôt étant très court à 5.0 nm, l'effet de chauffage est très faible ($\approx 2K$). Concernant les constantes de temps, la rapidité des phénomènes s'explique par le fait que la couche est très instable du fait de sa discontinuité. Les premiers joints de grains étant tout juste formés à cette épaisseur, ces interfaces ne sont pas assez stables pour permettre leur existance définitive. Les atomes constituant ces joints diffusent donc très rapidement lors de l'arrêt du dépôt. Egalement, la taille des grains étant faible, leur changement de forme est très rapide. L'amplitude des phénomènes est quant à elle directement liée à la taille d'îlots et la densité de joints de grains plus faible. Les îlots de plus faible taille ont une forme plus proche de l'équilibre.

Comme précisé ci-dessus, la relaxation du dépôt à 9.0 nm n'est pas ajustable par l'équation (5.2.1). Ceci tient au fait que de légers phénomènes de compressions ont lieu après la relaxation (à partir de 100 s sur la figure 5.17), ce qui pose la question de leurs origines. On peut y voir la rétractation de certains joints de grains du fait de leur instabilité, réduisant les forces de tensions présentes dans la couche. On peut aussi y voir la présence d'une diffusion dans les joints de grains hors dépôt. Notre choix s'est porté sur la première hypothèse, conformément aux relaxations observées lors des mesures optiques. Se pose alors une seconde question : pourquoi ne pas avoir

8. Les relaxations de 600 s présentaient des sauts ne permettant pas l'interprétation sur les 600 s de mesure.



(a) τ. **(b)** $\overline{\sigma}$.

Fig. 5.17 Résultats de l'ajustement, à partir de l'équation (5.2.1), des courbes de relaxation de contraintes dans les couches d'argent obtenues à différentes épaisseurs (figure 5.16) : la figure (5.17(a)) correspond aux constantes de temps tandis que la figure (5.17(b)) correspond aux facteurs pré-exponentiels.

observé ces phénomènes pour le dépôt à 5.0 nm ? Ceci peut résider dans l'avancement du dépôt et dans la continuité de la couche. Nous n'avons pas pu expliquer ce phénomène.

Les phénomènes observés sur des dépôts de 20.0 nm et 40.0 nm sont similaires. Les constantes de temps sont en effet du même ordre de grandeur. En revanche, les amplitudes associées sont différentes. Les contraintes thermiques $\overline{\sigma}_{th.}$ sont plus élevées du fait du plus grand temps de dépôt et en conséquence du plus fort apport énergétique. Les amplitudes $\overline{\sigma}_{JG}$ et $\overline{\sigma}_{surf.}$ augmentent quant à elles du fait de la plus grande profondeur des joints de grains. Ceci favorise en effet la diffusion d'adatomes dans et hors des joints de grains et ainsi le changement de forme de surface. Ce comportement est similaire à celui observé dans la littérature [114]. En effet, les phénomènes dits de surface y étaient amplifiés avec l'épaisseur de la couche d'or, tout comme ici avec l'argent. Aucune explication n'était cependant donnée. Aussi, il est probable que la température finale joue un rôle dans l'amplitude de ces relaxations, puisque la température favorise la diffusion de surface.

5.3.2 Bilan.

Pour conclure, cette étude a montré que l'épaisseur de couche a des effets importants sur sa stabilité mécanique. Le formalisme appliqué tout au long de cette partie s'est avéré limité lorsque les couches étaient discontinues. Notamment, son application à des épaisseurs plus petites que 5.0 nm -non présentés ici- a été infructueux du fait de le complexité des phénomènes s'y déroulant. A 5.0 nm, c'est à dire après le début de coalescence, les effets thermiques sont absents et seuls les phénomènes au niveau des joints de grains et à la surface des grains ont été observés. Entre la percolation et la couche continue, les phénomènes de compression -ou de relâchement de tension- en fin de relaxation n'ont pas permis d'utiliser le formalisme d'ajustement. Ceci a été expliqué par la possible rétractaction des joints de grains lors de ces phases de relaxation. Enfin pour des couches uniformes, l'augmentation d'épaisseur intensifie chacune de relaxations. Il serait ainsi intéressant

de poursuivre l'étude à plus haute épaisseur afin de vérifier ces hypothèses, d'autant plus que plusieurs grains peuvent alors apparaître dans l'épaisseur du film.

5.4 Application à des dépôts séquentiels.

Dans le chapitre 4, la relaxation était utilisée comme levier afin de contrôler la microstructure. L'idée était d'interrompre le dépôt périodiquement afin de permettre à la couche de se relaxer tout en mesurant les contraintes. L'interruption du dépôt permet ainsi le retour à l'équilibre thermodynamique et le changement de forme des grains. Une plus faible température finale est dans le même temps attendue du fait de la dissipation continue de l'énergie accumulée. Aussi d'après les considérations de ce chapitre, la relaxation finale des contraintes mécaniques attendue est plus faible. En gardant à l'esprit les ordres de grandeurs $\tau_{JG} \simeq 3$ s, $\tau_{surf.} \simeq 20$ s et $\tau_{th.} \simeq 200$ s, deux ratios a/b de temps de croissance et d'interruption ont été sélectionnés : 1 s/5 s et 1 s/15 s pour permettre ou non le changement de forme des grains en surface. Un dépôt continu est ici comparé aux dépôts séquentiels dans des conditions similaires de dépôt (50 W, 5 μbar, 15 cm) ; le nombre de périodes n a été adapté à l'épaisseur finale de 40.0 nm.

5.4.1 Estimation des températures finales.

L'écart de température maximal en fin de dépôt, noté ΔT_{fin}, est attendu plus petit dans le cas des dépôts séquencés, du fait des relaxations intermédiaires. Cet effet peut être estimé théoriquement à partir des mesures thermocouple effectuées lors des dépôts continus. Connaissant le ratio entre temps de dépôt et temps d'arrêt a/b, le nombre de cycle n, les constantes de temps de chauffage et de refroidissement $\tau_{relax.}$ et $\tau_{dép.}$ ainsi que le facteur pré-exponentiel $\Delta T_{dép.}^{max}$, l'écart de température final attendu est donné par la somme géométrique suivante :

$$\Delta T_{fin}^{n,a/b} = B \exp\left(\frac{-b}{\tau_{relax.}}\right)\left[1 - \exp\left(\frac{-a}{\tau_{dép.}}\right)\right] \times \sum_{i=0}^{n-1} \exp\left(\frac{-b \cdot i}{\tau_{relax.}}\right). \tag{5.4.1}$$

Les températures finales théoriques données dans le tableau (5.6) peuvent ainsi être corrélées à la température maximale extraite à partir de l'amplitude de $\overline{\sigma}_{th.}$.

Dépôts	$\Delta T_{fin}^{n,a/b}$ [K]
Continu	17.9
a/b =1 s/5 s	8.3
a/b =1 s/15 s	3.2

Table 5.6 Ecart de température maximal théorique obtenu en fin de dépôt, selon les différents types de dépôts. Ces températures sont calculées à partir de l'équition (5.4.1).

5.4.2 Déconvolution des différents effets.

Les courbes de relaxation de contraintes, obtenues après dépôt, sont présentées dans la figure (5.18). L'amplitude de relaxation est respectivement réduite d'un facteur 2 pour des temps d'arrêt de 5 s et d'un facteur 3 pour des interruptions de 15 s.

La méthode de déconvolution a été appliquée afin d'identifier l'influence du dépôt séquencé sur chaque type de relaxation (figure 5.19). Pour chaque dépôt, les temps caractéristiques associés aux relaxations sont relativement semblables. En considérant, par hypothèse, que les dépôts séquencés stabilisent les joints de grains et la surface des grains, les temps caractéristiques associés devraient

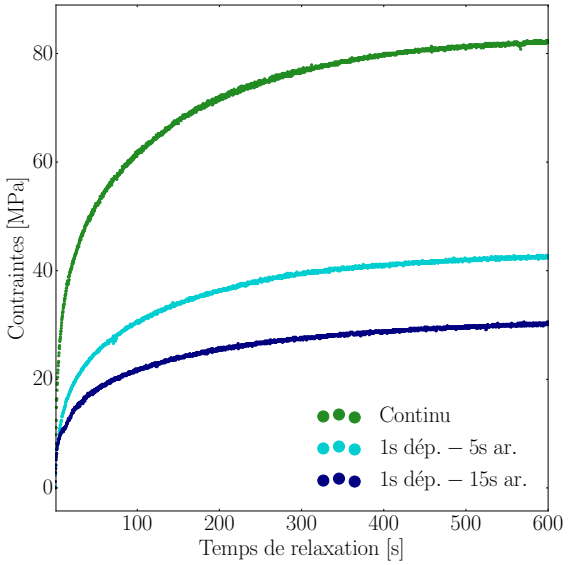
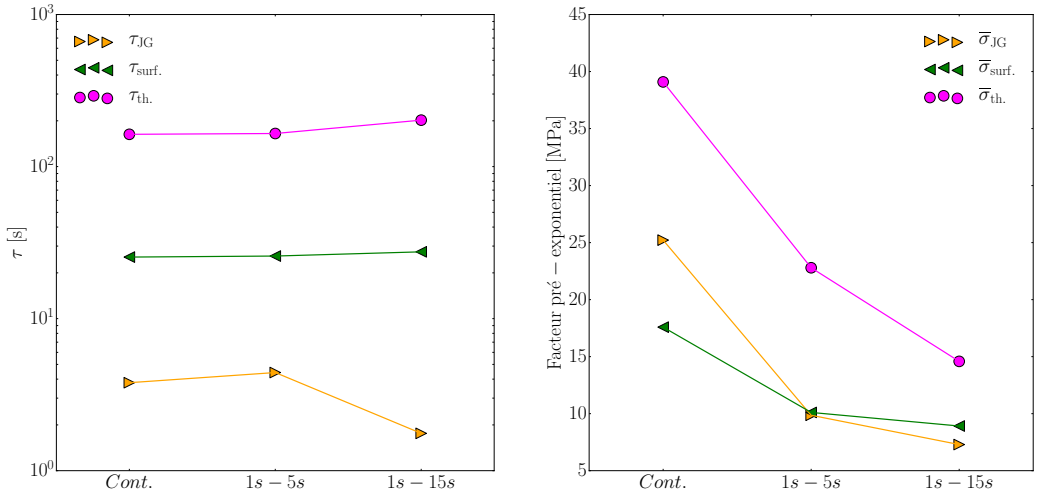


Fig. 5.18 Evolution de la contrainte en fonction du temps de relaxation, après dépôts séquentiels de différents ratios a/b. Ces dépôts ont été effectués à 50 W, 5 μbar et 15 cm de la cible.

être plus grands, paradoxalement à ce qui est observé. Nous n'avons pas pu trouver d'explication à cet effet. Les amplitudes diminuent toutes lorsque le temps de relaxation augmente. De manière cohérente avec l'écart théorique $\Delta T_{fin}^{n,a/b}$, les contraintes thermiques diminuent à mesure que le temps de relaxation augmente. L'écart de température final ΔT_{fin}, calculé à partir de $\overline{\sigma}_{th.}$ et des caractéristiques mécaniques du système, est aussi en bon accord avec cette température théorique (tableaux 5.6 et 5.7), *modulo* une différence qui peut être attribuée au contact thermique du thermocouple. Cette analyse confirme ainsi la forte dissipation d'énergie pendant l'arrêt des dépôts.



(a) τ. **(b)** $\overline{\sigma}$.

Fig. 5.19 Résultats de l'ajustement, à partir de l'équation (5.2.1), des relaxations de contraintes dans les couches d'argent obtenues pour les dépôts continu et séquentiels : la figure (5.19(a)) correspond aux constantes de temps tandis que la figure (5.19(b)) correspond aux facteurs pré-exponentiels.

Comme le montrent les images AFM des trois couches après dépôt (figure 4.28), les dépôts séquencés permettent d'obtenir de plus gros grains. Les temps d'arrêt de dépôt permettent la diffusion des adatomes et la restructuration des grains. Ceci stabilise donc les grains à mesure que le dépôt progresse et favorise leur grossissement. Dans le même temps, cela réduit la densité finale de grains et de joints de grains. Ces effets expliquent ainsi la baisse des amplitudes $\overline{\sigma}_{JG}$ et $\overline{\sigma}_{surf.}$. Ces résultats sont finalement en accord avec des études similaires effectuées sur des couches d'argent déposées par MBE. A partir de couches de même épaisseur mais avec des tailles de grains différentes, Flötotto *et al.* ont pu montrer que l'amplitude des relaxations était inversement proportionnelle à la taille des grains [204]. Autrement dit, une plus grande taille de grains favoriserait une relaxation finale de plus faible amplitude, telle qu'observée ici. Nos résultats sont également cohérents avec les conclusions avancées concernant la vitesse de dépôt, puisque l'amplitude de la relaxation est plus faible lorsque la vitesse moyenne de dépôt diminue (ce qui n'était pas le cas dans l'étude en fonction de la puissance), comme l'avaient montré Flötotto *et al.*. Il avait alors été proposé que la vitesse de dépôt intensifiait le changement de forme de la surface après dépôt. En considérant que les arrêts séquéncés agissent dans le sens de ce changement de forme, la diminution d'amplitude finale s'explique donc par la diminution de ce phénomène en fin de dépôt, celui-ci ayant eu lieu pendant les arrêts intermédiaires.

Le temps de relaxation permet finalement de jouer à la fois sur le réarrangement de la couche lors du dépôt mais aussi sur sa stabilité en fin de dépôt, en réduisant fortement l'amplitude de relaxation des contraintes.

	$\overline{\sigma}_{tot.}$ [MPa]	$\overline{\sigma}_{JG}$ [MPa]	τ_{JG} [s]	$\overline{\sigma}_{surf.}$ [MPa]	$\tau_{surf.}$ [s]	$\overline{\sigma}_{th.}$ [MPa]	$\tau_{th.}$ [s]	ΔT_{fin} [K]	χ^2
Continu	82.5	25.0	3.8	17.5	25.4	40.0	163	22.2	$1.97 \cdot 10^{-1}$
a/b =1 s/5 s	42.5	10.0	4.4	10.0	25.8	22.5	165	13.8	$1.12 \cdot 10^{-1}$
a/b =1 s/15 s	30.0	7.5	1.8	7.5	27.5	15.0	202	6.7	$9.92 \cdot 10^{-2}$

Table 5.7 Récapitulatif des résultats d'ajustement des relaxations de contraintes après des dépôts séquentiels (5.19). Ils sont complétés par l'écart de température final ΔT_{fin} calculé à partir de $\overline{\sigma}_{th.}$ et l'équation (5.2.15) ainsi que par le coefficient χ^2 traduisant la qualité de l'ajustement.

5.4.3 Bilan.

En résumé, le dépôt séquencé s'est avéré être un atout pour contrôler la microstructure du film, mais également sa stabilité finale. En introduisant un temps de relaxation de manière à favoriser les phénomènes de diffusion au niveau des joints de grains (5 s de relaxation), l'amplitude de ces derniers diminue fortement comme celle au niveau de la surface des grains. La relaxation des phénomènes intervient progressivement lors des dépôts intermédiaires et non totalement en fin de dépôt. Cela montre aussi que la relaxation des joints de grains et la modification de la surface des grains sont liés. Le premier phénomène alimente le second. En augmentant le temps de relaxation de 5 s à 15 s, l'amplitude de ces phénomènes diminue encore un peu plus, démontrant une plus grande stabilité des joints de grains et de la surface des grains en fin de dépôt, du fait d'une plus grande relaxation. Dans les deux cas, les contraintes thermiques diminuent fortement grâce à une dissipation progressive de l'énergie lors des arrêts de dépôt. En somme, les relaxations intermédiaires permettent d'approcher l'équilibre thermodynamique en utilisant la technique de dépôt hors équilibre qu'est la pulvérisation.

Il serait possible d'étudier les relaxations pendant les phases d'arrêt afin de les confronter à la partie (5.3) mais également pour en apprendre plus sur la relaxation à toutes épaisseurs. Néamoins, ces relaxations étant faites sur des temps très courts, le nombre de points de mesure est trop faible

pour un ajustement correct. Il faudrait augmenter la fréquence de mesure ou le temps de relaxation. Cela semble cependant être une piste très intéressante afin de mieux comprendre ces phénomènes.

5.5 Conclusion du chapitre.

Pour conclure, ce chapitre nous a permis de mettre en avant l'instabilité des couches d'argent après dépôt.

A partir d'un modèle thermique simplifié, il a d'abord été possible de calculer les dynamiques et les amplitudes d'échauffement et de refroidissement propres aux conditions de dépôts utilisées (puissance, pression, dépôt séquencé). Des mesures de température ont ensuite été employées dans l'étude de la relaxation des contraintes mécaniques après des dépôts des ces différentes conditions.

L'analyse en puissance a permis d'identifier que les relaxations de contraintes, et ainsi que l'instabilité des couches d'argent, prenaient naissance dans les joints de grains, la surface des grains et dans les différences de propriétés d'expansion thermique entre la couche et le substrat. On retiendra ici que ces phénomènes possèdent respectivement des temps caractéristiques $\tau_{JG} \simeq 3$ s, $\tau_{surf.} \simeq 20$ s et $\tau_{th.} \simeq 200$ s. La figure (5.20) résume ces différents mécanismes. L'étude en pression a quant à elle mis en avant l'importance de la microstructure de la couche dans sa stabilité finale.

L'étude de la relaxation de couches discontinues a souligné le fait que le modèle de relaxation se limite aux couches continues, soulignant ainsi la complexité de l'instabilité des couches avant qu'elles ne soient continues.

Pour terminer, le compréhension des phénomènes de relaxation a été mise à profit afin d'utiliser l'instabilité des couches d'argent comme un atout. Autrement dit, à travers des dépôts séquencés à différents ratios, cette instabilité a été employée pour obtenir des tailles de grains plus homogènes dans des conditions de dépôt identiques (puissance, pression, distance cible-substrat).

Finalement, les phénomènes de relaxation après dépôt se sont montrés aussi importants que ceux impliqués lors du dépôt, si bien que l'on puisse les considérer comme partie intégrante de la croissance d'une couche mince d'argent.

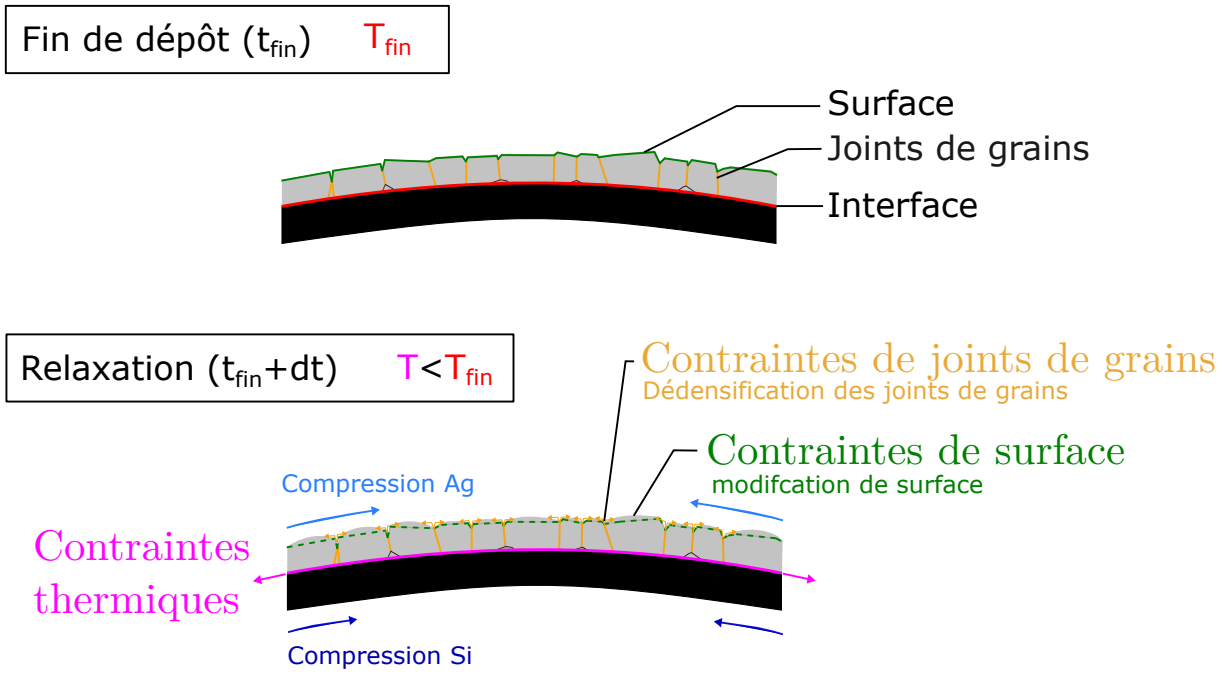


Fig. 5.20 Schéma récapitulatif des relaxations de contraintes observées dans les couches d'argent et des instabilités associées.

Chapitre 6

Etude de la croissance de l'argent sur l'oxyde de zinc.

Sommaire du chapitre

6.1 Spécificités de la sous-couche d'oxyde de zinc. 175
6.1.1 Structure cristalline et énergie de surface de l'oxyde de zinc. 175
6.1.2 Microstructure et composition chimique des couches d'oxyde de zinc. . . . 177
6.2 Effets sur les étapes pré-coalescence. 178
6.3 Effets sur les étapes post-coalescence. 181
6.4 Effets sur la diffusion post-couche continue. 182
6.5 Effets sur la cristallinité de l'argent. 185
6.6 Conclusion du chapitre. 187

Dans le cas des produits verriers bas-émissifs ou de contrôle solaire, l'argent est généralement déposé sur des sous-couches de croissance, en particulier l'oxyde de zinc pour sa transparence. Par comparaison à Ag/SiO_x, l'idée est ici d'évaluer l'influence de ce matériau d'intérêt industriel sur les différentes étapes de croissance des couches d'argent, précédemment décrites.

Dans un premier temps, l'oxyde de zinc sera étudié du point de vue de sa surface, en lien avec sa composition chimique et sa microstructure. Par la suite, chaque étape de croissance sera discutée en s'appuyant sur la comparaison avec le cas du SiO_x, afin de relier la croissance de l'argent aux paramètres clés de la sous-couche. Enfin, une dernière partie mettra en avant l'intérêt de l'oxyde de zinc vis-à-vis de la cristallisation de l'argent. On cherchera alors à faire le lien entre mécanismes de croissance et cristallisation. Les phénomènes de relaxation ne seront, quant à eux, pas été étudiés ici.

6.1 Spécificités de la sous-couche d'oxyde de zinc.

L'oxyde de zinc est un matériau très largement employé dans l'industrie du verre, de la chimie ou dans les céramiques, pour ne citer que quelques exemples. Un de se atouts est sa large bande interdite [3.37 eV] [211] et sa conductivité, qui contribuent à en faire un très bon candidat en tant qu'électrode transparente. La conductivité provient des défauts ponctuels et particulièrement des atomes de zinc situés en sites interstitiels et des lacunes en oxygène [212]. Ceux-ci donnent à ce semiconducteur un caractère de type n, qu'il est possible de moduler par des dopants tels que l'aluminium, le gallium ou le barium. Ceux-ci possédant un électron de valence supplémentaire par rapport au zinc, ils permettent d'introduire des nouveaux donneurs dans la bande de conduction. Ce dopage rend ZnO compétitif par rapport à d'autres oxydes transparents conducteurs très coûteux tels que l'ITO (Indium Tin Oxide) [213, 87]. Ainsi, le ZnO est très régulièrement employé industriellement sous sa forme dopée à l'aluminium ZnO :Al, appelée aussi AZO.

Dans le cas des dépôts par pulvérisation cathodique magnétron, ZnO peut être déposé à partir de cibles céramiques d'oxyde de zinc ou bien à l'aide de cibles métalliques de zinc et de dioxygène gazeux. Pour des raisons de conductivité en mode DC, les cibles céramiques sont généralement dopées à l'aluminium. Le dopage est quant à lui ajusté selon les applications. Afin de se rapprocher de la problématique industrielle verrière et pour des considérations techniques, nous nous sommes donc focalisés ici sur le cas de l'AZO déposé par pulvérisation cathodique magnétron DC. Cette partie est ainsi consacrée à une description des couches d'AZO employées.

6.1.1 Structure cristalline et énergie de surface de l'oxyde de zinc.

6.1.1.1 Structure cristalline et dopage de l'oxyde de zinc.

A température ambiante, l'oxyde de zinc cristallise selon la structure wurtzite dans le groupe d'espace $P6_3mc$ (figure 6.1). Cette structure est hexagonale, avec des paramètres de maille a et c respectivement égaux à 0.325 nm et 0.520 nm [1]. Dans la structure wurtzite, ZnO est un semiconducteur intrinsèque de type n pour les raisons évoquées précédemment [212]. D'un point de vue électronique, l'ajout d'aluminium permet d'augmenter la densité de porteurs de 10^{17} cm^{-3} à 10^{20} cm^{-3} [214]. En parallèle, ce dopage modifie l'énergie de la bande interdite, la faisant augmenter ou la diminuer selon les cas [215, 216].

D'un point de vue cristallin, Akdaug *et al.* [217] ont pu montrer par des analyses cristallographiques de nanoparticules que le dopage à l'aluminium permettait de réduire les paramètres de maille a et c. Bien qu'il permette d'obtenir une orientation préférentielle (002) après chauffage [218], une trop grande proportion d'aluminium peut aussi défavoriser cet effet [219]. La polarité de

1. Le ratio c/a est, dans une structure idéale, égal à $\sqrt{8/3}$. Celui-ci peut être légèrement inférieur à cette valeur lorsque la structure diffère de la structure idéale.

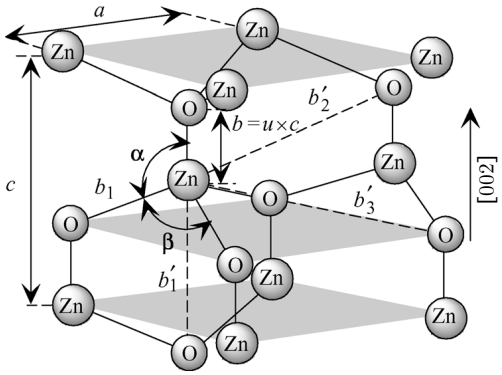


Fig. 6.1 Structure cristalline du ZnO de type wurtzite. Les grandeurs a et c sont les paramètres de maille de la structure.

l'oxyde de zinc peut elle aussi être affectée par la présence d'aluminium, comme il l'a été montré dans le cas de dépôts à l'aide d'un laser pulsé [220, 221]. La présence d'aluminium favoriserait, sur silice et saphir, l'obtention d'une terminaison Zn tandis que son absence donnerait une terminaison O. Finalement, les effets de l'aluminium sont multiples et complexes.

La présence d'aluminium joue un rôle sur la structure de l'oxyde de zinc et peut avoir des conséquences sur la croissance des couches d'argent. L'étude portant néanmoins sur la comparaison entre SiO_x et ZnO, il n'est pas question d'en étudier l'impact ici. A cet effet, la composition de la cible sera fixée à 2% d'aluminium atomique par rapport au zinc. Egalement, les paramètres de dépôts seront fixés et seule l'épaisseur sera modifiée afin de mieux comprendre son impact.

6.1.1.2 Energie de surface de l'oxyde de zinc et croissance d'argent.

Malgré la faible adhésion [67] et la différence de paramètre de maille entre argent et oxyde de zinc [2], ce dernier permet, lorsqu'il est orienté (002), de favoriser une croissance de l'argent selon le plan (111) [51, 57]. Puisque l'aluminium modifie la structure de l'oxyde de zinc [222], cette orientation peut évoluer en présence du dopant [219], chose que nous n'allons pas exploiter ici.

En première approximation, il est possible d'aborder le mode de croissance à l'aide de grandeurs thermodynamiques et du critère de Bauer (voir chapitre 1). Cependant, il est délicat d'obtenir des valeurs d'énergies de surfaces fiables dans le cas de ZnO et bien plus encore lorsqu'il dopé par de l'aluminium. Suivant la terminaison (002) (notée également (0001) et la façon dont la polarité de surface est guérie, l'oxyde de zinc présente une énergie de surface située entre 1.0 et 3.0 $J \cdot m^{-2}$ [70] alors que celle de l'argent (111) est de l'ordre de 1.120 $J \cdot m^{-2}$ pour sa face (111) [66]. Comme vu dans le chapitre 1, ces valeurs permettent de prévoir une croissance de type Frank-van der Merwe (2D) [223]. Comparé à la silice, un meilleur mouillage et étalement des grains sur le substrat est donc attendu, ainsi que l'obtention d'une couche continue à plus faible épaisseur.

Remarque. Pour rappel, la croissance d'argent sur une sous-couche de silicium oxydée - apparentée à du verre-, est attendue thermodynamiquement dans le mode Völmer-Weber (3D) [3].

2. 11 % entre les faces (111) de l'argent et (002) du ZnO
3. γ_{Ag}=1.120 $J \cdot m^{-2}$, γ_{Ag/SiO_x}=0.244 $J \cdot m^{-2}$, γ_{SiO_x}=0.325 $J \cdot m^{-2}$, d'après [69]

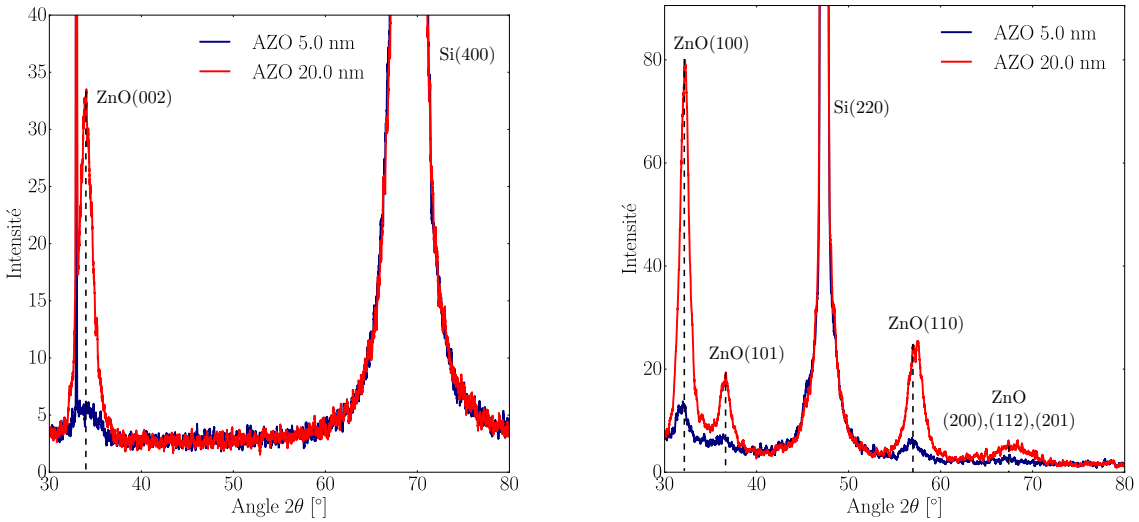
De par sa grande énergie de surface, l'oxyde de zinc possède, selon le critère de Bauer, une meilleure mouillabilité que l'oxyde de silicium vis-à-vis de l'argent. Cependant, il faut garder les aspects microstructuraux des couches de ZnO (AZO par la suite) à l'esprit. Ils sont explorés dans les parties suivantes.

6.1.2 Microstructure et composition chimique des couches d'oxyde de zinc.

L'AZO est déposé par pulvérisation cathodique magnétron en courant continu avant le dépôt d'argent lui-même, à 2.0 μbar, 50 W et à 15 cm (0.12 nm $\cdot$ s^{-1}) du dispositif de pulvérisation. Aucun oxygène n'est ajouté. Ces dépôts sont faits sur l'ensemble des substrats référencés dans le chapitre 1. Deux épaisseurs de couche ont été comparées ici : 5.0 nm et 20.0 nm. Les cibles sont préablablement nettoyées à l'aide d'un pré-dépôt. Une fois la sous-couche d'oxyde de zinc obtenue, l'argent y est directement déposé sans aucun retour à l'atmosphère. Cependant, l'étude de sa microstructure requiert un passage à l'air. Seule sa caractérisation chimique par XPS est effectuée *in situ*.

6.1.2.1 Microstructure.

Les mesures de diffraction permettent dans un premier temps d'aborder la cristallinité des deux sous-couches d'AZO d'épaisseur différentes : 5.0 nm et 20.0 nm (figure 6.2). En accord avec la littérature [219, 220, 221], les couches sont texturées. Elles possèdent préférentiellement une orientation (002) parallèlement au substrat (figure 6.2(a)) et, de manière complémentaire, une orientation préférentielle (100) selon les plans perpendiculaires au substrat (figure 6.2(b)). Intuitivement, la couche de 20.0 nm est mieux cristallisée que celle de 5.0 nm. La largeur des pics (100) en GID permettent d'extraire des tailles de domaines cohérents (assimilés ici à celles des grains) à partir de la loi Scherrer. Les grains ont ainsi une taille latérale de 8 nm dans le cas de la couche de 5.0 nm, tandis qu'ils sont de 17 nm dans le cas de la couche de 20.0 nm.



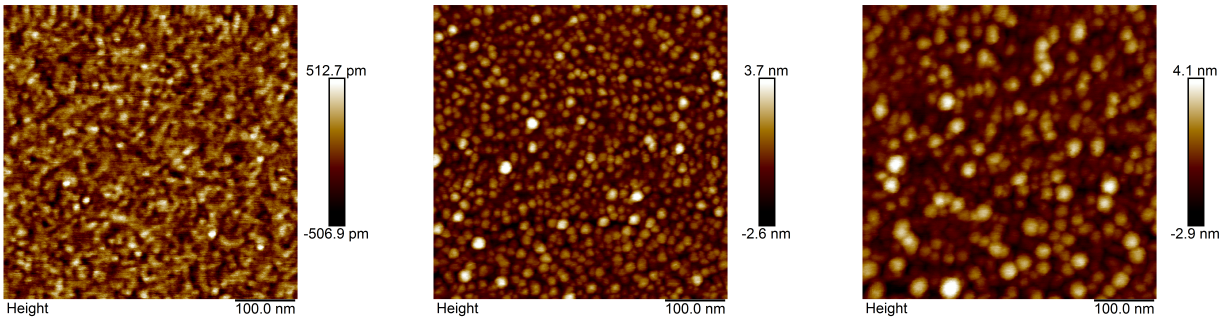
(a) En configuration θ-2θ.

(b) En incidence rasante non coplanaire.

Fig. 6.2 Diffractogrammes des couches d'AZO (5.0 nm et 20.0 nm d'épaisseur) en configuration (6.2(a)) θ-2θ et (6.2(b)) en incidence rasante non coplanaire.

Pour confirmer ces observations cristallographiques et évaluer l'état de surface avant dépôt -bien qu'elles soient remises à l'air ici-, ces couches ont été analysées par AFM (figure 6.3). Comparées à la surface de la couche d'oxyde native de silice (figure 6.3(a)), ces mesures confirment la présence

de grains répartis de manière homogène (figures 6.3(b) et 6.3(c)). Les grains ont une taille latérale environ deux fois plus grande à 20.0 nm (≈ 20 *nm* contre ≈ 10 *nm*). En conséquence, la rugosité de surface R_Q passe de 0.14 nm dans le cas de la couche de SiO_x, à 0.87 nm pour la couche d'AZO de 5.0 nm et 1.04 nm pour la couche de 20.0 nm.



(a) SiO_x (couche native). **(b)** AZO (5.0 nm). **(c)** AZO (20.0 nm).

Fig. 6.3 Images AFM en hauteur des sous-couches de croissance de l'argent : SiO_x, AZO (5.0 nm) et AZO (20.0 nm).

Les couches d'AZO déposées par pulvérisation cathodique magnétron DC sont texturées suivant la direction [002] (ou [0001]). Les tailles latérales de grains sont de 8 nm pour la couche de 5.0 nm et de 17 nm pour la couche de 20.0 nm, si bien cette dernière présente une meilleure cristallinité.

6.1.2.2 Composition chimique.

La composition de surface des couches a été vérifiée par des mesures XPS au travers du ratio entre les aires des niveaux de coeur Zn-2p et O-1s après correction des facteurs de sensibilité relative. (figure 6.4). En ne prenant pas en compte la présence d'aluminium, dont la quantification est difficile du fait de la faiblesse du signal, la composition est estimée à 48 % de zinc et 52 % d'oxygène. Aucune différence notable n'apparaît entre les deux épaisseurs.

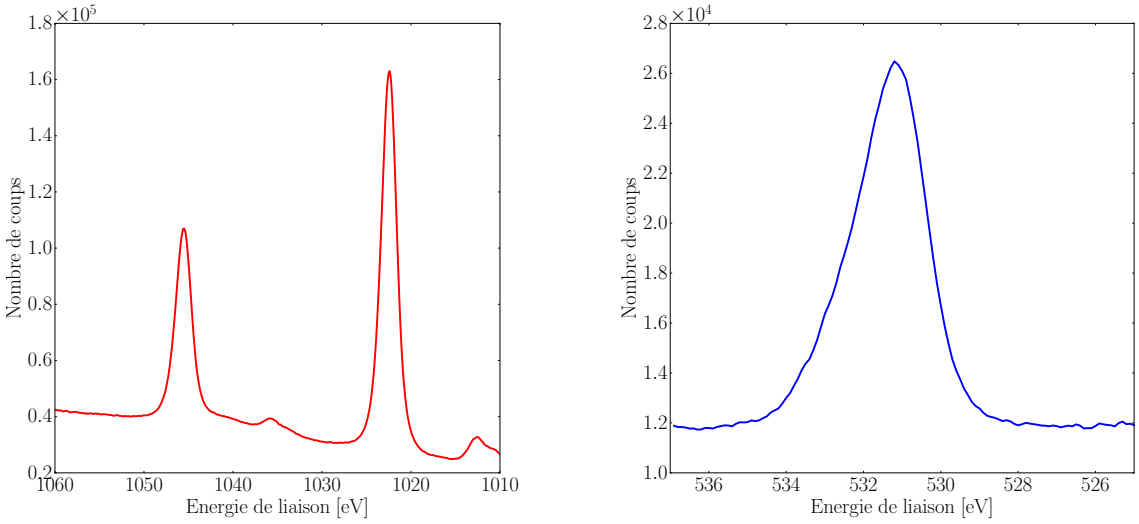
Les couches d'AZO déposées ont une stoechimétrie proche de la valeur nominale -sans prendre en compte l'aluminium-.

En résumé, les sous-couche d'AZO présentent, aux deux épaisseurs, une stoechiométrie Zn/O$\simeq$ 1, une texture de fibre [002]. La couche de 20.0 nm possède un degré de cristallinité plus importante que la couche de 5.0 nm, accompagné de grains de dimensions latérales deux fois plus grandes.

6.2 Effets sur les étapes pré-coalescence.

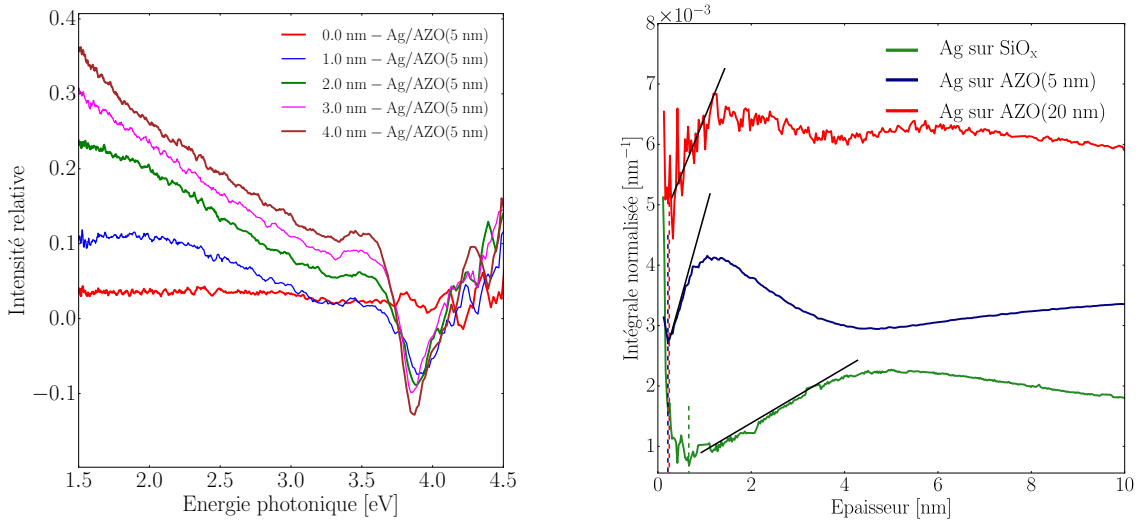
Comme dans le chapitre 4, les mesures *operando* sont utilisées ici afin de comprendre l'effet des sous-couches sur la croissance de l'argent. Cette dernière est ainsi abordée de manière chronologique, à savoir : avant percolation ; à partir de la percolation ; après obtention d'une couche continue.

Les mesures de réflectivité brutes confirment, par la présence d'un pic plasmon à 3.8 eV et d'un second pic à basse énergie (qui disperse rapidement vers le rouge) la croissance 3D de l'argent



(a) Zn-2p. **(b)** O-1s.

Fig. 6.4 Spectres XPS de la couche de 5.0 nm d'AZO. Les spectres tracés correspondent à Zn-2p et O-1s



(a) **(b)**

Fig. 6.5 Mesures de réflectivité optique différentielle lors de dépôts d'argent sur des sous-couches de SiO_x et d'AZO. La figure (6.5(a)) représente un exemple de spectres bruts, à différentes épaisseurs en polarisation p, pour une couche d'argent déposée sur une couche d'AZO de 5.0 nm. La figure (6.5(b)) représente l'évolution de l'intégrale normalisée en polarisation s sur des sous-couches de SiO_x et d'AZO (5.0 nm et 20.0 nm). Les dépôts sont effectués dans des conditions identiques, à 50 W, 2.0 μbar et une distance cible-substrat de 15 cm.

(figure 6.5(a)). Les couches d'argent déposées sur AZO présentent cependant une coalescence très avancée en comparaison avec le dépôt sur une sous-couche de SiO_x (figure 6.5(b)). Ce début de coalescence ne varie en revanche pas selon l'épaisseur d'AZO. Pour rappel, il est possible d'utiliser ces considérations optiques sur l'intensité intégrée dans le cas de l'AZO puisque la réflectivité du silicium est très peu affectée par l'AZO (calculé pour du ZnO en général, voir chapitre 3). La pente

du signal après coalescence est plus importante sur AZO que sur silice ; elle semble l'être d'autant plus que la sous-couche est fine, malgré le fait que la mesure bruitée à 20.0 nm empêche de s'y fier pleinement. Ce résultat est en accord avec le critère de Bauer, *i.e.* que l'argent croît selon un mode "proche du mode 2D" sur ZnO. Pour une même quantité de matière déposée, l'argent forme des grains à fort rapport d'aspect sur ZnO favorisant une coalescence plus précoce que sur SiO_x. Les différences entre les sous-couches d'AZO peuvent s'expliquer quant à elles par une densité de grains d'argent plus importante sur la sous-couche de 5.0 nm d'épaisseur du fait de la taille de grains d'AZO et de défauts dus aux joints de grains. Cette densité exacerberait ainsi les phénomènes de nucléation et de coalescence. Cet aspect ne peut néanmoins pas être vérifié ici. Nous y reviendrons par la suite.

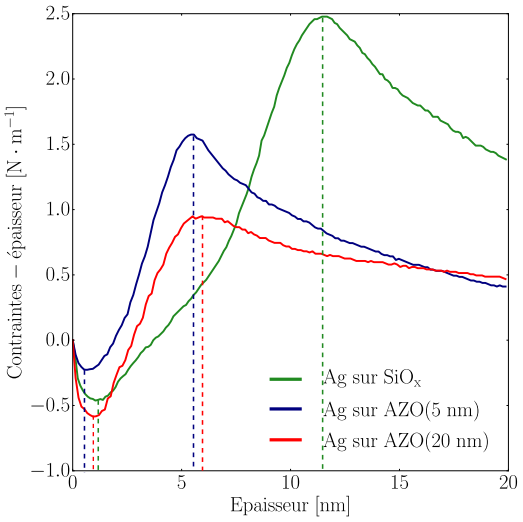


Fig. 6.6 Mesures de contraintes mécaniques effectuées lors de dépôts d'argent sur des sous-couches de SiO_x et d'AZO (5.0 nm et 20.0 nm). Les dépôts sont effectués dans les mêmes conditions, à 50 W, 2.0 μbar et une distance cible-substrat de 15 cm.

Les tendances mesurées optiquement sont confirmées par la coalescence avancée mesurée mécaniquement, puisque celle-ci passe de 1.1 nm sur SiO_x à 0.6 nm sur 5.0 nm d'AZO (figure 6.6). Egalement, l'amplitude du pic de compression est significativement réduite comme dans les cas Ag/Ge *vs* Ag/SiO_2 déposés par jet moléculaire observés par Flötotto *et al.* [224]. Dans ce cas, cet effet est expliqué par une taille de grains d'argent plus faible et une densité de joints de grains plus importante, eux-mêmes associés à la plus faible mobilité de surface de l'argent. Alors que la mouillabilité de l'argent est meilleure sur AZO que sur SiO_x, il est donc fort probable que la mobilité globale des atomes d'argent [4] soit limitée par les défauts structuraux de la couche d'AZO, et donc plus faible que sur une couche amorphe SiO_x. Ces deux facteurs favorisent l'obtention de grains d'argent plus petits et de plus grand rapport d'aspect à la surface des grains d'AZO, favorisant ainsi une coalescence plus précoce. La plus faible amplitude du pic de compression sur AZO (5.0 nm) se justifie par la plus grande densité de grains, permettant la compensation rapide des phénomènes compressifs par la création de joints de grains. Des différences apparaissent aussi entre les deux sous-couches d'AZO ; le pic de compression est retardé sur la sous-couche de 20.0 nm tandis que son amplitude augmente. Ces deux tendances peuvent s'expliquer par une croissance plus importante des grains d'argent sur la couche d'AZO de plus grande épaisseur, en accord

4. Par mobilité globale de l'argent, on entend mobilité prenant compte de la présence de joints de grains d'AZO et non uniquement à la surface des grains d'AZO.

avec les mesures de réflectivité. En considérant des énergies de surfaces similaires entre les deux sous-couches d'AZO, cet effet peut s'expliquer par la taille latérale des grains d'AZO. Une plus faible densité de joints de grains d'AZO limiterait la nucléation de grains d'argent et permettrait l'expansion de ces derniers, latéralement et en volume. Ceci explique le comportement mécanique de l'argent sur cette sous-couche de 20.0 nm, puisqu'une plus grande taille de grains limite la densité de joints de grains et les forces de tensions associées.

> La sous-couche d'AZO permet, de par son énergie de surface et sa cristallinité, d'améliorer le mouillage des grains d'argent en comparaison d'une sous-couche de SiO_x. Dans le même temps, l'AZO réduirait la mobilité de surface de l'argent. Les grains d'argent sont ainsi de plus grand rapport d'aspect, de plus petites tailles et présents en plus grande densité, favorisant une coalescence précoce. Une taille latérale plus importante des grains d'AZO permet d'obtenir des grains d'argent plus gros.

6.3 Effets sur les étapes post-coalescence.

Nous nous focalisons maintenant, à l'aide des mesures de contraintes et de résistivité, sur la percolation et les deux étapes y faisant suite : la couche continue et la couche uniforme.

Les mesures de résistivité montrent un effet important des sous-couches d'AZO (figure 6.7). La percolation électrique est ainsi obtenue pour une épaisseur d'argent deux fois plus faible sur AZO que sur SiO_x (3.0 nm contre 6.4 nm). De la même manière, la couche continue -associée au pic de tension mécanique- est obtenue à une épaisseur beaucoup plus faible (5.5 nm contre 11.5 nm), tout comme la couche uniforme (7.5 nm contre 12.7 nm) (figure 6.6). Egalement, l'amplitude des phénomènes de tension est bien plus faible sur AZO. Ces effets sont une nouvelle fois similaires à ceux observés dans les cas Ag/Ge *vs* Ag/SiO_2 [224]. L'effet de l'AZO peut encore une fois être associé à une plus faible mobilité de l'argent et une formation d'un réseau plus dense de joints de grains, ce qui justifie également le décalage du seuil de percolation et de la couche uniforme. La différence d'amplitude du pic de tension s'explique quant à elle par l'épaisseur de la couche continue. Bien que la densité surfacique de joints de grains d'argent soit par hypothèse plus importante sur AZO, il faut raisonner en termes de surface totale des joints de grains puisque l'épaisseur correpondant à la couche continue est beaucoup plus faible. Ainsi, la quantité de joints de grains au moment de la couche continue est plus petite sur la couche de 5.0 nm d'AZO, ce qui réduit les phénomènes de tension associés à leur création.

La microstructure de la sous-couche d'AZO montre également un effet sur les étapes post-coalescence. Autrement dit, celles-ci sont mesurées à des épaisseurs différentes sur les deux types d'AZO. Bien que les seuils de percolations interviennent à la même épaisseur (figure 6.7), la couche continue est obtenue de manière anticipée sur 5.0 nm d'AZO (5.6 nm contre 6.0 nm, d'après la figure 6.6). L'écart augmente encore entre ces deux sous-couches concernant la couche uniforme, passant de 7.5 nm sur 5.0 nm d'AZO à 9.6 nm sur 20.0 nm d'AZO. Encore une fois, l'augmentation de la taille des grains d'argent et la diminution de leur densité sur 20.0 nm d'AZO permettent de justifier cet effet, en particulier la diminution du pic de tension à 20.0 nm.

Afin de confirmer les conclusions faites à partir des mesures *operando*, des mesures microstructurales ont été entreprises à des épaisseurs d'argent de 5.0 nm et 8.0 nm sur SiO_x et sur 5.0 nm d'AZO (figure 6.8). La couche d'argent de 5.0 nm d'épaisseur déposée sur 5.0 nm d'AZO est bien quasi continue, tandis qu'elle est composée d'îlots disjoints sur SiO_x. La taille des grains est également plus faible sur la sous-couche d'AZO. Entre 5.0 nm et 8.0 nm, ces îlots ont grossi et la couche est ainsi totalement continue et même surmontée de nouveaux grains. Au contraire, elle possède

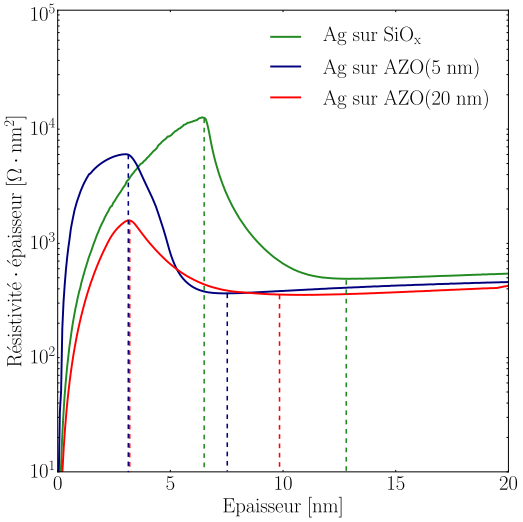


Fig. 6.7 Mesures résistivité effectuées lors de dépôts d'argent sur des sous-couches de SiO_x et d'AZO (5.0 nm et 20.0 nm). Les dépôts sont effectués dans les mêmes conditions, à 50 W, 2.0μbar et une distance cible-substrat de 15 cm.

une morphologie spinodale sur le SiO_x. Si les mesures AFM sont ainsi en accord avec les mesures *operando* et les valeurs d'épaisseurs relevées pour les seuils de percolation et les couches continues, il est en revanche impossible de vérifier l'hypothèse du rapport d'aspect des grains.

Pour terminer, ces mêmes couches de 8.0 nm d'épaisseur ont été observées par MET afin de s'affranchir de l'effet de pointe associé à l'AFM (figure 6.9). Ces mesures confirment définitivement la structure continue et polycristalline de l'argent sur l'AZO et sa structure spinodale et polycristalline sur SiO_x. Aussi, elles montrent une taille de grains bien plus faible sur 5.0 nm que sur 20.0 nm d'AZO.

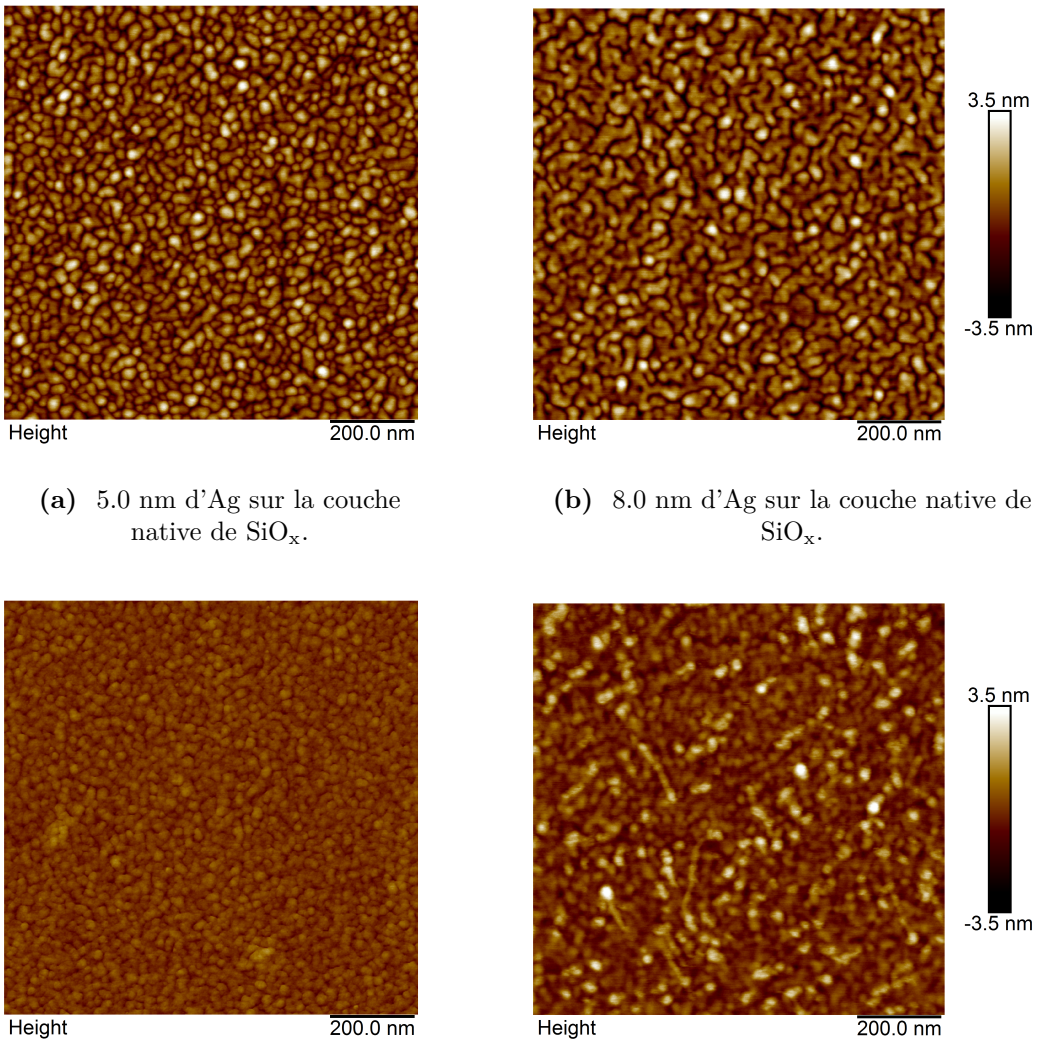
En résumé, la sous-couche d'AZO permet d'anticiper considérablement les étapes de dépôt post-percolation (figure 6.10). La quantité d'argent nécessaire pour les atteindre est ainsi deux fois plus faible sur 5.0 nm d'AZO que sur SiO_x. Cet effet, consécutif à la nucléation et à la coalescence est, par hypothèse, associé à la densité de grains et au rapport d'aspect de ces derniers du fait la polycristallinité et la meilleure mouillabilité de l'AZO. La taille des grains d'AZO semble jouer un rôle en limitant la croissance des grains d'argent.

6.4 Effets sur la diffusion post-couche continue.

Cette partie de l'étude s'est concentrée sur les phénomènes mécaniques instantanés après obtention d'une couche continue. Pour rappel, ils permettent d'appréhender la diffusion des adatomes d'argent dans les joints de grains d'argent.

Les contraintes permanentes au sein de la couche d'argent s'avèrent être plus importantes sur SiO_x que sur les sous-couches d'AZO (tableau 6.1). Elles sont plus faibles dans le cas d'une sous-couche de d'AZO de plus forte épaisseur.

Les différences entres les dépôts sur les deux sous-couches d'AZO peuvent s'expliquer à nouveau par la densité de joints de grains d'argent. Puisque les grains d'argent sont plus gros sur la couche de 20.0 nm d'AZO, le densité de joints de grains est plus faible, ce qui y défavorise la diffusion et les phénomènes compressifs associés (figure 6.11). Cet argument peut cependant sembler contradictoire



(a) 5.0 nm d'Ag sur la couche native de SiO_x.

(b) 8.0 nm d'Ag sur la couche native de SiO_x.

(c) 5.0 nm d'Ag sur 5.0 nm d'AZO.

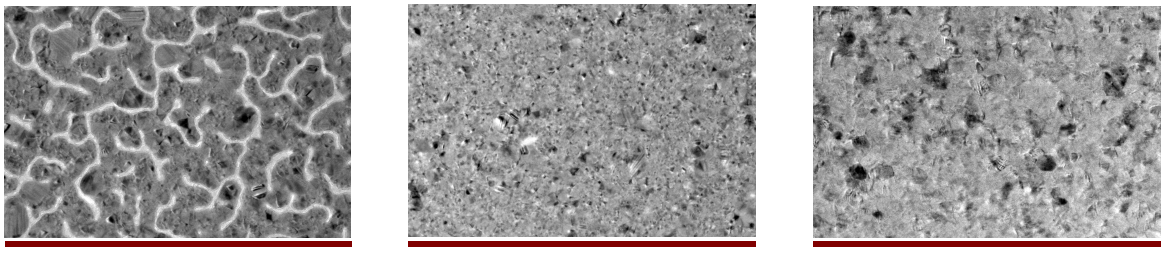
(d) 8.0 nm d'Ag sur 5.0 nm d'AZO.

Fig. 6.8 Images AFM en hauteur de couches d'argent de 5.0 nm et 8.0 nm déposées sur différentes sous-couches (SiO_x, AZO (5.0 nm et 20.0 nm)) déposées dans les mêmes conditions (50 W, 2.0 μbar et à 15 cm) et recouvertes d'une couche de 3.0 nm de TiO_x.

Sous-couche	SiO_x	AZO 5.0 nm	AZO 20.0 nm
Contraintes permanentes [MPa]	-91.0	-39.0	-19.0

Table 6.1 Contraintes instantanées -dites permanentes- mesurées dans des couches d'argent de 20.0 nm sur les différentes sous-couches de croissance (SiO_x) et AZO (5.0 nm et 20.0 nm). Les dépôts sont effectués dans les mêmes conditions, à 50 W, 2.0 μbar et une distance cible-substrat de 15 cm.

avec les hypothèses avancées précédemment : la densité de grains est plus importante sur la couche d'AZO de 5.0 nm que sur SiO_x. Dans ce cas, les phénomènes compressifs devraient être plus important sur 5.0 nm d'AZO. Sans que cela puisse être vérifié, on peut tout de même supposer qu'elle est due au mécanisme de croissance préalable et au rapport d'aspect des grains d'argent qu'il engendre comme le suggère la figure (6.11) par la forme des grains représentés.



(a) 8.0 nm d'Ag sur la couche native de SiO_x.

(b) 8.0 nm d'Ag sur 5.0 nm d'AZO.

(c) 8.0 nm d'Ag sur 20.0 nm d'AZO.

Fig. 6.9 Images MET en champ clair de couches d'argent de 8.0 nm déposées sur différentes sous-couches (SiO_x, AZO) dans les mêmes conditions (50 W, 2.0 μbar et à 15 cm) et recouvertes d'une couche de 3.0 nm de TiO_x.

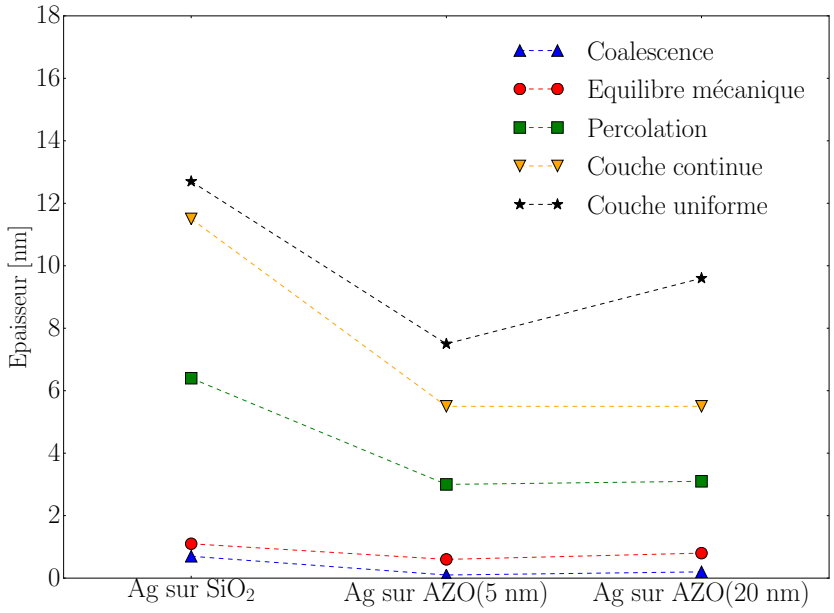


Fig. 6.10 Epaisseurs correspondant aux étapes de croissance de couches d'argent mesurées *operando* sur les différentes sous-couches : SiO_x et AZO (5.0 nm et 20.0 nm). Les couches d'argent sont déposées dans les mêmes conditions (50 W, 2.0 μbar et à 15 cm).

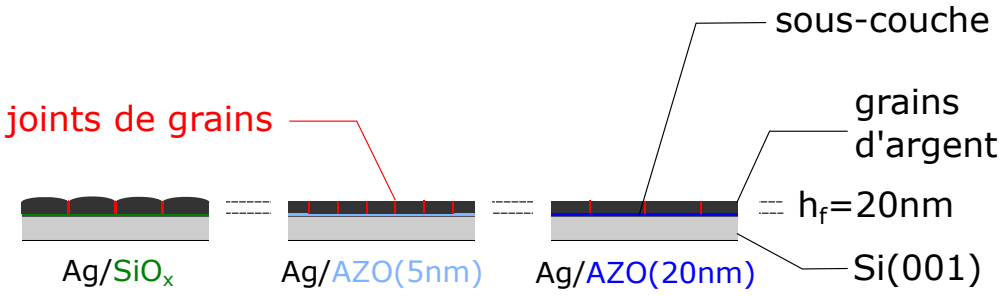
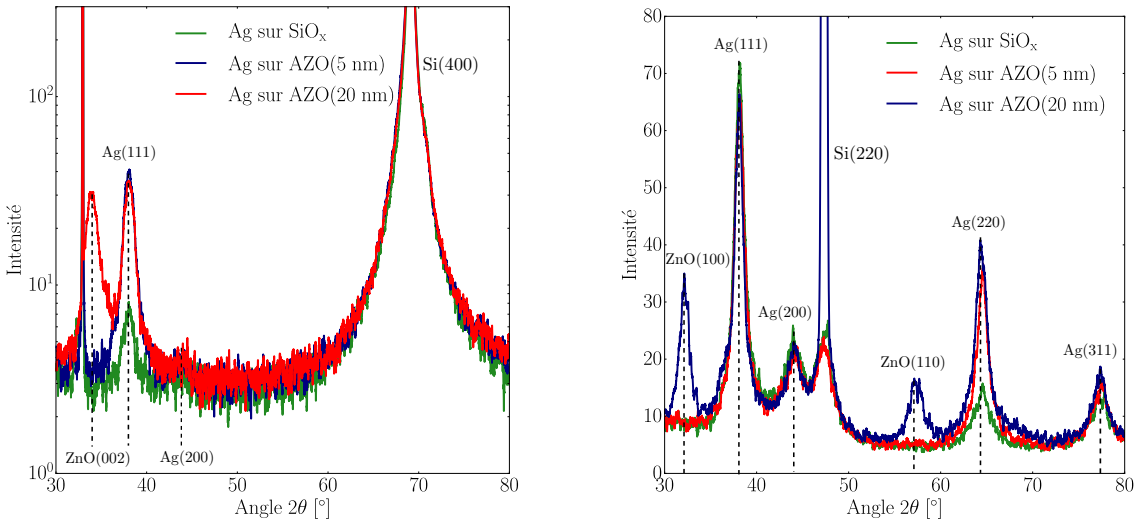


Fig. 6.11 Schéma représentant la microstructure des couches d'argent sur les sous-couches de SiO_x et d'AZO (5.0 nm et 20.0 nm) au moment de la mesure des contraintes permanentes (20 nm d'Ag).

6.5 Effets sur la cristallinité de l'argent.

Parallèlement à l'étude des étapes de croissance, l'influence de la sous-couche d'AZO sur la cristallinité de l'argent a été abordé à une épaisseur de 8.0 nm d'argent, afin de vérifier une partie des conclusions avancées à l'aide des mesures *operando*. A cet effet, trois méthodes sont combinées : (a) la DRX en θ-2θ ; (b) la DRX en incidence rasante non coplanaire ; (c) l'imagerie par diffraction des électrons (appelée aussi ASTAR).

Les mesures DRX en θ-2θ, renseignant sur la structure de l'argent selon les plans parallèles au substrat, montrent que la sous-couche d'AZO en général favorise la croissance de l'argent suivant la direction [111] (figure 6.12(a)). Peu de différences semblent se dégager entre les deux épaisseurs d'AZO. Les mesures en incidence rasante non coplanaire, renseignant sur l'orientation cristalline des plans perpendiculaires au substrat, montrent des différences entre AZO et SiO_x (figure 6.12(b)). En particulier et en prenant compte les facteurs de structures [5], l'argent est bien orienté préférentiellement selon les plans (220) sur l'AZO, ce qui est bien complémentaire des résultats en configuration θ-2θ. On observe à nouveau peu de différences entre les deux sous-couches d'AZO. Sur SiO_x, l'orientation préférentielle (111) semble moins marquée.



(a) En configuration θ-2θ.

(b) En incidence rasante non coplanaire.

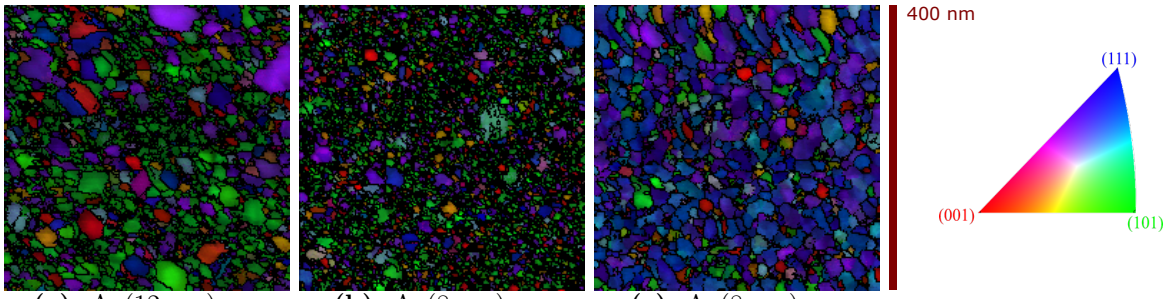
Fig. 6.12 Diffractogrammes DRX de couches d'argent de 8.0 nm déposées dans les mêmes conditions (50 W, 2.0 μbar et à 15 cm) sur des sous-couches de SiO_x et d'AZO (5.0 nm et 20.0 nm). Les balayages ont été obtenus en configuration (6.12(a)) θ-2θ et (6.12(b)) rasante non coplanaire.

Les couches d'Ag et d'AZO étant assez fines (épaisseurs < 20 nm), la microscopie électronique en transmission est adaptée pour évaluer la microstructure locale de ces couches. Des clichés de diffraction électronique locaux (effectués tous les 2 nm) ont été réalisés en suivant la méthode ASTAR. Elle permet de mesurer l'orientation cristalline localement (sur des carrés de 2.0 nm par 2.0 nm) et par la même occasion la taille des cristallites. Ces mesures ont été effectuées sur les couches d'argent de 8.0 nm d'épaisseur dans le cas de l'AZO (5.0 nm et 20.0 nm). Dans le cas du dépôt sur SiO_x, la microstructure en sillons observée pour 8.0 nm d'argent ne permettait pas une mesure correcte de le cristallinité. De ce fait, une couche d'argent de 12.0 nm a été prise comme référence, en considérant qu'elle serait représentative du cas le plus favorable à 8.0 nm. Pour

5. 100 pour Ag(111) ; 40 pour Ag(200) ; 25 pour Ag(220)

rappel, les images ASTAR présentent ici les orientations cristallines des plans cristallins parallèles au susbtrat (figure 6.13). On ne remarque aucune orientation préférentielle de l'argent déposé sur la sous couche de SiO_x (figure 6.13(a)). La faible densité de zones de couleur noire confirme que l'indexation des orientations cristallines est correcte. Néanmoins, l'orientation des petits grains est difficilement indexée, si bien qu'il n'est pas possible de déterminer une taille représentative.

Dans le cas de l'AZO, des différences importantes se dégagent entre les deux épaisseurs de sous-couches. Sur 20.0 nm d'AZO, l'argent apparaît totalement cristallin et orienté préférentiellement selon les plans (111). Ceci concorde bien avec les autres mesures de diffraction (figure 6.13(c)). En revanche sur 5.0 nm d'AZO, la forte présence de zones noires force à penser que l'indexation n'est pas correctement effectuée du fait de la faible taille de grains et de la forte présence de joints de grains. Ceci confirme donc indirectement l'une des conclusions faites à l'aide des mesures *operando* : la taille des grains d'argent est très faible sur 5.0 nm d'AZO. La taille des grains d'argent semble liée à celle des grains d'AZO mesurées dans la partie (6.1.2.1). Cette hypothèse va finalement dans le même sens que les conclusions faites à partir des mesures *operando* : la présence de joints de grains d'AZO limite la diffusion de l'argent et le développement des grains.



(a) Ag(12 nm) sur SiO_x.

(b) Ag(8 nm) sur AZO(5 nm).

(c) Ag(8 nm) sur AZO(20 nm).

Fig. 6.13 Images ASTAR de couches d'argent déposées sur différentes sous-couches (SiO_x, AZO (5.0 nm et 20.0 nm)) dans les mêmes conditions (50 W, 2.0 μbar et à 15 cm) et recouvertes d'une couche de 3.0 nm de TiO_x.

En résumé, les sous-couches d'AZO de 5.0 et 20.0 nm favorisent la croissance de l'argent dans la direction [111], au contraire du SiO_x. En raison de sa cristallinité, l'AZO favorise l'épitaxie de l'argent. Les mesures ASTAR ont également confirmé que la taille de grains était bien plus faible sur 5.0 nm d'AZO que sur 20.0 nm, justifiant l'importance de la taille des grains de la sous-couche de croissance.

6.6 Conclusion du chapitre.

Après avoir montré dans les chapitres précédents que la croissance de l'argent pouvait être contrôlée dans une certaine mesure à partir des paramètres de dépôt, nous nous sommes focalisés ici sur l'importance d'une sous-couche de croissance d'AZO.

Les sous-couches d'AZO utilisées sont polycristallines et rugeuses tandis que la couche de SiO_x s'est avérée amorphe, homogène et moins rugueuse. Intuitivement, la taille latérale des grains d'AZO évolue quant à elle avec l'épaisseur des films.

Les outils de mesures *operando* ont ensuite permis de montrer que chacune des sous-couches avait des effets spécifiques liés à sa morphologie, sa cristallinité et son énergie de surface. Ainsi, la étapes de croissance d'argent sont fortement anticipées sur l'AZO par rapport à SiO_x. Cet effet peut être rélié aux énergies de surface et donc à la mouillabilité de l'argent sur la couche. Cependant, la structure polycristalline de l'AZO s'est également montrée importante, et particulièrement la taille latérale des grains d'AZO. Une plus faible taille conditionne une plus forte nucléation et une plus grande densité de grains d'argent. Cet effet a été associé à la présence de défauts limitant la diffusion au niveau des joints de grains d'AZO et augmentant certainement la nucléation (figure 6.14).

Pour terminer, une étude de la cristallinité des couches d'argent a mis en avant l'un des intérêts majeurs de l'AZO par rapport SiO_x : texturer l'argent. Cet effet était intrinsèque à la cristallinité de l'AZO.

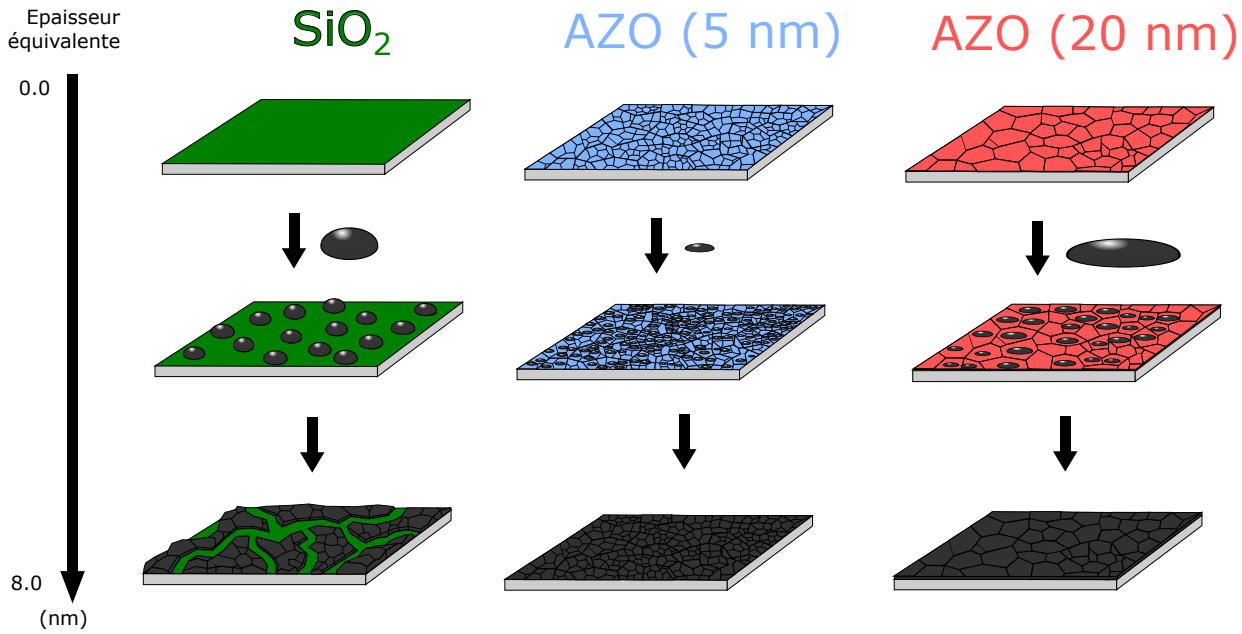


Fig. 6.14 Schéma récapitulatif de l'effet des sous-couches sur la microstructure de la couche d'argent, en terme de densité et de forme de grains.

Conclusion générale

Bilan.

Les travaux de cette thèse se sont articulés selon deux axes : (a) le développement de techniques *operando* dédiées à l'étude de la croissance des couches minces d'argent par pulvérisation cathodique magnétron et (b) l'emploi de ces techniques afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu.

Préalablement, un état de l'art a permis de souligner les fondements nécessaires à l'étude de ces mécanismes. Dans un premier temps, il a été question des modèles permettant de décrire la croissance des couches, à savoir les modèles thermodynamique et cinétique. Le modèle thermodynamique met l'accent sur l'importance des énergies de surfaces dans les mécanismes de croissance. Le modèle cinétique complète ces considérations pour aborder la problématique à l'échelle atomistique et met en lumière l'importance du flux d'atomes et de la diffusion de surface. Après ces considérations théoriques, une description "empirique" de la croissance des couches a permis de définir six étapes clés dans la croissance Völmer-Weber : la nucléation d'agrégats d'atomes ; leur croissance ; leur coalescence ; la percolation de la couche ; l'obtention d'une couche continue ; la formation d'une couche uniforme. La suite de l'étude allait alors s'articuler autour de ces six étapes.

Dans un second temps, il a été question des procédés de dépôt de couches. En tant que procédé modèle du fait de sa simplicité, l'évaporation thermique a été décrite selon trois étapes : la production d'un gaz d'atomes, le transport de ces atomes dans la chambre, leur condensation sur le substrat. La pulvérisation cathodique magnétron a ensuite été abordée de manière analogue. Une dernière partie était dédiée à la comparaison de ces deux techniques, afin de mettre l'accent sur leurs atouts respectifs pour la compréhension des mécanismes de croissance.

Un état de l'art a ensuite été fait sur les couches d'argent et les mécanismes de croissances observés selon diverses techniques de dépôt et sur différentes sous-couches. Les facteurs clé de la croissance ont été mis en évidence : vitesse de dépôt, énergie cinétique des espèces déposées, nature et température du substrat notamment.

Le second chapitre était dédié à la description des outils de modélisation et des techniques expérimentales (*ex situ* et *in situ*) ayant servies de compléments aux mesures *operando* lors de nos travaux.

Le troisième chapitre a abordé tour à tour les mesures *operando* elles-mêmes ainsi que leur développement : les mesures de contraintes mécaniques dans les couches, la réflectivité optique différentielle et la résistivité électrique des couches.

A travers une étude de la littérature, l'évolution des contraintes de type compression-tension-compression (CTC) a été mis en lien avec les mécanismes de croissance Völmer-Weber. Grâce à ce type de mesures, il est possible d'étudier la phase de nucléation/croissance et d'identifier deux étapes importantes dans l'évolution du film : (a) une coalescence avancée résultant de l'équilibre

mécanique entre forces de Laplace et coalescence et (b) l'obtention d'une couche continue. Mesurées à l'aide de la courbure du système, ces contraintes sont cependant très faibles dans le cas de l'argent. Un outil plus précis que les outils usuels a donc été développé : la mesure de courbure par corrélation digitale d'images. Un montage associé à un algorithme de traitement et à un modèle d'optique a ainsi été mis au point pour accéder à cette courbure lors des dépôts d'argent.

Ensuite, ont été présentés les mesures de réflectivité optique. En s'appuyant sur le formalisme des susceptibilités de surface et le caractère d'oscillateur des résonances plasmon, nous avons montré que l'intégration du signal en polarisation *s* pouvait être très sensible aux changements de rapport d'aspect des îlots, donc en particulier au début de la coalescence. La SDRS étant basée sur la variation du signal UV-visible réfléchi à la surface du substrat, elle peut être biaisée par la présence du plasma lors du dépôt par pulvérisation. Un algorithme de retraitement a été proposé afin de s'affranchir des effets du plasma afin d'aboutir à un signal SDRS intrinsèque aux propriétés optiques de la couche.

Puis, il a été question des mesures de résistivité électrique. La couche d'argent initialement formée d'îlots n'étant pas conductrice, la mesure de résistivité *operando* permet de mesurer l'épaisseur correspondant à la percolation du réseau de particules. Une autre variation peut être également observée lors du passage de la couche continue à la couche uniforme. Un montage spécifique, reproductible, compatible avec le transfert d'échantillons et à la mise en contact sous vide a été développé et calibré.

Enfin, une dernière partie a été dédiée aux effets thermiques inhérents au procédé de pulvérisation et aux mesures de température *operando* associées.

Dans la suite des travaux, l'ensemble de ces outils a été appliqué à la problématique des mécanismes de croissance des couches d'argent.

Le quatrième chapitre a traité de la croissance de l'argent sur une couche de silice. A travers plusieurs paramètres procédé (pression, puissance, nature du gaz de dépôt, dépôts continus ou séquentiels) et la comparaison pulvérisation/évaporation, l'objectif a été de comprendre les paramètres physiques qui influaient sur la croissance.

Ainsi, le triptyque nucléation-croissance-coalescence, étudié au travers des contraintes et de la SDRS, est largement influencé par l'énergie cinétique des espèces déposées. Bien que la nucléation soit pilotée par le substrat, l'énergie cinétique permet d'augmenter l'adhésion des grains d'argent et modifie leur rapport d'aspect à la suite de la coalescence. La vitesse de dépôt ainsi que la diffusion de surface n'influent que très peu sur la nucléation et la coalescence, excepté lors des dépôts par évaporation. En revanche, la présence d'oxygène lors du dépôt modifie drastiquement la densité de nucléation et la coalescence qui s'en suit.

Puis, les mesures de contraintes et de résistivité ont permis de montrer que les étapes post-colescence, à travers le rapport d'aspect des grains, sont fortement influencés par la pression et l'énergie cinétique des espèces déposées qui en découle. Parallèlement, la variation de puissance, qui contrôle entre autres la vitesse de dépôt, semble avoir un impact, bien qu'il ne soit pas décorrélable de l'effet de l'énergie cinétique dans le cas de la pulvérisation. Les dépôts séquencés ont souligné également le rôle de la diffusion de surface quant à la forme des grains. Pour terminer, la croissance de la couche est fortement modifiée en présence d'oxygène.

L'étude abordait enfin les phénomènes intervenant après la formation de la couche continue. Grâce aux mesures de contraintes, nous avons mis en évidence le fait que la diffusion d'adatomes dans les joints de grains induit une compression dont l'amplitude dépend de la densité de ces joints de grains, la taille/forme des grains et de la vitesse de dépôt.

Le cinquième chapitre a été consacré aux phénomènes de relaxation mécanique après arrêt du dépôt.

L'échauffement du système substrat-couche étant inhérent à la pulvérisation cathodique ma-

gnétron, le refroidissement du système en fin de dépôt entraîne le développement de contraintes thermiques directement proportionnelles aux changements de températures. Ainsi, un modèle thermique simplifié a été proposé et associé à des mesures de température *operando* permettant d'extraire une constante de temps de refroidissement du système après dépôt. Puis, les courbes de relaxation de contraintes mécaniques de films continus ont été ajustées à l'aide d'un modèle à trois composantes. Trois mécanismes de relaxation y ont été associés : (a) la rétrodiffusion des adatomes depuis les joints de grains ; (b) le changement de forme des grains après dépôt ; (c) la dynamique de refroidissement. La première a pu être reliée aux contraintes permanentes en fin de dépôt et semble correspondre au mécanisme inverse lorsque la supersaturation s'arrête. Ce formalisme a été appliqué à la relaxation de couches d'épaisseurs intermédiaires avec un succès variable. Cela démontre la complexité des phénomènes de relaxation des couches discontinues et le rôle de l'épaisseur quant à sa stabilité. Pour terminer, les constantes trouvées ont été utilisées lors de dépôts séquentiels afin de favoriser les relaxations de surface et modifier, pour un même jeu de paramètres de dépôt, la microstructure de la couche. Il est ainsi possible de l'ajuster en utilisant simplement la diffusion de manière séquentielle.

La sixième et dernière partie a été, dans un cadre plus industriel, dédiée à l'utilisation des connaissances acquises sur SiO_x, pour un sytème mettant en jeu l'épitaxie : Ag/AZO. Les analyses microstructurales aux deux épaisseurs choisies ont mis en lumière leur différences de cristallinité et de tailles de grains. L'AZO permet d'anticiper l'ensemble des étapes de croissance de manière drastique comme le prévoit le critère de Bauer. Cet effet est associé au meilleur mouillage Ag/ZnO par rapport à Ag/SiO_x. Aussi, il semble que la taille des grains d'AZO pilote celle des grains d'argent, à travers la présence de joints de grains. Les étapes de croissance apparaissent d'autant plus rapidement que les grains d'AZO sont petits.

En conclusion, l'originalité de la démarche suivie lors de cette thèse a été d'employer trois techniques de caractérisation *operando* sur un même bâti et sur le système Ag/SiO_x. D'un point de vue industriel, cette étude donne un nouveau regard sur les paramètres clés de la croissance des couches, sur les mécanismes qui s'y déroulent et permet de mieux comprendre certains effets déjà indentifiés (pression, oxydation, sous-couches notamment).

Perspectives.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses et peuvent se décliner suivant deux directions : les techniques de mesure elles-mêmes et le procéde de pulvérisation cathodique magnétron.

Concernant les mesures de contraintes, il pourrait être judicieux d'utiliser une caméra rapide haute résolution afin de gagner en cinétique et précision. Un net gain est possible à l'aide d'un algorithme optimisé, permettant de calculer le déplacement de tous les pixels de l'image mais compensant également le bruit induit par les changements brusques de luminosité. Il serait possible d'effectuer des cartographies entières de courbure du substrat, problématique sur laquelle nous nous sommes déjà penchés. Les mesures SDRS pourraient quant à elles être complétées dans la gamme de l'infrarouge pour être plus précises sur l'identification du début de coalescence et du seuil de percolation. Dans la phase pré-coalescence, il serait également judicieux de confronter ces mesures avec des simulations diélectriques effectuées à l'aide du logiciel *GranFilm*, chose que nous n'avons malheureusement pas faite. Enfin, les mesures de résistivité électrique pourraient être optimisées en augmentant la fréquence d'échantillonage pour s'affranchir des sauts électriques dus au plasma.

Concernant les mécanismes de croissance du système Ag/SiO_x, de nombreuses pistes restent encore à explorer. Par exemple, nous ne nous sommes pas penchés sur l'effet de la distance de dépôt et assez peu sur le potentiel du porte-échantillon. Egalement, il serait très intéressant d'étudier l'effet du chauffage du substrat lors du dépôt. Au niveau des paramètres déjà explorés, il paraît

judicieux de coupler leurs effets, notamment la pression et la puissance. L'emploi d'un autre gaz neutre, tel que le krypton, permettrait aussi d'exacerber les effets énergétiques mis en avant. Les dépôts séquentiels devraient être utilisés à d'autres ratios et couplés à des mesures en microscopie électronique afin de mieux cerner l'effet de la diffusion pour éventuellement extraire des distances de diffusion. Du côté des dépôts par évaporation, il serait souhaitable de changer la vitesse afin de confirmer les tendances observées. L'utilisation d'oxygène à différents ratios permettrait aussi d'identifier son réel rôle dans la croissance à partir des pistes proposées. Sur les relaxations de contraintes, du travail reste à faire sur l'influence de la pression de dépôt. Notamment, il serait judicieux d'étudier les relaxations à des pressions différentes avant et après dépôts, en fixant une pression identique après dépôts. Enfin, l'impact des sous-couches reste un axe majeur de travail. Particulièrement, il faudrait aller plus loin dans l'étude de l'influence de l'AZO, notamment à travers son épaisseur, sa cristallinité, son enrichissement en oxygène ou encore son dopage en aluminium, qui peuvent être modulés avec les conditions de dépôts. Aussi, l'étude d'autres sous-couches telles que les "buffers" métalliques (Ti, NiCr), de l'oxyde de titane ou de l'oxyde de magnésium permettrait d'avoir un regard nouveau sur la diffusion de surface, le mouillage et l'épitaxie de l'argent. Ceci est d'un intérêt évident d'un point de vue industriel.

Annexe A

Compléments concernant les mesures de contraintes par CDI.

A.1 Schéma de mesure dans la direction y.

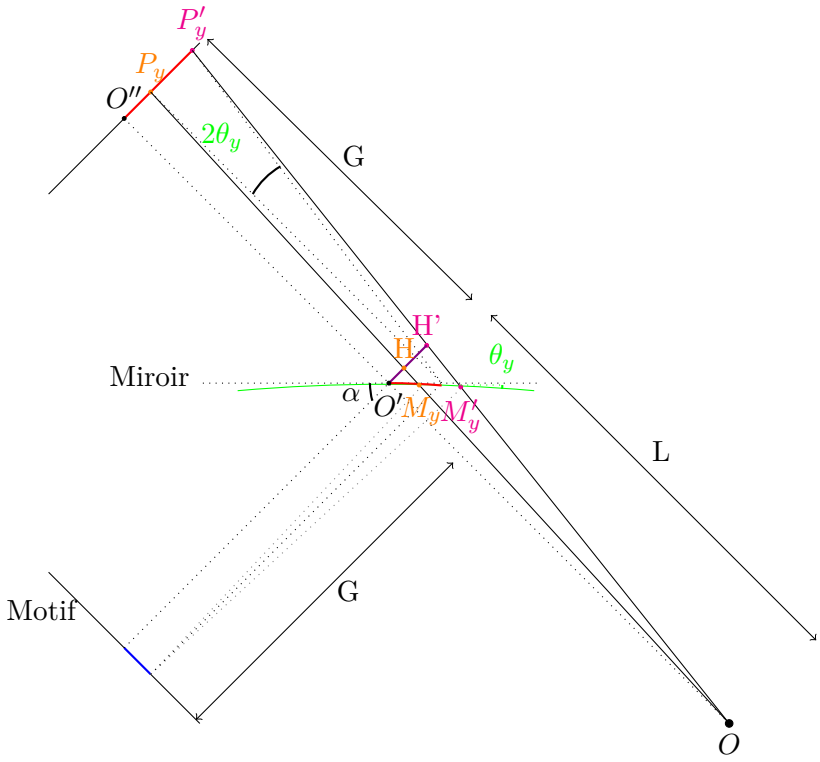


Fig. A.1 Représentation schématique de la géométrie de mesure de courbure dans la direction y.

A.2 Approximations liées au modèle optique.

Afin d'effectuer les calculs, les approximations suivantes ont été faites dans la direction x :

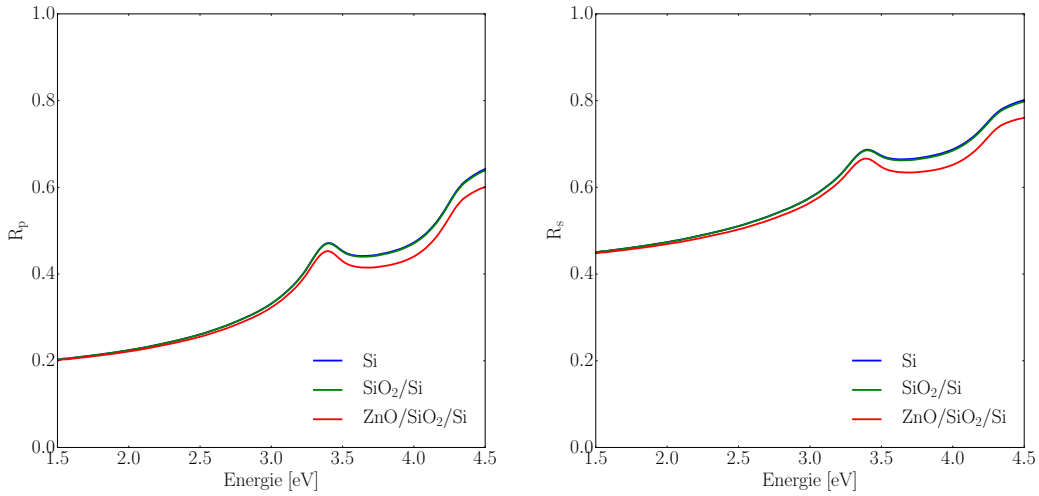
- les mesures sont faites dans les conditions de Gauss (système centré, faibles angles d'incidence et rayons paraxiaux) et de conditions de stigmatisme idéal,
- la caméra a été omise,

- La courbure est considérée comme très faible, si bien que le miroir est toujours dans le même plan horizontale,
- le déplacement de l'image par rapport au plan focal est considéré nul,
- les points de mesure (x, y) sont considérés comme très proches du centre : leur distance au centre est donc négligeable par rapport à L et G.

Dans la direction y, il faut en plus considérer que $(L + G)/L \cdot O'M'y \cdot \cos\alpha$ soit très petit devant G, ce qui est plus restrictif.

Annexe B

Coefficients de réflexion des différentes sous-couches.



(a) En polarisation p.

(b) En polarisation s.

Fig. B.1 Coefficients de réflexion, en polarisations p (B.1(a)) et s (B.1(b)), du silicium surmonté le cas échéant d'une couche continue de 2.0 nm de silicium et de 5.0 nm d'oxyde de zinc.

Bibliographie

[1] B. J. Jelle, A. Hynd, A. Gustavsen, D. Arasteh, H. Goudey, et R. Hart, "Fenestration of today and tomorrow : A state-of-the-art review and future research opportunities," Solar Energy Materials and Solar Cells **96**, 1 – 28 (2012). xix

[2] S. D. Rezaei, S. Shannigrahi, et S. Ramakrishna, "A review of conventional, advanced, and smart glazing technologies and materials for improving indoor environment," Solar Energy Materials and Solar Cells **159**, 26 – 51 (2017). xix

[3] E. Hagen et H. Rubens, "Das reflexionsvermögen von metallen und belegten glasspiegeln," Annalen der Physik **306**, 352–375 (1900). xx

[4] W. M. Haynes, *CRC handbook of chemistry and physics*, vol. 95 (CRC press, 2014). xx, 30, 31, 37, 43, 149

[5] K. Kato, H. Omoto, et A. Takamatsu, "Influence of cathode voltage on electrical property and crystal structure of sputter-deposited Ag thin films," Vacuum **84**, 587–591 (2009). xx, 35

[6] U. Kumar Barik, S. Srinivasan, C. L. Nagendra, et A. Subrahmanyam, "Electrical and optical properties of reactive DC magnetron sputtered silver oxide thin films : role of oxygen," Thin Solid Films **429**, 129–134 (2003). xx, 35

[7] K. Fukuda, S. H. Lim, et A. Anders, "Coalescence of magnetron-sputtered silver islands affected by transition metal seeding (Ni, Cr, Nb, Zr, Mo, W, Ta) and other parameters," Thin Solid Films **516**, 4546–4552 (2008). xx, 26, 33, 35, 92

[8] M. Vergöhl, N. Malkomes, T. Staedler, T. Matthée, et U. Richter, "*Ex situ* and *in situ* spectroscopic ellipsometry of MF and DC-sputtered TiO_2 and SiO_2 films for process control," Thin Solid Films **351**, 42–47 (1999). xxi, 61

[9] S. Grachev, M. De Grazia, E. Barthel, E. Søndergård, et R. Lazzari, "Real time monitoring of nanoparticle film growth at high deposition rate with optical spectroscopy of plasmon resonances," Journal of Physics D : Applied Physics **46**, 375305–375315 (2013). xxi, 14, 32, 35, 61, 78, 82, 83, 84, 110, 111

[10] J. S. Agustsson, U. B. Arnalds, A. S. Ingason, K. B. Gylfason, K. Johnsen, S. Olafsson, et J. T. Gudmundsson, "Growth, coalescence, and electrical resistivity of thin Pt films grown by DC magnetron sputtering on SiO_2," Applied Surface Science **254**, 7356–7360 (2008). xxi, 14, 61, 92

[11] G. Abadias, A. Fillon, J. Colin, A. Michel, et C. Jaouen, "Real-time stress evolution during early growth stages of sputter-deposited metal films : influence of adatom mobility," Vacuum **100**, 36–40 (2014). xxi, 32, 35, 36, 64

[12] P. Jacquet, "Vers la compréhension et le contrôle du démouillage des couches d'argent," Thèse de doctorat, Paris 6 (2017). xxi, 141

[13] J. E. Greene, "Tracing the 5000-year recorded history of inorganic thin films from 3000 BC to the early 1900s AD," Applied Physics Reviews **1**, 041302 (2014). 3, 16

[14] R. F. Baker et C. F. Baker, *Ancient Egyptians : people of the pyramids* (Oxford University Press, 2001). 3

[15] M. Ohring, *Materials science of thin films* (Elsevier, 2001). 3, 4, 6, 7, 9, 19, 25, 52

[16] U. Helmersson, S. Todorova, S. Barnett, J.-E. Sundgren, L. C. Markert, et J. Greene, "Growth of single-crystal TiN/VN strained-layer superlattices with extremely high mechanical hardness," Journal of Applied Physics **62**, 481–484 (1987). 3

[17] J.-T. Fonné, E. Burov, E. Gouillart, S. Grachev, H. Montigaud, et D. Vandembroucq, "Aluminum-enhanced alkali diffusion from float glass to PVD-sputtered silica thin films," Journal of the American Ceramic Society **101**, 1516–1525 (2018). 3

[18] T. Aytug, J. T. Simpson, A. R. Lupini, R. M. Trejo, G. E. Jellison, I. N. Ivanov, S. J. Pennycook, D. A. Hillesheim, K. O. Winter, D. K. Christen *et al.*, "Optically transparent, mechanically durable, nanostructured superhydrophobic surfaces enabled by spinodally phase-separated glass thin films," Nanotechnology **24**, 315602 (2013). 3

[19] L. B. Freund et S. Suresh, *Thin film materials : stress, defect formation and surface evolution* (Cambridge University Press, 2004). 3, 44, 65, 74, 152

[20] J. E. Greene, "Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition : From the 1800s to 2017," Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films **35**, 05C204 (2017). 3, 16, 61

[21] T. Michely et J. Krug, *Islands, mounds and atoms*, vol. 42 (Springer Science & Business Media, 2012). 4, 7, 10, 11, 12, 15

[22] E. Bauer, "Phänomenologische theorie der kristallabscheidung an oberflächen. i," Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials **110**, 372–394 (1958). 7

[23] J. Venables, "Rate equation approaches to thin film nucleation kinetics," Philosophical Magazine **27**, 697–738 (1973). 7, 11

[24] J. A. Venables, "Atomic processes in crystal growth," Surface Science **299**, 798–817 (1994). 7

[25] I. Markov et R. Kaischew, "Influence of the supersaturation on the mode of thin film growth," Kristall und Technik **11**, 685–697 (1976). 8

[26] E. G. Seebauer et C. Allen, "Estimating surface diffusion coefficients," Progress in Surface Science **49**, 265–330 (1995). 9

[27] D. Adamovic, E. Münger, V. Chirita, L. Hultman, et J. Greene, "Low-energy ion irradiation during film growth : Kinetic pathways leading to enhanced adatom migration rates," Applied Physics Letters **86**, 211915 (2005). 10

[28] M.-A. Hasan, S. Barnett, J.-E. Sundgren, et J. Greene, "Nucleation and initial growth of in deposited on Si_3N_4 using low-energy (*leq* 300 ev) accelerated beams in ultrahigh vacuum," Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films **5**, 1883–1887 (1987). 10, 107

[29] T. R. Linderoth, S. Horch, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, et F. Besenbacher, "Surface diffusion of Pt on Pt(110) : Arrhenius behavior of long jumps," Physical Review Letters **78**, 4978–4981 (1997). 11

[30] B. S. Swartzentruber, "Direct measurement of surface diffusion using atom-tracking scanning tunneling microscopy," Physical Review Letters **76**, 459–462 (1996). 11

[31] M. L. Grant, B. S. Swartzentruber, N. C. Bartelt, et J. B. Hannon, "Diffusion kinetics in the Pd/Cu(001) surface alloy," Physical Review Letters **86**, 4588–4591 (2001). 11

[32] C. Revenant, G. Renaud, R. Lazzari, et J. Jupille, "Defect-pinned nucleation, growth, and dynamic coalescence of Ag islands on MgO (001) : An *in situ* grazing-incidence small-angle x-ray scattering study," Physical Review B **79**, 235424 (2009). 11

[33] A. Galerie *et al.*, "Traitements de surfaces en phase vapeur," Hermès, Lavoisier, Cachan, France (2002). 13, 17, 18, 21, 24

[34] P. Meakin, "Droplet deposition, growth and coalescence," Reports on Progress in Physics **55**, 157–240 (1992). 13

[35] G. Jeffers, M. Dubson, et P. Duxbury, "Island-to-percolation transition during growth of metal films," Journal of applied physics **75**, 5016–5020 (1994). 13, 110, 111

[36] N. Combe, P. Jensen, et A. Pimpinelli, "Changing shapes in the nanoworld," Physical Review Letters **85**, 110–113 (2000). 14

[37] C. Thompson, "Structure evolution during processing of polycrystalline films," Annual Review of Materials Science **30**, 159–190 (2000). 14

[38] A. Saedi et M. J. Rost, "Thermodynamics of deposition flux-dependent intrinsic film stress," Nature Communications **7** (2016). 16, 33, 62, 67, 68, 137, 139, 140, 141

[39] E. Chason, M. Karlson, J. Colin, D. Magnfält, K. Sarakinos, et G. Abadias, "A kinetic model for stress generation in thin films grown from energetic vapor fluxes," Journal of Applied Physics **119**, 145307 (2016). 16, 62, 67, 68, 137, 140, 141

[40] H. Hertz, "Ueber die verdunstung der flüssigkeiten, insbesondere des quecksilbers, im luftleeren raume," Annalen der Physik **253**, 177–193 (1882). 17

[41] M. Knudsen, "Die maximale verdampfungsgeschwindigkeit des quecksilbers," Annalen der Physik **352**, 697–708 (1915). 17

[42] I. Langmuir, "The vapor pressure of metallic tungsten," Physical Review **2**, 329 (1913). 17

[43] L. Eckertova, *Physics of thin films* (Springer Science & Business Media, 2012). 19, 26, 27

[44] A. Banerjee, C. Ghosh, K. Chattopadhyay, H. Minoura, A. K. Sarkar, A. Akiba, A. Kamiya, et T. Endo, "Low-temperature deposition of ZnO thin films on PET and glass substrates by DC-sputtering technique," Thin Solid Films **496**, 112–116 (2006). 19

[45] D. Depla, S. Mahieu *et al.*, *Reactive sputter deposition*, vol. 109 (Springer, 2008). 19, 22, 24

[46] P. Sigmund et M. Szymonski, "Temperature-dependent sputtering of metals and insulators," Applied Physics A **33**, 141–152 (1984). 20

[47] N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, et R. Shimizu, "A semiempirical formula for the energy dependence of the sputtering yield," Radiation Effects **57**, 15–21 (1981). 21

[48] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, et R. De Gryse, "Biaxial alignment in sputter deposited thin films," Thin Solid Films **515**, 1229–1249 (2006). 21

[49] K. Meyer, I. K. Schuller, et C. M. Falco, "Thermalization of sputtered atoms," Journal of Applied Physics **52**, 5803–5805 (1981). 21

[50] N. Laegreid et G. Wehner, "Sputtering yields of metals for Ar^+ and Ne^+ ions with energies from 50 to 600 ev," Journal of Applied Physics **32**, 365–369 (1961). 22

[51] Y. Tsuda, H. Omoto, K. Tanaka, et H. Ohsaki, "The underlayer effects on the electrical resistivity of Ag thin film," Thin Solid Films **502**, 223–227 (2006). 22, 176

[52] D. Depla, S. Mahieu, et R. De Gryse, "Depositing aluminium oxide : A case study of reactive magnetron sputtering," dans "Reactive sputter deposition," (Springer, 2008), p. 153–197. 22, 23

[53] J. L. Vossen, W. Kern, et W. Kern, *Thin Film Processes II*, vol. 2 (Gulf Professional Publishing, 1991). 22, 61

[54] O. Tuna, Y. Selamet, G. Aygun, et L. Ozyuzer, "High quality ITO thin films grown by DC and RF sputtering without oxygen," Journal of Physics D : Applied Physics **43**, 055402 (2010). 22

[55] E. L. Cussler, *Diffusion : mass transfer in fluid systems* (Cambridge university press, 2009). 24

[56] K. Van Aeken, S. Mahieu, et D. Depla, "The metal flux from a rotating cylindrical magnetron : a Monte Carlo simulation," Journal of Physics D : Applied Physics **41**, 205307 (2008). 25

[57] A. Bingel, O. Stenzel, P. Naujok, R. Müller, S. Shestaeva, M. Steglich, U. Schulz, N. Kaiser, et A. Tünnermann, "AZO/Ag/AZO transparent conductive films : correlation between the structural, electrical, and optical properties and development of an optical model," Optical Materials Express **6**, 3217–3232 (2016). 26, 176

[58] S. D. Ekpe et S. K. Dew, "Theoretical and experimental determination of the energy flux during magnetron sputter deposition onto an unbiased substrate," Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films **21**, 476–483 (2003). 26, 98

[59] R. Hong, X. Jiang, B. Szyszka, V. Sittinger, S. Xu, W. Werner, et G. Heide, "Comparison of the ZnO :Al films deposited in static and dynamic modes by reactive mid-frequency magnetron sputtering," Journal of Crystal Growth **253**, 117–128 (2003). 26

[60] B. Movchan et A. Demchishin, "Structure and properties of thick condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminum oxides, and zirconium dioxide in vacuum." Fizika Metallov i Metallovedenie 28 : 653-60 (Oct 1969). (1969). 27, 28, 32

[61] P. Barna et M. Adamik, "Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models," Thin Solid Films **317**, 27–33 (1998). 27

[62] J. A. Thornton et D. Hoffman, "Stress-related effects in thin films," Thin Solid Films **171**, 5–31 (1989). 27, 28, 35

[63] R. Messier, A. Giri, et R. Roy, "Revised structure zone model for thin film physical structure," Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films **2**, 500–503 (1984). 28, 32

[64] A. Anders, "A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching," Thin Solid Films **518**, 4087–4090 (2010). 28, 29, 32

[65] C. Feneau, *Non-ferrous metals : from Ag to Zn* (Umicore, 2002). 29, 30

[66] H. L. Skriver et N. Rosengaard, "Surface energy and work function of elemental metals," Physical Review B **46**, 7157 (1992). 29, 176

[67] E. Barthel, O. Kerjan, P. Nael, et N. Nadaud, "Asymmetric silver to oxide adhesion in multilayers deposited on glass by sputtering," Thin Solid Films **473**, 272–277 (2005). 30, 31, 176

[68] B. Lawn et R. Wilshaw, "Indentation fracture : principles and applications," Journal of Materials Science **10**, 1049–1081 (1975). 30

[69] S. H. Park, K. S. Lee, et A. S. Reddy, "Low emissivity Ag/Si/glass thin films deposited by sputtering," Solid State Sciences **13**, 1984–1988 (2011). 30, 31, 176

[70] S.-Q. Yang, J. Du, et Y.-J. Zhao, "First-principles study of ZnO/Mg heterogeneous nucleation interfaces," Materials Research Express **5**, 036519 (2018). 30, 176

[71] K. S. Gadre et T. Alford, "Contact angle measurements for adhesion energy evaluation of silver and copper films on parylene-n and SiO_2 substrates," Journal of Applied Physics **93**, 919–923 (2003). 31

[72] J. Wilcock, D. Campbell, et J. Anderson, "The internal stress in evaporated silver and gold films," Thin Solid Films **3**, 13–34 (1969). 32, 33

[73] D. Flötotto, Z. Wang, L. Jeurgens, E. Bischoff, et E. Mittemeijer, "Effect of adatom surface diffusivity on microstructure and intrinsic stress evolutions during Ag film growth," Journal of Applied Physics **112**, 043503 (2012). 32, 33, 34

[74] D. Magnfält, "Fundamental processes in thin film growth : The origin of compressive stress and the dynamics of the early growth stages," Thèse de doctorat, Linköping University Electronic Press (2014). 32, 34

[75] G. Abadias, L. Simonot, J. J. Colin, A. Michel, S. Camelio, et D. Babonneau, "Völmer-Weber growth stages of polycrystalline metal films probed by *in situ* and real-time optical diagnostics," Applied Physics Letters (2015). 32, 35, 61, 78, 84

[76] S. Kundu, S. Hazra, S. Banerjee, M. Sanyal, S. Mandal, S. Chaudhuri, et A. Pal, "Morphology of thin silver film grown by DC sputtering on Si (001)," Journal of Physics D : Applied Physics **31**, L73 (1998). 32, 35

[77] S. Sharma et J. Spitz, "Hillock formation, hole growth and agglomeration in thin silver films," Thin Solid Films **65**, 339 – 350 (1980). 32

[78] C. Grigson et D. Dove, "Scanning electron diffraction of film growth," Journal of Vacuum Science and Technology **3**, 120–132 (1966). 32

[79] R. C. Cammarata, T. M. Trimble, et D. J. Srolovitz, "Surface stress model for intrinsic stresses in thin films," Journal of Materials Research **15**, 2468–2474 (2011). 32

[80] R. Koch, "The intrinsic stress of polycrystalline and epitaxial thin metal films," Journal of Physics : Condensed Matter **6**, 9519 (1994). 32, 61, 62

[81] C. Friesen et C. Thompson, "Reversible stress relaxation during precoalescence interruptions of Völmer-Weber thin film growth," Physical Review Letters **89**, 126103 (2002). 32

[82] R. Abermann, R. Koch, et R. Kramer, "Electron microscope structure and internal stress in thin silver and gold films deposited onto MgF_2 and SiO substrates," Thin Solid Films **58**, 365–370 (1979). 32, 65, 66, 107

[83] W. Nix et B. Clemens, "Crystallite coalescence : A mechanism for intrinsic tensile stresses in thin films," Journal of Materials Research **14**, 3467–3473 (1999). 32, 62, 67, 122, 123, 127, 131

[84] R. Hoffman, "Stresses in thin films : The relevance of grain boundaries and impurities," Thin Solid Films **34**, 185–190 (1976). 32, 67

[85] L. Freund et E. Chason, "Model for stress generated upon contact of neighboring islands on the surface of a substrate," Journal of Applied Physics **89**, 4866–4873 (2001). 32

[86] E. Chason, B. Sheldon, L. Freund, J. Floro, et S. Hearne, "Origin of compressive residual stress in polycrystalline thin films," Physical Review Letters **88**, 156103 (2002). 33

[87] D. Miao, S. Jiang, H. Zhao, S. Shang, et Z. Chen, "Characterization of AZO and Ag based films prepared by RF magnetron sputtering," Journal of Alloys and Compounds **616**, 26–31 (2014). 33, 175

[88] D. Magnfält, G. Abadias, et K. Sarakinos, "Atom insertion into grain boundaries and stress generation in physically vapor deposited films," Applied Physics Letters **103**, 051910 (2013). 34

[89] D. Magnfält, V. Elofsson, G. Abadias, U. Helmersson, et K. Sarakinos, "Time-domain and energetic bombardment effects on the nucleation and coalescence of thin metal films on amorphous substrates," Journal of Physics D : Applied Physics **46**, 215303 (2013). 34

[90] H. Windischmann, "Intrinsic stress in sputter-deposited thin films," Critical Reviews in Solid State and Material Sciences **17**, 547–596 (1992). 35, 65, 66, 98, 107

[91] C. Friesen, S. C. Seel, et C. V. Thompson, "Reversible stress changes at all stages of Völmer–Weber film growth," Journal of Applied Physics **95**, 1011–1020 (2004). 35, 36

[92] C. Furgeaud, L. Simonot, A. Michel, C. Mastail, et G. Abadias, "Impact of Ge alloying on the early growth stages, microstructure and stress evolution of sputter-deposited Cu-Ge thin films," Acta Materialia **159**, 286–295 (2018). 35

[93] A. Fillon, G. Abadias, A. Michel, et C. Jaouen, "Stress and microstructure evolution during growth of magnetron-sputtered low-mobility metal films : Influence of the nucleation conditions," Thin Solid Films **519**, 1655–1661 (2010). 35

[94] G. Janssen, F. Tichelaar, et C. Visser, "Stress gradients in CrN coatings," Journal of Applied Physics **100**, 093512 (2006). 35

[95] H. Z. Yu et C. V. Thompson, "Stress engineering using low oxygen background pressures during Völmer–Weber growth of polycrystalline nickel films," Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films **33**, 021504 (2015). 35, 111, 117, 136, 139, 141, 145

[96] R. Abermann et R. Koch, "The internal stress in thin silver, copper and gold films," Thin Solid Films **129**, 71–78 (1985). 35

[97] L. Simonot, D. Babonneau, S. Camelio, D. Lantiat, P. Guérin, B. Lamongie, et V. Antad, "*In situ* optical spectroscopy during deposition of Ag :Si_3N_4 nanocomposite films by magnetron sputtering," Thin Solid Films **518**, 2637–2643 (2010). 35, 78, 84

[98] J. Bulíř, M. Novotný, A. Lynnykova, et J. Lančcok, "Preparation of nanostructured ultrathin silver layer," J. Nanophotonics **5**, 051511 (2011). 35, 78

[99] V. Antad, L. Simonot, et D. Babonneau, "Tuning the surface plasmon resonance of silver nanoclusters by oxygen exposure and low-energy plasma annealing," Nanotechnology **24**, 045606 (2013). 35, 78, 84

[100] V. Antad, L. Simonot, et D. Babonneau, "Influence of low-energy plasma annealing on structural and opticla properties of silver nanoclsuters grown by magnetron sputtering," Journal of Nanoparticle Research **16**, 2328 (2014). 35, 78, 84

[101] F. Meng et A. Pucci, "Growth of silver on MgO(001) and infrared optical properties," Physica Status Solidi (b) **244**, 3739–3749 (2007). 35, 78

[102] M. Yamamoto et T. Namioka, "*In situ* ellipsometric study of optical properties of ultrathin films," Applied Optics **31**, 1612–1621 (1992). 35, 78

[103] H. Nguyen, I. An, et R. Collins, "Evolution of the optical functions of aluminium films during nucleation and growth determined by real-time spectroscopic ellipsometry," Phys. Rev. Lett. **68**, 994–997 (1992). 35, 78

[104] N. K. Zayer, R. Greef, K. Roger, A. J. C. Grellier, et C. N. Pannell, "*In situ* monitoring of sputtered zinc oxide films for piezoelectric transducers," Thin Solid Films **352**, 179–184 (1999). 35, 78

[105] D. Dalacu et L. Martinu, "Spectroellipsometric characterization of plasma-deposited Au/SiO_2 nanocomposite films," Journal of Applied Physics **87**, 228–235 (2000). 35, 78

[106] L. Armelao, D. Barreca, G. Bottaro, A. Gasparotto, M. Losurdo, et E. Tondello, "RF-sputtering of gold silica surfaces : evolution from clusters to continuosu films," Materials Science and Engineering C **25**, 599–603 (2005). 35, 78

[107] T. Oates et A. Mücklich, "Evolution of plasmon resonances during plasma deposition of silver nanoparticles," Nanotechnology **16**, 2606–2611 (2005). 35, 78

[108] T. Oates et E. Christalle, "Real-time spectroscopy ellipsometry of silver nanoparticle formation in poly(vinyl alcohol) thin films," Journal of Physical Chemistry C **111**, 182–187 (2007). 35, 78

[109] H. T. Beyene, J. W. Weber, M. A. Verheijen, M. C. M. van de Sanden, et M. Creatore, "Real time *in situ* spectroscopic ellipsometry of the growth and plasmonic properties of Au nanoparticles on SiO_2," Nano Research **5(8)**, 513–520 (2012). 35, 78

[110] D. Barreca, A. Gasparotto, C. Maragno, E. Tondello, et S. Gialanella, "Silica-supported silver nanoparticles : tailoring of structure-property relationships," Journal of Applied Physics **97**, 054311–054317 (2005). 35, 78

[111] G. West et P. Kelly, "Influence of inert gas species on the growth of silver and molybdenum films via a magnetron discharge," Surface and Coatings Technology **206**, 1648–1652 (2011). 35

[112] P. Dutheil, A.-L. Thomann, T. Lecas, P. Brault, et M. Vayer, "Sputtered Ag thin films with modified morphologies : Influence on wetting property," Applied Surface Science **347**, 101–108 (2015). 35

[113] K. Kato, H. Omoto, et A. Takamatsu, "Microstructure analysis of Ag films deposited by low-voltage sputtering," Thin Solid Films **520**, 4139–4143 (2012). 35

[114] H. Z. Yu, J. S. Leib, S. T. Boles, et C. V. Thompson, "Fast and slow stress evolution mechanisms during interruptions of Völmer-Weber growth," Journal of Applied Physics **115**, 043521 (2014). 36, 64, 68, 145, 146, 147, 152, 154, 163, 166

[115] F. Cemin, G. Abadias, T. Minea, C. Furgeaud, F. Brisset, D. Solas, et D. Lundin, "Benefits of energetic ion bombardment for tailoring stress and microstructural evolution during growth of Cu thin films," Acta Materialia **141**, 120–130 (2017). 36, 116, 145, 154

[116] H. Z. Yu et C. V. Thompson, "Correlation of shape changes of grain surfaces and reversible stress evolution during interruptions of polycrystalline film growth," Applied Physics Letters **104**, 141913 (2014). 36, 68, 145, 154, 161

[117] M. A. Hopcroft, W. D. Nix, et T. W. Kenny, "What is the Young's modulus of silicon ?" Journal of Microelectromechanical Systems **19**, 229–238 (2010). 44

[118] J.-Å. Schweitz, "Mechanical characterization of thin films by micromechanical techniques," MRS bulletin **17**, 34–45 (1992). 44

[119] J. F. Watts et J. Wolstenholme, "An introduction to surface analysis by XPS and AES," An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES, by John F. Watts, John Wolstenholme, pp. 224. ISBN 0-470-84713-1. Wiley-VCH, May 2003. p. 224 (2003). 48

[120] F. J. Giessibl, "Advances in atomic force microscopy," Reviews of Modern Physics **75**, 949–983 (2003). 49

[121] A. Valery, "Microtexture characterization by Automated Crystal Orientation Mapping in TEM for the development of advanced technologies in microelectronics," Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes (2017). 50

[122] A. Patterson, "The scherrer formula for X-ray particle size determination," Physical Review **56**, 978 (1939). 51

[123] V. Holy, T. Baumbach, et U. Pietsch, *High-resolution X-ray scattering from thin films and multilayers* (Springer, 1999). 52

[124] I. Miccoli, F. Edler, H. Pfnür, et C. Tegenkamp, "The 100th anniversary of the four-point probe technique : the role of probe geometries in isotropic and anisotropic systems," Journal of Physics : Condensed Matter **27**, 223201 (2015). 54, 90, 95, 96

[125] J. Theeten et D. Aspnes, "Ellipsometry in thin film analysis," Annual Review of Materials Science **11**, 97–122 (1981). 55

[126] J. Musil et J. Vlček, "A perspective of magnetron sputtering in surface engineering," Surface and Coatings Technology **112**, 162–169 (1999). 61

[127] E. Chason et J. Floro, "Measurements of stress evolution during thin film deposition," MRS Online Proceedings Library Archive **428** (1996). 61, 63

[128] V. Hauk, *Structural and residual stress analysis by nondestructive methods : Evaluation-Application-Assessment* (Elsevier, 1997). 61

[129] D. Faurie, P. Djémia, E. Le Bourhis, P.-O. Renault, Y. Roussigné, S. M. Cherif, R. Brenner, O. Castelnau, G. Patriarche, et P. Goudeau, "Elastic anisotropy of polycrystalline Au films : Modeling and respective contributions of X-ray diffraction, nanoindentation and brillouin light scattering," Acta Materialia **58**, 4998–5008 (2010). 61

[130] T. Valente, C. Bartuli, M. Sebastiani, et A. Loreto, "Implementation and development of the incremental hole drilling method for the measurement of residual stress in thermal spray coatings," Journal of Thermal Spray Technology **14**, 462–470 (2005). 61

[131] G. Abadias, E. Chason, J. Keckes, M. Sebastiani, G. B. Thompson, E. Barthel, G. L. Doll, C. E. Murray, C. H. Stoessel, et L. Martinu, "Stress in thin films and coatings : Current status, challenges, and prospects," Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films **36**, 020801 (2018). 61

[132] S. Djaziri, D. Faurie, E. Le Bourhis, P. Goudeau, P.-O. Renault, C. Mocuta, D. Thiaudière, et F. Hild, "Deformation modes of nanostructured thin film under controlled biaxial deformation," Thin Solid Films **530**, 30–34 (2013). 61

[133] E. Chason et P. R. Guduru, "Tutorial : Understanding residual stress in polycrystalline thin films through real-time measurements and physical models," Journal of Applied Physics **119**, 191101 (2016). 62, 63, 68, 98, 152, 153

[134] G. C. A. M. Janssen, "Stress and strain in polycrystalline thin films," Thin Solid Films **515**, 6654–6664 (2007). 62

[135] F. Spaepen, "Interfaces and stresses in thin films," Acta Materialia **48**, 31–42 (2000). 62

[136] R. Abermann, "Measurements of the intrinsic stress in thin metal films," Vacuum **41**, 1279–1282 (1990). 62, 64

[137] J. Floro, P. Kotula, S. Seel, et D. Srolovitz, "Origins of growth stresses in amorphous semiconductor thin films," Physical Review Letters **91**, 096101 (2003). 62, 67, 137

[138] J. A. Floro, S. J. Hearne, J. A. Hunter, P. Kotula, E. Chason, S. C. Seel, et C. V. Thompson, "The dynamic competition between stress generation and relaxation mechanisms during coalescence of Völmer–Weber thin films," Journal of Applied Physics **89**, 4886–4897 (2001). 62

[139] G. G. Stoney, "The tension of metallic films deposited by electrolysis," Proceedings of the Royal Society of London A **82**, 172–175 (1909). 62

[140] 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 (2010). 62

[141] P. Marcus, "Bending of a film-substrate system by epitaxy," Physical Review B **53**, 7460 (1996). 62

[142] F. Spaepen et A. L. Shull, "Mechanical properties of thin films and multilayers," Current Opinion in Solid State and Materials Science **1**, 679–683 (1996). 62, 67, 137

[143] A. Rosakis, R. Singh, Y. Tsuji, E. Kolawa, et N. Moore Jr, "Full field measurements of curvature using coherent gradient sensing : application to thin film characterization," Thin Solid Films **325**, 42–54 (1998). 62

[144] M. Finot, I. Blech, S. Suresh, et H. Fujimoto, "Large deformation and geometric instability of substrates with thin-film deposits," Journal of Applied Physics **81**, 3457–3464 (1997). 62

[145] R. Koch, "Stress in evaporated and sputtered thin films–a comparison," Surface and Coatings Technology **204**, 1973–1982 (2010). 63, 65

[146] F. Hild et S. Roux, "Digital image correlation : from displacement measurement to identification of elastic properties–a review," Strain **42**, 69–80 (2006). 63, 69

[147] R. C. Cammarata, "Surface and interface stress effects in thin films," Progress in Surface Science **46**, 1–38 (1994). 65

[148] R. Lazzari, J. Goniakowski, G. Cabailh, R. Cavallotti, N. Trcera, J. Jupille, et P. Lagarde, "Surface and epitaxial stress for supported metal clusters," Nano Letters **16**, 2574–2579 (2016). 65, 78, 81, 82

[149] F. d'Heurle et J. Harper, "Note on the origin of intrinsic stresses in films deposited via evaporation and sputtering," Thin Solid Films **171**, 81–92 (1989). 65, 66

[150] C. K. Hwangbo, L. J. Lingg, J. P. Lehan, H. A. Macleod, J. L. Makous, et S. Y. Kim, "Ion assisted deposition of thermally evaporated Ag and Al films," Applied Optics **28**, 2769–2778 (1989). 65

[151] W. Peters et W. Ranson, "Digital imaging techniques in experimental stress analysis," Optical Engineering **21**, 213427 (1982). 69

[152] P.-C. Hung et A. Voloshin, "In-plane strain measurement by digital image correlation," Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering **25**, 215–221 (2003). 69

[153] N. Dietz, "Real-time optical characterization of thin film growth," Matials Science Engineering B **87**, 1–22 (2001). 78

[154] H. Proehl, R. Nitsche, T. Dienel, K. Leo, et T. Fritz, "*In situ* differential reflectance spectroscopy of thin crystalline films of PTCDA on different substrates," Physical Review B **71**, 165207 (2005). 78

[155] R. Forker, M. Gruenewald, et T. Fritz, "Optical differential reflectance spectroscopy on thin molecular films," Annual Report on the Progress of Chemistry, Section C : Physical Chemistry **108**, 34–68 (2012). 78

[156] R. Lazzari et J. Jupille, "Interfacial chemistry and wetting of metallic films on the hydroxylated α-Al_2O_3(0001) surface," Physical Review B **71**, 045409 (2005). 78

[157] R. Lazzari, G. Renaud, C. Revenant, J. Jupille, et Y. Borenstzein, "Adhesion of growing nanoparticles at a glance : Surface differential reflectivity spectroscopy and grazing incidence small angle X-ray scattering," Physical Review B **79**, 125428 (2009). 78, 81, 82

[158] R. Lazzari et J. Jupille, "Growth kinetics and size-dependent wetting of Ag/α-Al_2O_3(0001) nanoparticles studied via the plasmonic response," Nanotechnology **23**, 135707 (2012). 78, 81, 82

[159] R. Lazzari, J. Jupille, R. Cavallotti, et I. Simonsen, "Model-free unraveling of supported nanoparticles plasmon resonance modes," Journal of Physical Chemistry C **118**, 7032–7048 (2014). 78, 81, 82, 83

[160] D. Bedeaux et J. Vlieger, *Optical Properties of Surfaces* (Imperial College Press, London, 2001). 78, 80, 81

[161] I. Simonsen, R. Lazzari, J. Jupille, et S. Roux, "Numerical modelling of the optical response of supported metallic particles," Physical Review B **61**, 7722–7733 (2000). 78, 81

[162] R. Lazzari, I. Simonsen, D. Bedeaux, J. Vlieger, et J. Jupille, "Polarizability of truncated spheroidal island supported by a substrate : models and applications," Europeran Physical Journal B **24**, 267–284 (2001). 78, 81

[163] R. Lazzari et I. Simonsen, "Granfilm : a software for calculating thin-layer dielectric properties and Fresnel coefficients," Thin Solid Films **419**, 124–136 (2002). 78

[164] R. Lazzari et J. Jupille, "Quantitative analysis of nanoparticle growth through plasmonics," Nanotechnology **22**, 445703 (2011). 78, 81, 82

[165] J. McIntyre et D. Aspnes, "Differential reflection spectroscopy of very thin surface films," Surface Science **24**, 417–434 (1971). 78

[166] A. Bagchi, R. Barrera, et R. Fuchs, "Local-field effect in optical reflectance from adsorbed overlayers," Physical Review B **25**, 7086–7096 (1982). 78

[167] R. Lazzari, I. Simonsen, et J. Jupille, "Interfacial susceptibilities in nanoplasmonics via inversion of Fresnel coefficients," Plasmonics **9**, 261–272 (2014). 81

[168] R. Lazzari, J. Jupille, R. Cavallotti, E. Chernysheva, S. Castilla, M. Messaykeh, Q. Hérault, et E. Meriggio, "Direct optical fingerprint of wetting during Völmer-Weber island growth," Soumis . 81, 82

[169] R. Lazzari, J. Jupille, et J.-M. Layet, "Electron-energy-loss channels and plasmon confinement in supported silver particles," Physical Review B **68**, 045428 (2003). 81, 82

[170] I. Gozhyk, L. Dai, Q. Hérault, R. Lazzari, et S. Grachev, "Plasma emission correction in reflectivity spectroscopy during sputtering deposition," Journal of Physics D : Applied Physics **52**, 095202 (2018). 84, 87, 88

[171] K. Wagatsuma et K. Hirokawa, "Characterization of atomic emission lines from argon, neon, and nitrogen glow discharge," Analytical Chemistry **57**, 2901–2907 (1985). 85

[172] "Atomic spectra database," https ://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database. 85

[173] M. Born et E. Wolf, *Principles of Optics*, vol. 7 th ed. (Cambridge University Press, 1999). 85

[174] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, vol. 1-3 (Academic Press, 1985). 85

[175] F. Silveira et S. Kurcbart, "Hagen-rubens relation beyond far-infrared region," Europhysics Letters **90**, 44004 (2010). 88

[176] S. A. Stanley et M. D. Cropper, "Structure and resistivity of bismuth thin films deposited by pulsed DC sputtering," Applied Physics A **120**, 1461–1468 (2015). 88

[177] L. Pauw, "A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape," Philips Technical Review **20**, 220–224 (1958). 90

[178] L. I. Maissel, R. Glang, et P. P. Budenstein, "Handbook of thin film technology," Journal of The Electrochemical Society **118**, 114C–115C (1971). 90

[179] G. T. Meaden, *Electrical resistance of metals* (Springer, 2013). 91

[180] K. Fuchs, "The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals," dans "Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society," , vol. 34 (Cambridge University Press, 1938), vol. 34, p. 100–108. 91

[181] E. H. Sondheimer, "The mean free path of electrons in metals," Advances in Physics **1**, 1–42 (1952). 91

[182] A. Mayadas, M. Shatzkes, et J. Janak, "Electrical resistivity model for polycrystalline films : the case of specular reflection at external surfaces," Applied Physics Letters **14**, 345–347 (1969). 91

[183] A. Maaroof et B. Evans, "Onset of electrical conduction in Pt and Ni films," Journal of Applied Physics **76**, 1047–1054 (1994). 91, 92

[184] I. Rycroft et B. Evans, "The in situ characterization of metal film resistance during deposition," Thin Solid Films **290**, 283–288 (1996). 91

[185] J. J. Colin, Y. Diot, P. Guerin, B. Lamongie, F. Berneau, A. Michel, C. Jaouen, et G. Abadias, "A load-lock compatible system for *in situ* electrical resistivity measurements during thin film growth," Review of Science Instruments **87**, 023902 (2016). 92

[186] H. Kersten, H. Deutsch, H. Steffen, G. Kroesen, et R. Hippler, "The energy balance at substrate surfaces during plasma processing," Vacuum **63**, 385–431 (2001). 98, 148, 149, 160

[187] J. A. Thornton et J. L. Lamb, "Substrate heating rates for planar and cylindrical-post magnetron sputtering sources," Thin Solid Films **119**, 87–95 (1984). 98

[188] K. Ellmer, "Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide : relation between the sputtering parameters and the electronic properties," Journal of Physics D : Applied Physics **33**, R17 (2000). 98

[189] L. Shaginyan, Y. J. Kim, J. G. Han, N. Britun, J. Musil, et I. Belousov, "Novel model for film growth based on surface temperature developing during magnetron sputtering," Surface and Coatings Technology **202**, 486–493 (2007). 98

[190] J. G. Han, "Recent progress in thin film processing by magnetron sputtering with plasma diagnostics," Journal of Physics D : Applied Physics **42**, 043001 (2009). 98

[191] C. Davis, "A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment," Thin solid films **226**, 30–34 (1993). 107

[192] B. Bouaouina, C. Mastail, A. Besnard, R. Mareus, F. Nita, A. Michel, et G. Abadias, "Nanocolumnar TiN thin film growth by oblique angle sputter-deposition : Experiments vs. simulations," Materials & Design **160**, 338–349 (2018). 108

[193] S. D. Ekpe et S. K. Dew, "Energy deposition at the substrate in a magnetron sputtering system," dans "Reactive Sputter Deposition," (Springer, 2008), p. 229–254. 109, 149, 160

[194] M. Baker, "Plasma cleaning and the removal of carbon from metal surfaces," Thin Folid Films **69**, 359–368 (1980). 111

[195] R. Abermann et R. Koch, "*In situ* study of thin film growth by internal stress measurement under ultrahigh vacuum conditions : Silver and copper under the influence of oxygen," Thin Solid Films **142**, 65–76 (1986). 117, 136

[196] F. Buttner, E. Funk, et H. Udin, "Adsorption of oxygen on silver," The Journal of Physical Chemistry **56**, 657–660 (1952). 118, 136

[197] K. Yoshihara et K. Nii, "The effect of oxygen potential on the surface self-diffusion coefficient of silver," Transactions of the Japan Institute of Metals **20**, 533–542 (1979). 118, 141

[198] D. Chatain, F. Chabert, V. Ghetta, et J. Fouletier, "New experimental setup for wettability characterization under monitored oxygen activity : II Wettability of sapphire by silver-oxygen melts," Journal of American Ceramic Society. **77**, 197–201 (1994). 118, 137

[199] W. Mullins, "The effect of thermal grooving on grain boundary motion," Acta Metallurgica **6**, 414–427 (1958). 132, 161

[200] H. Z. Yu et C. V. Thompson, "Response to "comment on 'correlation of shape changes of grain surfaces and reversible stress evolution during interruptions of polycrystalline film growth'"[appl. phys. lett. 105, 246101 (2014)]," Applied Physics Letters **105**, 246102 (2014). 132, 156

[201] J. Sit, D. Vick, K. Robbie, et M. Brett, "Thin film microstructure control using glancing angle deposition by sputtering," Journal of Materials Research **14**, 1197–1199 (1999). 138

[202] J. Lintymer, J. Gavoille, N. Martin, et J. Takadoum, "Glancing angle deposition to modify microstructure and properties of sputter deposited chromium thin films," Surface and Coatings Technology **174**, 316–323 (2003). 138

[203] E. Chason, "A kinetic analysis of residual stress evolution in polycrystalline thin films," Thin Solid Films **526**, 1–14 (2012). 139, 140, 141

[204] D. Flötotto, Z. Wang, L. P. Jeurgens, et E. J. Mittemeijer, "Kinetics and magnitude of the reversible stress evolution during polycrystalline film growth interruptions," Journal of Applied Physics **118**, 055305 (2015). 139, 146, 156, 169

[205] G. Rhead, "Surface self-diffusion of silver in various atmospheres," Acta Metallurgica **13**, 223–226 (1965). 141

[206] R. Koch, D. Winau, A. Führmann, et K. H. Rieder, "Growth-mode-specific intrinsic stress of thin silver films," Physical Review B **44**, 3369–3372 (1991). 152

[207] A. González-González, C. Polop, et E. Vasco, "Postcoalescence evolution of growth stress in polycrystalline films," Physical Review Letters **110**, 056101 (2013). 154

[208] P. M. Agrawal, B. M. Rice, et D. L. Thompson, "Predicting trends in rate parameters for self-diffusion on FCC metal surfaces," Surface Science **515**, 21–35 (2002). 154, 163

[209] E. Chason, J. W. Shin, S. J. Hearne, et L. B. Freund, "Kinetic model for dependence of thin film stress on growth rate, temperature, and microstructure," Journal of Applied Physics **111**, 083520 (2012). 154, 155

[210] L. Shaginyan, V. Shaginyan, et J. Han, "Heating of condensation surface during magnetron sputtering," The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems **46**, 335–342 (2005). 155

[211] H. Morkoç et Ü. Özgür, *Zinc oxide : fundamentals, materials and device technology* (John Wiley & Sons, 2008). 175

[212] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, et H. Morkoç, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," Journal of Applied Physics **98**, 11 (2005). 175

[213] R. Alvarez, J. C. González, J. P. Espinós, A. R. González-Elipe, A. Cueva, et F. Villuendas, "Growth of silver on ZnO and SnO_2 thin films intended for low emissivity applications," Applied Surface Science **268**, 507–515 (2013). 175

[214] C. Agashe, O. Kluth, J. Hüpkes, U. Zastrow, B. Rech, et M. Wuttig, "Efforts to improve carrier mobility in radio frequency sputtered aluminum doped zinc oxide films," Journal of Applied Physics **95**, 1911–1917 (2004). 175

[215] M. Khan, M. A. Rahman, M. Shahjahan, M. M. Rahman, M. Hakim, D. K. Saha, et J. U. Khan, "Effect of Al-doping on optical and electrical properties of spray pyrolytic nanocrystalline CdO thin films," Current Applied Physics **10**, 790–796 (2010). 175

[216] E. P. da Silva, M. Chaves, G. J. da Silva, L. B. de Arruda, P. N. Lisboa-Filho, S. F. Durrant, et J. R. R. Bortoleto, "Al-doping effect on the surface morphology of ZnO films grown by reactive rf magnetron sputtering," Materials Sciences and Applications **4**, 761 (2013). 175

[217] A. Akdağ, H. Budak, M. Yılmaz, A. Efe, M. Büyükaydın, M. Can, G. Turgut, et E. Sönmez, "Structural and morphological properties of Al doped ZnO nanoparticles," dans "Journal of Physics : Conference Series," , vol. 707 (IOP Publishing, 2016), vol. 707, p. 012020. 175

[218] F. Wang, M. Wu, Y. Wang, Y. Yu, X. Wu, et L. Zhuge, "Influence of thickness and annealing temperature on the electrical, optical and structural properties of AZO thin films," Vacuum **89**, 127–131 (2013). 175

[219] H. Rotella, Y. Mazel, S. Brochen, A. Valla, A. Pautrat, C. Licitra, N. Rochat, C. Sabbione, G. Rodriguez, et E. Nolot, "Role of vacancy defects in Al doped ZnO thin films for optoelectronic devices," Journal of Physics D : Applied Physics **50**, 485106 (2017). 175, 176, 177

[220] Y. Adachi, N. Ohashi, T. Ohnishi, T. Ohgaki, I. Sakaguchi, H. Haneda, et M. Lippmaa, "Change in polarity of zinc oxide films grown on sapphire substrates without insertion of any buffer layer," Journal of Materials Research **23**, 3269–3272 (2008). 176, 177

[221] Y. Adachi, N. Ohashi, T. Ohgaki, T. Ohnishi, I. Sakaguchi, S. Ueda, H. Yoshikawa, K. Kobayashi, J. R. Williams, T. Ogino *et al.*, "Polarity of heavily doped ZnO films grown on

sapphire and SiO_2 glass substrates by pulsed laser deposition," Thin Solid Films **519**, 5875–5881 (2011). 176, 177

[222] S. Pat, R. Mohammadigharehbagh, S. Özen, V. Şenay, H. H. Yudar, et Ş. Korkmaz, "The Al doping effect on the surface, optical, electrical and nanomechanical properties of the ZnO and AZO thin films prepared by RF sputtering technique," Vacuum **141**, 210–215 (2017). 176

[223] W. Gaebler, K. Jacobi, et W. Ranke, "The structure and electronic properties of thin palladium films on zinc oxide studied by AES and UPS," Surface Science **75**, 355–367 (1978). 176

[224] D. Flötotto, Z. Wang, L. Jeurgens, E. Bischoff, et E. Mittemeijer, "Effect of adatom surface diffusivity on microstructure and intrinsic stress evolutions during Ag film growth," Journal of Applied Physics **112**, 043503 (2012). 180, 181

Table des figures

0.1 Principe d'un vitrage à contrôle solaire. . . . xix
0.2 Propriétés optique d'un empilement Saint-Gobain Thomocontrol R. . . . xx

1.1 Energie de surface et taille critique de *nucleus*. . . . 4
1.2 Evolution de l'énergie libre ΔG des *nuclei*, des contributions surfacique et volumique associées. . . . 5
1.3 Modes de croissance d'une couche mince. . . . 7
1.4 Phénomènes de surface lors de la croissance d'une couche. . . . 8
1.5 Probabilité de fixation sur le substrat d'un atome incident en fonction de son énergie cinétique. . . . 9
1.6 Diffusion d'adatome et barrières énergétiques. . . . 10
1.7 Evolution de la taille des *nuclei* pendant la nucléation et la croissance. . . . 11
1.8 Evolution de la densité de *nuclei* en fonction de l'épaisseur. . . . 13
1.9 Représentation des étapes de nucléation et de croissance des îlots. . . . 15
1.10 Représentation des étapes de coalescence et de percolation. . . . 15
1.11 Représentation des étapes de couche continue et de couche uniforme. . . . 16
1.12 Schéma de principe du procédé d'évaporation. . . . 18
1.13 Schéma de principe du procédé de pulvérisation cathodique magnétron. . . . 20
1.14 Représentation de l'évolution du potentiel électrique dans la chambre de dépôt. . . . 21
1.15 Phénomènes de pulvérisation selon l'énergie cinétique des ions incidents au niveau de la cible. . . . 21
1.16 Représentation d'un cycle hystérésis en pulvérisation cathodique. . . . 23
1.17 Potentiel électrique appliqué à la cathode selon le type d'alimentation. . . . 23
1.18 Distribution en vitesse des atomes éjectés depuis la source, en évaporation et pulvérisation. . . . 27
1.19 Diagrammes de structure de zone des couches minces (Movchan & Demischin et Thornton). . . . 28
1.20 Diagramme de structure de zones complété (Anders). . . . 29
1.21 Familles de plans cristallins de l'argent. . . . 30
1.22 Courbe de pression de vapeur saturante de l'argent. . . . 31
1.23 Images MET d'une couche d'argent déposée par évaporation. . . . 33
1.24 Images MET d'une couche d'argent déposée par jet moléculaire. . . . 34
1.25 Résumé des différents paramètres de procédé de la pulvérisation cathodique magnétron et des paramètres physiques, cinétiques et microstructuraux. . . . 36
1.26 Diagrammes d'Ellingham de l'argent en fonction. . . . 37

2.1 Mesure AFM en hauteur de la surface d'un substrat de silicium de type A. . . . 44
2.2 Chambre de dépôt MISSTIC en configuration pulvérisation cathodique magnétron. 46
2.3 Chambre de dépôt MISSTIC en configuration évaporation. . . . 46
2.4 Chambre de dépôt MISSTIC en configuration de mesures *operando*. . . . 47

2.5 Schéma de principe de l'analyse XPS. 49
2.6 Schéma de principe de l'analyse AFM. 50
2.7 Schéma de principe du couplage entre les techniques MET et ASTAR. 51
2.8 Schéma de principe de la diffraction des rayons X en configuration θ-2θ. 52
2.9 Schéma de principe de la diffraction des rayons X en incidence rasante. 52
2.10 Mode opératoire d'obtention d'une marche de calibration d'épaisseur. 53
2.11 Schéma de principe de l'analyse par profilométrie optique. 53
2.12 Relation entre courbure et hauteur du substrat. 54
2.13 Schéma de principe de la mesure de résistivité de couche par une technique à quatre électrodes. 54
2.14 Schéma de principe de l'analyse de couches minces par ellipsométrie. 55
2.15 Schéma de principe du logiciel SIMTRA. 56

3.1 Schéma de la courbure du système substrat-couche en fonction des contraintes intrinsèques dans la couches. 63
3.2 Schéma de principe du système MOSS pour les mesures de courbures. 63
3.3 Evolution du produit contraintes·épaisseur en fonction de l'épaisseur dans le cas de l'argent et du molybdène. 64
3.4 Evolution du produit contraintes·épaisseur dans le cas de l'argent, pendant et après dépôt. 66
3.5 Mesures de contraintes dans le cas de dépôts d'argent par évaporation sur SiO_x. . 66
3.6 Schéma de principe du calcul du coefficient de corrélation par CDI. 70
3.7 Principe du calcul du déplacement pixelique à partir de la matrice de corrélation. . 71
3.8 Schéma de principe de la déformation d'une image obtenue par un miroir. 72
3.9 Principe du calcul du facteur de proportionnalité $Z_{x,y}$. 73
3.10 Zones analysées par CDI sur les images déformées. 73
3.11 Schéma du montage de mesure des courbures/contraintes par CDI. 74
3.12 Motif projeté à la surface du substrat afin d'effectuer la CDI. 74
3.13 Relation entre l'angle θ à une position donnée et la courbure d'une sphère. 75
3.14 Représentation schématique de la géométrie de mesure de courbure dans la direction x. 76
3.15 Evolution de la réflectivité optique différentielle d'une couche d'argent sur un système SiO_x/Si en fonction de l'énergie photonique. 80
3.16 Schéma du modèle d'interface proposé par Bedeaux et Vliger. 80
3.17 Représentation du rapport d'aspect des particules, de la coalescence et de l'évolution du signal normalisé associée. 82
3.18 Schéma du montage de mesure de réflectivité optique différentielle. 83
3.19 Schéma de principe de la perturbation du signal optique due au plasma. 84
3.20 Spectres lumineux du plasma seul et du plasma perturbant la réflectivité optique différentielle. 84
3.21 Evolution de l'intensité des pics du spectre lumineux du plasma à différentes puissances de dépôt. 85
3.22 Evolution de l'intensité des pics plasma en fonction de l'épaisseur de dépôt d'argent. 86
3.23 Schéma résumant les étapes de mesure nécessaires dans le protocole de correction du signal parasite du plasma. 87
3.24 Résultats de la suppression du signal du plasma pour un dépôt d'argent à 200 W. . 89
3.25 Représentation de la distance entre les différentes électrodes de mesures de résistivité. 90
3.26 Evolution du produit résistivité·épaisseur dans le cas d'une couche de Ni déposée par pulvérisation sur un substrat de verre. 92
3.27 Réprésentation de la différence entre une couche continue et une couche uniforme. 92

3.28 Evolution des grandeurs résistives en fonction de l'épaisseur de couche d'argent. . . 93
3.29 Connecteurs conçus afin d'établir le contact électrique dans la chambre à vide. . . 94
3.30 Schéma de la mise en contact électrique dans la chambre à vide. 94
3.31 Schéma du positionnement du substrat et des conctacts électriques dans le porte échantillon de mesure. 95
3.32 Géométrie et dimensions des électrodes de mesure. 95
3.33 Principe de préparation des électrodes avant dépôt à l'aide d'un masque de protection. 96
3.34 Calibrations des mesures de résistivité *operando*. 97
3.35 Résumé des différentes étapes de croissance mesurées dans le cas d'une couche d'argent modèle. 100

4.1 Mesures de réflectivité optique différentielle de couches d'argent déposées à différentes pressions. 106
4.2 Mesures de contraintes mécaniques dans les couches d'argent déposées à différentes pressions. 108
4.3 Amplitude du pic de compression mécanique en fonction de l'énergie cinétique et du flux. 109
4.4 Mesures de réflectivité optique différentielle de couches d'argent déposées par évaporation et par pulvérisation. 111
4.5 Mesures de contraintes mécaniques dans les couches d'argent déposées par évaporation et pulvérisation. 112
4.6 Mesures de réflectivité optique différentielle et de contraintes mécaniques de couches d'argent déposées à différentes vitesses. 113
4.7 Mesures de réflectivité optique différentielle et contraintes mécaniques mesurées dans le cas de dépôts séquentiels et continus de couches d'argent. 114
4.8 Mesures de contraintes mécaniques effectuées pendant des dépôts continus et séquentiels d'argent à différentes pressions et potentiels de porte-échantillon. 115
4.9 Mesures XPS de couches d'argent continues de 40 nm d'épaisseur déposée par pulvérisation cathodique magnétron avec et sans oxygène. 118
4.10 Mesures de réflectivité optique différentielle effectuées pendant des dépôts de couches d'argent par pulvérisation avec et sans oxygène. 119
4.11 Mesures de contraintes mécaniques effectuées pendant des dépôts de couches d'argent par pulvérisation avec et sans oxygène. 119
4.12 Mesures de résistivité et de contraintes mécaniques lors de dépôts de couches d'argent par pulvérisation cathodique magnétron à différentes pressions. 121
4.13 Evolution des étapes des croissance post-coalescence en fonction de la pression et de l'énergie cinétique. 122
4.14 Images AFM de la surface de couches d'argent déposées à différentes épaisseurs dans des conditions de pressions différentes. 123
4.15 Images AFM en hauteur de la couche de TiO_x de 3.0 nm permettant d'encapsuler la couche d'argent. 124
4.16 Images MET en champ clair effectuées sur des couches d'argent de 8.0 nm déposées à deux pressions. 124
4.17 Différences de formes de grains entre dépôts à basse et haute énergies cinétiques. . 124
4.18 Schéma de la microstructure d'une couche d'argent sur oxyde de silicium obtenue à des épaisseurs proches du seuil de percolation. 125
4.19 Mesures du produit résistivité·épaisseur et des contraintes mécaniques pendant des dépôts d'argent par évaporation et par pulvérisation. 126
4.20 Evolution des étapes des croissance post-coalescence de couches d'argent déposées par pulvérisation et évaporation. 127

4.21 Schéma des différentes microstructures d'argent obtenues par pulvérisation et évaporation. . . . 127
4.22 Images AFM de la surface de couches d'argent déposées par évaporation à différentes épaisseurs. . . . 128
4.23 Différences de formes de grains d'argent entre pulvérisation et évaporation. . . . 128
4.24 Mesures par DRX de la cristallinité de couches d'argent déposées par évaporation et par pulvérisation. . . . 129
4.25 Mesures des produits résistivité·épaisseur et contraintes·épaisseur lors de dépôts d'argent par pulvérisation à différentes vitesses de dépôt. . . . 130
4.26 Evolution des étapes des croissance post-coalescence de couches d'argent en fonction de la vitesse de dépôt par pulvérisation. . . . 131
4.27 Mesures du produit résistivité·épaisseur lors de dépôts séquentiels et continu de couches d'argent et épaisseurs des étapes post-coalescence. . . . 132
4.28 Images AFM en hauteur des couches d'argent de 40 nm obtenues à l'aide de dépôts continu et séquentiels. . . . 133
4.29 Mesure du produit résistivité·épaisseur lors de dépôts d'argent avec et sans oxygène. 133
4.30 Evolutions des épaisseurs des étapes post-coalescence avec et sans oxygène. . . . 134
4.31 Différences de microstructures entre deux couches d'argent obtenues avec et sans oxygène. . . . 134
4.32 Images AFM de la surface de couches d'argent déposées avec et sans oxygène. . . . 135
4.33 Différences de formes de grains entre dépôts avec et sans oxygène. . . . 136
4.34 Mesures par DRX de la cristallinité de deux couches d'argent déposées avec et sans oxygène. . . . 136
4.35 Contraintes compressives permanentes en fonction de l'énergie cinétique des espèces déposées et de la vitesse de dépôt par pulvérisation. . . . 138

5.1 Relaxations de contraintes dans le cas de couches d'or déposées par évaporation. . 146
5.2 Evolution de la microstructure après dépôt dans le cas de couches d'or obtenues par évaporation. . . . 146
5.3 Evolution du produit contraintes·épaisseur en fonction du temps d'interruption pour des couches d'argent possédant différentes tailles de grains et pour l'épitaxie d'argent (100). . . . 146
5.4 Variations de la température du système couche-substrat pendant et après dépôt à différentes puissances. . . . 151
5.5 Ajustement exponentiel des courbes des évolutions de température aux différentes puissances . . . 152
5.6 Evolution de la contrainte après dépôt de 40.0 nm d'argent à différentes puissances. 153
5.7 Exemples d'ajustements à deux et troix composantes exponentielles d'une courbe de relaxation de contraintes. . . . 154
5.8 Résultats de l'ajustement des courbes de relaxation après dépôts à différentes puissances. . . . 155
5.9 Contraintes mesurées aux joints de grains à différentes puissances en fonction des contraintes permanentes mesurées lors du dépôt. . . . 157
5.10 Relaxations intrinsèques des contraintes dans les couches d'argent déposées à différentes puissances. . . . 158
5.11 Ajustement exponentiel de l'évolution de la température après dépôts à différentes pressions. . . . 159
5.12 Courbes d'évolution de la contrainte en fonction du temps de relaxation à différentes pressions. . . . 160
5.13 Résultats de l'ajustement des courbes de relaxation après dépôts à différentes pressions. 161

5.14 Contraintes mesurées aux joints de grains à différentes pressions en fonction des contraintes permanentes mesurées lors du dépôt. 162
5.15 Relaxations des contraintes intrinsèques dans des couches d'argent déposées à différentes pressions. 163
5.16 Evolution des contraintes après des dépôts de couches d'argent par pulvérisation à différentes épaisseurs. 165
5.17 Résultats de l'ajustement des relaxations de contraintes à différentes épaisseurs finales de couches. 166
5.18 Evolution de la contrainte en fonction du temps de relaxation, après dépôts séquentiels de différents ratios a/b. 168
5.19 Résultats de l'ajustement des relaxations de contraintes après différents dépôts séquentiels. 168
5.20 Schéma récapitulatif des relaxations de contraintes observées dans les couches d'argent et des instabilités associées. 171

6.1 Structure cristalline du ZnO de type wurtzite. 176
6.2 Diffractorammes DRX des couches d'AZO 177
6.3 Images AFM en hauteur des sous-couches de croissance de l'argent. 178
6.4 Spectres XPS de la couche de 5.0 nm d'AZO. 179
6.5 Mesures de réflectivité optique différentielle lors de dépôts d'argent sur des sous-couches de SiO_x et d'AZO. 179
6.6 Mesures de contraintes mécaniques effectuées lors de dépôts d'argent sur des sous-couches de SiO_x et d'AZO. 180
6.7 Mesures résistivité effectuées lors de dépôts d'argent sur des sous-couches de SiO_x et d'AZO. 182
6.8 Images AFM en hauteur de couches d'argent de 5.0 nm et 8.0 nm déposées sur différentes sous-couches (SiO_x, AZO) 183
6.9 Images MET en champ clair de couches d'argent de 8.0 nm déposées sur différentes sous-couches (SiO_x, AZO). 184
6.10 Epaisseurs correspondant aux étapes de croissance des couches d'argent mesurées *operando* sur les différentes sous-couches. 184
6.11 Schéma représentant la microstructure des couches d'argent de 20.0 nm sur les sous-couches. 184
6.12 Diffractogrammes DRX de couches d'argent de 8.0 nm déposées sur des sous-couches de SiO_x et d'AZO. 185
6.13 Images ASTAR de couches d'argent déposées sur différentes sous-couches (SiO_x, AZO). 186
6.14 Schéma récapitulatif de l'effet des sous-couches sur la microstructure de la couche d'argent, en terme de densité et de forme de grains. 187

A.1 Représentation schématique de la géométrie de mesure de courbure dans la direction y. 193

B.1 Coefficients de réflexion, en polarisations p et s, du silicium surmonté ou non d'une couche continue de 2.0 nm de silicium et/ou de 5.0 nm d'oxyde de zinc. 195

Liste des tableaux

1.1 Energie de diffusion et fréquence de vibration pour différents systèmes [matériau déposé/substrat]. . . . 11
1.2 Critères de délimitation des trois zones microstructurales dans le cas de métaux et oxydes déposés par évaporation. . . . 27
1.3 Tableau comparatif entre dépôts par évaporation et par pulvérisation cathodique magnétron. . . . 28
1.4 Propriétés physiques de l'argent. . . . 30
1.5 Energies d'adhésion entre l'argent et différentes sous-couches et énergies de surface associées. . . . 31
1.6 Modes de croissance de l'argent sur différentes sous-couches. . . . 31

2.1 Caractéristiques des différents substrats de silicium utilisés. . . . 44
2.2 Propriétés mécaniques des substrats de silicium (001). . . . 44

3.1 Facteurs Z calculés et $\kappa^{Prof.}$ mesurés afin de calibrer le montage de CDI. . . . 77
3.2 Protocole de mesure proposé pour corriger l'effet du plasma. . . . 88
3.3 Mesure *in situ* du flux entrant suivant ses différentes origines dans le cas d'un dépôt de ZnO. . . . 98

4.1 Correspondances entre pressions de travail, énergies cinétiques moyennes calculées et vitesses de dépôts. . . . 106
4.2 Correspondances entre énergies cinétiques moyennes, épaisseurs de coalescence et évolutions du signal de réflectivité. . . . 107
4.3 Correspondances entre vitesses de dépôts et puissances de dépôts. . . . 110
4.4 Correspondances entre vitesses de dépôt, épaisseurs de coalescence et évolutions du signal de réflectivité. . . . 113
4.5 Contraintes permanentes mesurées dans le cas des dépôts par évaporation et par pulvérisation. . . . 139
4.6 Contraintes permanentes mesurées dans le cas des dépôts séquencés par pulvérisation. 141
4.7 Contraintes permanentes mesurées dans le cas des dépôts avec et sans oxygène. . . . 141

5.1 Estimation des différents flux thermiques sortants au niveau du substrat. . . . 149
5.2 Valeurs du coefficient χ^2 pour les ajustements à trois fonctions exponentielles dans le cas de l'évolution de température à différentes puissances. . . . 154
5.3 Contraintes thermiques, écart de température associé et écart mesuré par thermocouple en fonction de la puissance de dépôt. . . . 156
5.4 Paramètres d'ajustement associés à la relaxation de contraintes du molybdène. . . . 158
5.5 Paramètres d'ajustement associés à la relaxation des contraintes dans les dépôts d'argent par évaporation. . . . 163
5.6 Ecart de température maximal théorique obtenu en fin de dépôt. . . . 167

5.7 Récapitulatif des résultats d'ajustement des relaxations de contraintes après des dépôts séquentiels. 169

6.1 Contraintes permanentes mesurées dans des couches d'argent de 20.0 nm sur les différentes sous-couches de croissance. 183

Quentin HÉRAULT **26 novembre 2019**

Sujet : Vers la compréhension de la croissance des couches minces d'argent par pulvérisation, à la lumière de mesures *operando*.

Résumé : Les couches minces d'argent sont employées dans l'industrie verrière à des fins d'isolation optique. Encapsulé dans un empilement de matériaux diélectriques, semi-conducteurs ou métalliques, l'argent permet en effet d'absorber une partie de l'infrarouge ambiant. Les performances optiques de la couches mince d'argent sont directement liées aux propriétés métalliques du matériau, elles-mêmes liées à la microstructure. Dans ce contexte, il est donc primordial d'optimiser la microstructure de la couche d'argent.

Industriellement, ces couches d'argent -d'une épaisseur de 10 à 15 nm- sont obtenues à l'aide d'un procédé sous vide appelé "pulvérisation cathodique magnétron". Ce procédé permet de créer un gaz d'atomes qui est ensuite déposé sur le substrat. Il met donc en jeu des phénomènes physiques à l'échelle atomique, ayant des conséquences directes sur les mécanismes de dépôt de couches. La microstructure finale en est ainsi impactée. Il existe donc un lien étroit entre le procédé de dépôt, les mécanismes de croissance et la microstructure de la couche finale, lien qu'il est important de comprendre. La rudesse du procédé de dépôt (dépôt sous vide et hors équilibre) rend cependant la problématique complexe, puisqu'elle oblige à étudier cette relation lors des dépôts eux-mêmes. Autrement dit, il est nécessaire d'employer des mesures dites *operando*, fournissant des informations représentatives des phénomènes se déroulant lors de la croissance.

Dans ce cadre, ces travaux se sont consacrés au développement de méthodes *operando* couplées dans une chambre à vide : des mesures de contraintes mécaniques, de réflectivité optique différentielle et de résistivité électrique de couches. Mis en oeuvre lors des dépôts d'argent dans différentes conditions, ces outils ont permis d'en apprendre davantage sur les mécanismes de croissance de l'argent et leurs liens avec le procédé de pulvérisation cathodique magnétron.

Mots clés : Couches minces, pulvérisation cathodique magnétron, mécanismes de croissance, mesures *operando*.

Quentin HÉRAULT **26 novembre 2019**

Subject : Towards the understanding of silver thin film growth by magnetron sputtering, in the light of operando measurements.

Abstract : Thin films are used in glass industry for thermal insulation. Stacked between dielectric, semi-conductor and metal materials, silver allows infrared absorption. Its optical performances are narrowly linked to its metal properties, itself linked to the film micro structure. In this context, it is fundamental to optimize silver film micro structure.

Industrially, these silver layers -with a thickness from 10 to 15 nm- are deposited using magnetron sputtering. This process allows to create an atom gas, then deposited onto the substrate. It implies physical phenomena at the atomic scale with direct consequences on the growth mechanisms. Thus, final micro structure is impacted. So, there is a strong relation between process, growth mechanisms and final film structure, which is a challenge to understand. But, the harsh environment due to the process (vacuum, out of equilibrium deposition) obliges to tackle this issue during the deposition so as to get relevant information. In other words, *operando* measurements need to be used.

Within this framework, *operando* measurement tools have been developed based on : stress, differential reflectivity and electrical resistivity of the film. Then, these tools have been used in different deposition conditions, in order to know more about silver film growth mechanisms and, above all, concerning their link with magnetron sputtering deposition parameters.

Keywords : Thin films, magnetron sputtering, growth mechanisms, *operando* measurements.