



UNIVERSITE SULTAN MOULAY SLIMANE
Faculté des Sciences et Techniques
Béni-Mellal



Centre d'Études Doctorales : Sciences et Techniques

Formation Doctorale : Mathématiques et Physiques Appliquées

THÈSE

Présentée par

MES-ADI HASSANE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR

Discipline : Physique

Spécialité : Physique des Matériaux

Croissance épitaxiale des couches minces de cuivre sur un substrat de silicium : Propriétés morphologiques et structurales

Soutenue le Samedi 16 Octobre 2021 à 10h devant la commission d'examen:

Pr. Mohammed SAJIEDDINE	Professeur, Université Sultan Moulay Slimane. ENSA, Khouribga, Maroc	Président
Pr. Abdellatif HASNAOUI	Professeur, Université Sultan Moulay Slimane, F.P. Khouribga, Maroc	Rapporteur
Pr. Mohamed IDIRI	Professeur, Université Hassan II, F.S. Ben M'Sik. Casablanca, Maroc	Rapporteur
Pr. Mourad BENLATTAR	Professeur, Université Hassan II, F.S. Ben M'Sik. Casablanca, Maroc	Rapporteur
Pr. Rahma ADHIRI	Professeur, Université Hassan II, F.S. Ben M'Sik. Casablanca, Maroc	Examineur
Pr. Rachida MOULTIF	Professeur, Université Hassan II, F.S. Ben M'Sik. Casablanca, Maroc	Examineur
Pr. M'hammed MAZROUI	Professeur, Université Hassan II, F.S. Ben M'Sik. Casablanca, Maroc	Co-Encadrant
Pr. Khalid SAADOUNI	Professeur, Université Hassan I. ENSA, Berrechid, Maroc	Directeur de Thèse

DÉDICACES

Je Commence par rendre grâce à ALLAH et à sa bonté, pour la patience et le courage qu'il m'a donné pour aboutir à ce stade.

Je dédie ce travail

À mes très Chers Parents

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurais point de vous remercier comme il se doit, vos affection me couvre et vos présence à mes côtés à toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

À mon cher frère Ahmed

Tu as toujours été à mes côtés pour me sentire et m'encourager dans les moments les plus délicat. Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.

À ma Chere femme Kaoutar et mes Cheres sœurs Nezha et Souad

Pour tous les moments que nous avons partagés, et tous les obstacles que nous avons surmontés ensemble. Merci de m'avoir toujours apporté amour, soutien et d'être toujours à mes côtés même dans les moments les plus difficiles.

Puisse Dieux vous donne santé, bonheur, courage et réussite.

Veillez trouver dans ce travail l'expression de mon respect le plus profond et mon affection la plus sincère.

REMERCIEMENTS

Le travail de cette thèse a été réalisé au sein du Laboratoire d'Ingénierie des Procédés, Informatique et Mathématique (LIPIM) de l'École National des Sciences Appliquées de Khouribga, Université Sultan Moulay Slimane en collaboration avec le Laboratoire de la Physique de la Matière Condensée (LPMC) à la Faculté des Sciences Ben M'sik, Université Hassan II, Casablanca, sous la direction conjointe des Professeurs **Khalid SAADOUNI** et **M'hammed MAZROUI**.

J'aimerais tout d'abord remercier mes deux directeurs de thèse, **Mr. Khalid SAADOUNI** Professeur à l'École National des Sciences Appliquées de Berrchid et **Mr. M'hammed MAZROUI** Professeur à la Faculté des Sciences Ben M'sik, Casablanca pour avoir accepté de diriger cette thèse, tous leurs aides précieuses et accueil dès mon arrivée, pour m'avoir conseillé, encouragé et soutenu tout au long de la thèse avec patience et disponibilité, ainsi que pour la confiance qu'ils m'ont accordées.

Je voudrais remercier **Mr. Mohamed SAJIEDDINE**, directeur de l'École National des Sciences Appliquées de Khouribga, pour avoir accepté d'examiner ce travail et pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury de cette thèse.

Je tiens aussi à remercier vivement **Mr. Abdellatif HASNAOUI** professeur à la Faculté Polydisciplinaire de Khouribga, **Mr. Mohamed IDIRI** et **Mr. Mourad BENLATTAR** professeurs à la Faculté des Sciences Ben M'Sik, Casablanca (rapporteurs de thèse). Leurs compétences dans le domaine et leurs conseils avisés ont permis de rendre ce manuscrit plus constructif.

Merci également aux autres membres du Jury : Professeur **Rahma ADHIRI** et Professeur **Rachida MOULTIF**. Je vous remercie pour vos conseils et vos remarques pertinentes.

Il m'est impossible d'oublier **Mr. Imad HAFIDI**, Professeur à l'École National des Sciences Appliquées de Khouribga et membre du (LIPIM) pour son aide inappréciables qui

m'a permis de disposer les moyens nécessaires de la recherche tout au long de ma thèse.

Je tiens à remercier tous les autres membres du (LIPIM) qui créent la bonne ambiance dans laquelle j'ai pu travailler. Je remercie tout particulièrement les chercheurs du (LIPIM) pour leur conseils scientitiques, leur motivation et leur amitié.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à tous mes collègues et amis pour leur aide précieuse qui m'ont apporté, ainsi qu'à toutes les personnes qui ont contribué de près et de loin à la réalisation et à la réussite de ce travail.

RÉSUMÉ

Dans cette thèse nous nous sommes intéressées à la modélisation et à la simulation à l'échelle atomique de la croissance des couches minces de Cu sur un substrat de Si. Ainsi, nous avons utilisé la méthode de Dynamique Moléculaire qui s'est avérée être un outil efficace pour ce genre d'étude. L'utilisation de cette méthode nécessite un choix pertinent du potentiel d'interatomique décrivant les interactions entre les particules constituant le système. Dans cette étude, nous avons utilisé trois types de potentiel EAM, Tersoff et MEAM afin de prédire les propriétés des couches minces de Cu. Nous avons étudié les influences des différents paramètres de dépôt sur les propriétés morphologiques et structurales des couches minces de Cu. Les paramètres utilisés sont l'énergie, l'angle d'incidence, la température du substrat, le taux de dépôt et le traitement thermique. Nos résultats montrent que l'augmentation de l'énergie d'incidence et de la température du substrat permet d'augmenter l'épaisseur de la phase d'inter-diffusion entre les atomes du film et le substrat. Dans ce cas, la rugosité de la surface est améliorée tandis que la structure du film se transforme d'un état cristallin à un état amorphe. De plus, la croissance des atomes de Cu à des angles obliques montrent la formation de structures colonnaires inclinées avec une morphologie de surface plus rugueuse. Cette formation provoque une augmentation de la concentration des vides dans le film, ce qui provoque une diminution dans la densité du film. Pour des angles de dépôt inférieurs à 45° , la contrainte résiduelle du film se trouve en état de compression, tandis qu'avec des angles supérieurs à 60° , la contrainte devient en état de traction. Plus important, la variation du taux de dépôt peut affecter le mode de croissance et la structure du film. Les résultats montrent que le film se développe suivant un mode de croissance de type 3D à un taux de 10 at/ps et présente une structure amorphe. Par contre, à un taux de dépôt de 1 at/ps, le mode de croissance devient de type 2D (couche par couche), ce qui produit un film avec une structure cristalline. De plus, l'application du processus de recuit thermique permet de recristalliser la structure du film et d'améliorer la rugosité de la surface. L'analyse par la fonction de distribution radiale (RDF) montre que le film se transforme d'un état amorphe

à un état cristallin après le processus de recuit.

ABSTRACT

In this thesis, we are interested in the modeling and simulation of the growth Cu thin films on a Si substrate at the atomic scale. Thus, we used the Molecular Dynamics method which proved to be an efficient tool for this kind of study. This method requires a relevant choice of the interatomic potential describing the interactions between the particles in the system. In this study, we used three types of potential EAM, Tersoff and MEAM to predict the properties of Cu thin films. Within this simulation, we studied the influences of the different deposition parameters on the morphological and structural properties of Cu thin films. The deposition parameters used in this study are incident energy, incident angle, substrate temperature, deposition rate and thermal annealing. Our results show that the increase of the incident energy and substrate temperature allows increasing the thickness of the intermixing phase between the film and the substrate. In this case, the surface roughness is improved while the film structure is transformed from a crystalline to an amorphous structure. Moreover, the growth of Cu atoms at oblique angles reveals the formation of inclined columnar structures with rougher surface morphology. This formation induces an increase in the concentration of voids and vacancies in the film, which causes a decrease in the film density. For deposition angles lower than 45° , the residual stress of the film is in compression type, while for angles higher than 60° , the stress becomes in traction type. More importantly, the deposition rate can affect the growth mode and structure of the deposited film. The results demonstrate that the film grows in a 3D type mode at a deposition rate of 10 at/ps and exhibits an amorphous structure. In contrast, the growth mode becomes 2D type (layer-by-layer) for a deposition rate of 1 at/ps, which produces a crystalline structure. In addition, the implementation of the thermal annealing process helps to recrystallize the film structure and improve the surface roughness. The RDF analysis shows that the film transforms from an amorphous to a crystalline structure after the annealing process.

TABLE DES MATIÈRES

Dédicases	i
Remerciements	ii
Résumé	iv
Abstract	vi
Table des matières	vii
Table des figures	x
Introduction Générale	1
1 Chapitre 1 : Généralités sur la croissance des couches minces	5
1.1 Introduction	6
1.2 Techniques de fabrication des couches minces	7
1.2.1 Techniques de dépôt physique	7
1.2.2 Techniques de dépôt chimique	11
1.3 Techniques de caractérisation des couches minces	14
1.3.1 Diffraction des rayons X	15
1.3.2 Microscope électronique à transmission	15
1.3.3 Microscope à sonde à balayage	16
1.4 Physique de la croissance des couches minces	17
1.4.1 Croissance épitaxiale	17
1.4.2 Processus atomiques de la croissance	18
1.4.3 Modes de croissance cristallines	19
1.5 Système Cu/Si : état de l'art	20

1.5.1	Réaction d'interface entre le Cu et le Si	20
1.5.2	Diffusion de Cu dans le Si	22
1.5.3	Croissance de Cu sur le Si	23
1.6	Contexte et objectif de la thèse	25
1.7	Conclusion	26
2	Chapitre 2 : Méthodes de simulation	27
2.1	Introduction	28
2.2	Dynamique moléculaire	29
2.2.1	Equation du mouvement	29
2.2.2	Description des interactions entre les particules	30
2.2.3	Algorithmes d'intégration des équations du mouvement	31
2.2.4	Conditions aux limites	32
2.2.5	Ensembles thermodynamiques	34
2.3	Potentiel d'interaction pour le système Cu/Si	35
2.3.1	Formalisme du potentiel EAM	36
2.3.2	Formalisme du potentiel de Tersoff	36
2.3.3	Formalisme du potentiel MEAM	38
2.4	Procédure d'une simulation de dynamique moléculaire	42
2.5	Méthodes d'analyse	43
2.5.1	Fonction de distribution radiale	44
2.5.2	Analyse en paires liées	45
2.6	Conclusion	46
3	Chapitre 3 : Etudes des propriétés morphologiques et structurales des couches minces du Cu sur Si(001)	47
3.1	Introduction	48
3.2	Modélisation de la déposition du Cu sur Si(001)	49
3.2.1	Préparation du substrat Si(001)	49
3.2.2	Paramètres de dépôt et potentiel d'interaction	51
3.2.3	Déposition de Cu sur le Si(001)	51
3.3	Effet de l'énergie d'incidence et de la température du substrat	52
3.3.1	Morphologies et rugosité de surface du film déposé	52

3.3.2	Interface entre le film de Cu et du substrat Si	55
3.3.3	Structure de la couche mince de Cu déposé	58
3.4	Conclusion	59
4	Chapitre 4 : Croissance des couches minces de Cu sous des angles obliques	61
4.1	Introduction	62
4.2	Déposition des couches minces de Cu sur Si (001) sous des angles obliques .	65
4.3	Effet des angles d'incidence sur les propriétés du film	67
4.3.1	Morphologie de surface et structure du film	67
4.3.2	Interface entre les couches mince de Cu et le substrat Si	71
4.3.3	Densité et contrainte du film mince de Cu	72
4.4	Conclusion	77
5	Chapitre 5 : Croissance et traitement thermique des couches minces de Cu	78
5.1	Introdcution	79
5.2	Modèle et détails de simulation	80
5.3	Effet de taux de dépôt et du recuit thermique	81
5.3.1	Mode de croissance	81
5.3.2	Interface du système Cu/Si	84
5.3.3	Morphologie et rugosité de surface	86
5.3.4	Structure du film mince du Cu	88
5.4	Conclusion	91
	Conclusion Générale et perspectives	93
	Références	97

TABLE DES FIGURES

1.1	Schéma descriptif du bâti de déposition de l'épitaxie par jet moléculaire.	8
1.2	Dispositif de la pulvérisation cathodique.	9
1.3	Déroulement de l'arrachement des atomes de la cible vers le substrat.	10
1.4	Schéma de principe de dépôt par évaporation.	10
1.5	Schéma descriptif de technique de déposition par laser pulsé (PLD).	11
1.6	Technique de la diffraction des rayons X.	15
1.7	Illustration des interfaces selon le désaccord de paramètre de maille : (a) interface incohérente, (b) interface cohérente avec une déformation élastique du film, (c) film relaxé par l'introduction de dislocation à l'interface.	18
1.8	Processus atomiques de croissance d'un flux d'atomes sur le substrat.	18
1.9	Les modes de croissance des couches minces.	20
1.10	Représentation schématique vue de côté et images de MET (en champ clair) de la zone de diffusion latérale du système Cu/Si : (a) avant recuit, (b) après un recuit à 240°C pendant 30 min, et (c) après un recuit à 240°C pendant 180 min. D'après Hong et al.[52]	21
1.11	Courbe d'Arrhenius d'évolution de la constante de croissance L^2/t en fonction de la température de recuit. L et t sont respectivement la largeur de la phase Cu ₃ Si et le temps de maintien à la température T. D'après Hong et al. [52]. Les deux courbes Bulk1 et Bulk2 superposées à celle de Hong sont issues d'études similaires réalisées respectivement par Ward et al. [53] et Becht et al. [54].	22
1.12	Inter-mixe entre à l'interface les atomes du Cu et Si : (a) avec une température 300°C, (b) avec une température 100°C [57].	23
2.1	Méthodes de simulation numérique dans les échelles du temps et d'espace.	28

2.2	Illustration des conditions aux limites périodiques.	33
2.3	Représentation de la convention d'image minimale de la particule dans la boîte centrale.	34
2.4	La distribution des particules dans une couronne sphérique d'épaisseur dr	44
2.5	Illustration de la classification des paires d'atomes en fonction de leur environnement local, les atomes i et j sont les paires d'atomes, et k les plus proches voisins sont représentés en bleu clair [100]	46
3.1	Cristal Si en structure cubique diamant : (a) la maille primitive, (b) représente la surface du Si dans le plan (001).	50
3.2	Le modèle du substrat Si(001) en bleu et les atomes du Cu déposés en rouge	51
3.3	Distribution des atomes du Cu sur le substrat Si à une température 300 K et une énergie d'incidence 0.1eV dans le temps : (a) 50 ps, (b) 100 ps, (c) 200 ps	52
3.4	Morphologies du film mince du Cu sur Si(001) à une température 300 K : (a) 0.1 eV; (b) 5 eV; (c) 7 eV; (d) 10 eV	53
3.5	Les morphologies de surface du film sous une température de 300 K : (a) 0.1 eV; (b) 5 eV; (c) 7 eV; (d) 10 eV.	54
3.6	La rugosité de surface en fonction de l'énergie d'incidence.	55
3.7	La distribution des atomes du Cu et du substrat Si le long de l'axe Z de croissance à une énergie 0.1 eV : (a) 300 K; (b) 500 K; (c) 700 K; (d) 900 K	57
3.8	La rugosité de la surface du film en fonction de la température du substrat.	58
3.9	La fonction de distribution radiale du film pour différente énergie d'incidence.	59
4.1	(a) Illustration schématique de la croissance par angle oblique, (b) Image obtenue par microscopie électronique à balayage (SEM) du film SiO_2 fabriqué par le dépôt à angle oblique sur un substrat de Si [119].	63
4.2	Images en coupe du film obtenues par SEM sous différents formes de structure ;(a) nanocolonnes ;(b) nanosprings ;(c) nanosprings on seeds ;(d) nanoballs [124].	64
4.3	Modèle de croissance des atomes du Cu sur le substrat Si (001).	66
4.4	Configurations morphologiques du film mince du Cu sur le substrat Si sous différents angles d'incidence. Les atomes sont colorés en fonction de leur hauteur au-dessus du substrat. (a) 0° ; (b) 30° ; (c) 45° ; (d) 60° ; (e) 75° ; (f) 85°	68
4.5	Les morphologies de surface du film sous différents angles d'incidence.	69

4.6	La rugosité de surface du film sous l'effet de l'angle d'incidence.	69
4.7	La fonction de distribution radiale du film de Cu sous différents angle d'incidence.	70
4.8	Inter-diffusion à l'interface Cu/Si et taux de remplissage des couches atomiques pour différent angle d'incidence.	72
4.9	La densité du système Cu/Si le long de la direction de croissance avec différent angle d'incidence : (a) 0° ; 30° and 45° ; (b) 60° ; (c) 75° ; (d) 85°.	73
4.10	La contrainte du film sous différentes angles d'incidence.	75
5.1	Modèle atomique du substrat de Si et la croissance des atomes du Cu.	80
5.2	Morphologies du film mince du Cu à une énergie d'incidence 0.1 eV, température du substrat de 300 K et un taux de dépôt 10 at/ps pour : (a) 1000 atomes déposés ; (b) 2500 atomes déposés ; (c) fin de déposition ; et à 1 at/ps pour : (d) 1000 atomes déposés ; (e) 2500 atomes déposés ; (f) fin de déposition.	82
5.3	La distribution des atomes du Cule long de la direction Z après le dépôt de 1000 et 2500 atomes : (a) 10 at/ps, 300 K ; (b) 1 at/ps, 300 K ; (c) 10 at/ps, 600 K ; (d) 1 at/ps, 600 K.	83
5.4	Morphologies du film après le processus de recuit : (a) 10 at/ps, (b) 1 at/ps. . .	84
5.5	Interface du système Cu/Si le long de direction de croissance (a) 300 K, 10 at/ps ; (b) 800 K, 10 at/ps ; (c) 300 K, 1 at/ps ; (d) 800 K, 1 at/ps.	85
5.6	Morphologies de surface du film à une température du substrat de 600 K et différent taux de dépôt : (a) 10 at/ps, avant recuit ; (b) 10 at/ps, après recuit ; (c) 1 at/ps, avant recuit ; (d) 1 at/ps, après recuit.	86
5.7	La rugosité de surface du film pour différent taux de dépôt et température du substrat avant et après le processus de recuit.	87
5.8	Les configurations atomiques du film à une cross section ($z=40 \text{ \AA}$) avec une température du substrat de 600 K et différents taux de dépôt ; avant le processus de recuit : (a) 10 at/ps, (c) 5 at/ps, (e) 1 at/ps et après le processus de recuit ; (b) 10 at/ps, (d) 5 at/ps, (f) 1 at/ps.	88
5.9	Fonction de distribution radiale du film à une température du substrat de 600 K et différents taux de dépôt : (a) avant le processus de recuit, (b) après le processus de recuit.	90

5.10 Le pourcentage des atomes du Cu avec une structure cfc pour différents taux de dépôt et température du substrat : (a) avant le processus de recuit, (b) après le processus de recuit.	91
--	----

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Actuellement, la croissance des couches minces est devenue l'une des méthodes la plus utilisées dans la nanoscience et dans la nanotechnologie pour créer de nouveaux matériaux dont l'épaisseur varie de quelques fractions de nanomètres à plusieurs micromètres et avec des propriétés physiques et chimiques qui sont différentes de celle aperçues lorsque les matériaux sont à l'état massif. De plus, en raison de leurs intérêts à la fois fondamentaux et technologiques, les couches minces trouvent de nombreuses applications dans la fabrication des dispositifs de la conversion photovoltaïques [1], la corrosion [2], la magnétorésistance [3], l'optique [4], la conductivité thermique [5] ainsi que l'aérospatiale [6]. Il existe deux grandes catégories de préparation des couches minces selon le procédé de dépôt à savoir, les méthodes physiques (dépôt par pulvérisation, épitaxie par jet moléculaire, ablation au laser...) [7, 8] et les méthodes chimiques (dépôt par bain chimique, spray pyrolyse...) [9, 10]. Plusieurs études ont été réalisées sur la croissance des couches minces d'une grande variété de matériaux : semi-conducteur, métaux, oxydes, métaux/oxydes etc...[11] En particulier, les couches minces métalliques constituent un très grand sujet de recherche dans le domaine de la science des matériaux, que ce soit dans la recherche académique ou industrielle (ingénierie). En effet, les couches métalliques sont des composantes essentielles dans divers domaines d'application : microélectronique, optoélectronique, aéronautique, énergie renouvelable etc...

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés aux couches minces métalliques et aux processus de leur croissance, en choisissant le Cu comme matériau modèle. Le Cu est un bon conducteur grâce à sa faible résistivité électrique et à sa grande résistance à l'électro-migration [12]. Ces caractéristiques lui confèrent un élément principal dans la fabrication des dispositifs électroniques. Un effort immense est consacré au dépôt et à la caractérisation des couches minces du Cu par différentes techniques. Plusieurs travaux ont été faits sur la croissance des couches minces du Cu sur des substrats différents, Jian et al.[13] ont utilisé la technique d'évaporation par faisceau d'électrons pour étudier la crois-

sance du Cu sur un substrat de NaCl et de SiO₂. Purswani et al. [14] ont déposé le Cu sur un substrat de MgO par la méthode de pulvérisation magnétron. Par la même technique, Chan et al.[15] ont étudié la déposition de Cu sur un substrat de silicium (Si) dopé par le phosphore P. En particulier, un intérêt considérable a été porté à la déposition du Cu sur des substrats semi-conducteurs. Récemment, la croissance des couches minces du Cu sur un substrat de Si est devenue essentielle en raison de son application dans la métallisation des dispositifs à semi-conducteurs tels que les circuits intégrés de très grande échelle (Ultra-large scale integrated circuits) [16, 17]. Dans ce contexte, plusieurs travaux ont été faits pour faire déposer le Cu sur le Si, notamment, la méthode d'évaporation par faisceau d'électron [18, 19], l'épitaxie par jet moléculaire [20] et la pulvérisation magnétron [21]. En effet, la croissance du Cu sur le Si conduit toujours à la formation d'une phase de siliciure à l'interface à cause de sa forte réactivité avec le Si même à des températures très basses, ce qui influence négativement la performance des dispositifs électroniques. Donc, l'étude des propriétés d'interface, morphologiques et structurales du système Cu/Si a été suffisamment étudiées [22, 23, 24]. Malgré cette diversité d'étude sur le comportement du système Cu/Si, la maîtrise de leur croissance est encore largement pilotée par des considérations empiriques. L'analyse détaillée des mécanismes de croissance ainsi que les propriétés du film n'est pas facile à comprendre uniquement, à partir des expériences pour la limitation de ce domaine. Donc une meilleure compréhension des mécanismes de croissance est nécessaire pour prédire et comprendre leur comportement. Pour combler ce défaut, nous avons pensé à l'adoption d'une approche au niveau atomique qui est à notre avis, un complément incontournable pour expliquer et comprendre ces mécanismes.

Il nous a donc paru très légitime de procéder à la modélisation numérique de la croissance des couches minces du Cu sur le substrat de Si(001). Notre étude, vise à développer une meilleure compréhension de la formation du film mince du Cu à l'échelle microscopique et de fournir plus d'information sur l'influence des paramètres de dépôt sur leurs propriétés, notamment (morphologie, interface, structure et orientation, densité, contrainte...) lors du processus de croissance.

Avec le développement de l'informatique, les méthodes de simulation à l'échelle atomique deviennent une technique incontournable en parallèle avec les approches expérimentales et théoriques. La simulation est en fait, un outil très puissant non seulement pour comprendre et interpréter les expériences au niveau microscopique mais également, pour étudier des pro-

propriétés non détectées expérimentalement. En effet, la méthode de dynamique moléculaire (DM) qui présente un outil convenable pour simuler les différentes propriétés des matériaux à l'échelle atomique. Conformément avec ceci, plusieurs études ont été élaborées sur la croissance des couches minces en s'intéressant au type du substrat, à la température, à l'énergie d'incidence et l'angle d'incidence des atomes déposées [25, 26, 27, 28].

Cette thèse est organisée en cinq chapitres :

Le chapitre 1 est divisé en trois parties. Dans la première, nous avons présenté quelques techniques de fabrication et de caractérisation des couches minces. Dans la deuxième, nous avons rappelé les concepts fondamentaux de la physique de la croissance y compris, la notion de la croissance, la relation épitaxiale, le mode de croissance ainsi que les différents mécanismes mis en jeu lors de la croissance. Dans la troisième partie, une attention particulière sera consacrée à la croissance des couches minces de Cu sur un substrat du Si. Ainsi, nous avons présenté quelques notions générales sur la réaction entre le Cu et le Si en l'occurrence, la formation de la phase de siliciures à l'interface, la diffusion du Cu dans le Si ainsi que les mécanismes de croissance.

Le chapitre 2 est réservé à la description des aspects fondamentaux de la méthode de simulation par DM et aux techniques d'analyse utilisées au cours de ce travail. Cette méthode a pour but de simuler, de comprendre et de prédire les propriétés des couches minces de Cu. Nous avons également, défini les potentiels décrivant les interactions interatomiques.

Le chapitre 3 est consacré à l'étude des processus de croissance de Cu sur le substrat du Si. Nous allons, en premier lieu, préparer le substrat sur lequel les atomes sont déposés. Par la suite, nous allons discuter l'effet de l'énergie d'incidence et la température du substrat sur les propriétés morphologiques et structurales des couches minces de Cu obtenues. La morphologie, la rugosité et la structure seront discuté en détail.

Le chapitre 4 a porté sur l'étude de la croissance de Cu sur le Si sous des angles obliques (oblique angle déposition : OAD). Dans cette étude, nous avons varié les angles d'incidence des atomes de Cu déposés afin d'analyser et discuter leurs effets sur la rugosité de surface, l'interface Cu/Si, la densité, le taux de remplissage des couches et la contrainte interieure du film.

Le chapitre 5 est consacré à l'étude du processus de recuit du film mince du Cu. Dans cette étude, le taux de dépôt, la température du substrat et le processus de recuit sont pris en considérations en termes de leurs effets sur les propriétés du film mince du Cu. Le mode de croissance, la morphologie, la structure sont aussi discutés.

Le présent travail se termine par une conclusion générale qui dresse le bilan des principaux résultats trouvés. Nous avons mis, également en évidence les différents aspects pris en compte dans ce travail et nous avons présenté un certain nombre de perspectives qui pourront être utilisés pour des recherches futures sur ce thème.

CHAPITRE 1

CHAPITRE 1 : GÉNÉRALITÉS SUR LA CROISSANCE DES COUCHES MINCES

1.1 Introduction

La croissance épitaxiale est un processus de fabrication des couches minces dans lequel les particules d'un matériau sont déposées sur une surface matérielle (substrat) sur laquelle elles sont condensées pour former une couche solide. Les particules déposées peuvent être des atomes, molécules, ions ou fragment des molécules. Dans la croissance épitaxiale, on distingue deux types : la croissance *homoépitaxial* et *hétéroépitaxial*. Le première type se fait par le dépôt des particules de même nature que le substrat et le deuxième lorsque la nature des particules déposées sont différentes de celles du substrat. La couche résultante peut être variée de quelques couches atomiques à une dizaine de nanomètres. La fabrication des couches minces avec une épaisseur de plus en plus faible a permis de découvrir qu'elles ont des propriétés physiques surprenantes et différentes de celles trouvées dans les matériaux à l'état massif. La différence entre les couches minces et les matériaux massifs est liée essentiellement, aux effets de surface. Dans l'état massif, les effets de surface sur le détail physique du matériau sont négligeables, tandis que dans les couches minces, les effets de surface sont prépondérants. La croissance des couches minces est une étape essentielle dans l'élaboration et le traitement de la plupart des matériaux, qui a conduit à des progrès substantiels dans la technologie de dépôt au cours des 50 dernières années [29]. Les couches minces sont principalement, utilisées dans différents domaines d'applications dont on cite :

- ◇ la fabrication de composés électroniques, pour leurs propriétés conductrices ou isolante, par exemple cellule photovoltaïque...
- ◇ les applications optiques, comme les couches anti-reflet dans les cellules solaires, photo détection...
- ◇ La fabrication des outils coupants, pour leurs propriétés mécaniques, telle que les résistances à l'usure, à la corrosion et barrière thermique...

La technologie de couches minces trouve des applications très diverses dans différents domaines. Plusieurs techniques ont été développées pour la fabrication de couches minces. Cela peut être relié à la croissance de la demande industrielle des matériaux en couches minces. Ces techniques de dépôt ont chacune leurs avantages, leurs inconvénients et leurs domaines d'application. La variété de ces techniques permet de produire des matériaux en couches minces de différentes natures comme : (métal, isolant, semi-conducteur, carbure, polymère...). La qualité de couches minces élaborées dépend de plusieurs paramètres, le choix de la technique, le matériau utilisé, les techniques d'analyse et le contrôle précis des

conditions de dépôt intervenant (la température de dépôt, le type du substrat, la vitesse de dépôt...) lors de la croissance. En effet, la meilleure compréhension des mécanismes de croissance permet d'obtenir de couches minces avec bonne qualité. De plus, pour déterminer les caractéristiques des couches minces après être élaborés pour leurs applications souhaitées, des techniques de caractérisation sont nécessaires pour analyser leurs propriétés structurale et morphologique. Ainsi, les techniques de caractérisation sont développées pour analyser leurs propriétés. Dans les sections suivantes, nous allons citer les principales techniques de fabrication et de caractérisation de ces couches.

1.2 Techniques de fabrication des couches minces

La croissance de couches minces est réalisée par différentes techniques selon les propriétés recherchées. Les techniques de croissance regroupées en deux catégories : les processus physiques de dépôt par évaporation (PVD : *Physical Vapor Deposition*) et les processus chimiques (CVD : *Chemical Vapor Deposition*). Pour les techniques physiques, le matériau que l'on souhaite déposer est soumis au chauffage ce qui conduit à l'évaporation des atomes et par la suite à la condensation sur la surface du substrat sans réaction chimique pour former une couche mince. Dans les techniques de dépôt chimique, les atomes déposés sont de forme de précurseurs gazeux, dans ce cas le matériau en couches minces est formé par l'adsorption et par réaction chimique des atomes sur le substrat. Dans la première catégorie, on trouve plusieurs techniques comme l'Épitaxie par Jet Moléculaire, Pulvérisation Cathodique, Dépôt par Évaporation et Ablation Laser. Pour la seconde catégorie, les processus chimiques se répartissent en deux types : les dépôts en solution se fait par les méthodes (sol-gel, spray pyrolyse, le dépôt électrolytique...) et les dépôts en phase vapeur comme (PECVD : Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition et MOCVD : Metal Organic Chemical Vapor Deposition).

1.2.1 Techniques de dépôt physique

Épitaxie par jets moléculaire

L'épitaxie par jet moléculaire ou (*Molecular Beam Epitaxy MBE*) est une technique de dépôt qui permet d'élaborer des matériaux en couche mince et de contrôler leurs épaisseurs à l'échelle d'un plan atomique. Dans cette technique le dépôt est réalisé par l'évaporation du matériau déposé par effet joule ou par bombardement électronique (canon à électrons) dans

la chambre de déposition sous des vides très poussée, appelé (*Ultra-High-Vacuum* : *UHV*) à savoir 10^{-10} torr classiquement [30]. En outre, sous UHV le flux des atomes évaporés sont directionnels et se déplaçant en ligne droite sans aucun choc avant de se déposer sur le substrat Fig.1.1 C'est pour cette raison que la croissance est dite « épitaxiale » car elle permet de déposer couche par couche sur un substrat monocristallin présentant une surface orientée selon une direction cristallographique choisie, ce qui privilégie une direction cristallographique particulière de dépôt.

De plus, différents outils d'analyses structurales et chimiques in-situ permettent de contrôler avec une grande précision la qualité des couches pendant le dépôt (voir Fig 1.1) . Deux chambres distinctes connectées au dispositif de croissance permettent de disposer de spectroscopie d'électrons Auger et XPS pour le contrôle chimique et un outil de Diffraction d'Electrons à Haute Energie en mode Réflexion (RHEED) qui permet de contrôler la qualité structurale du dépôt (texture, rugosité de surface).

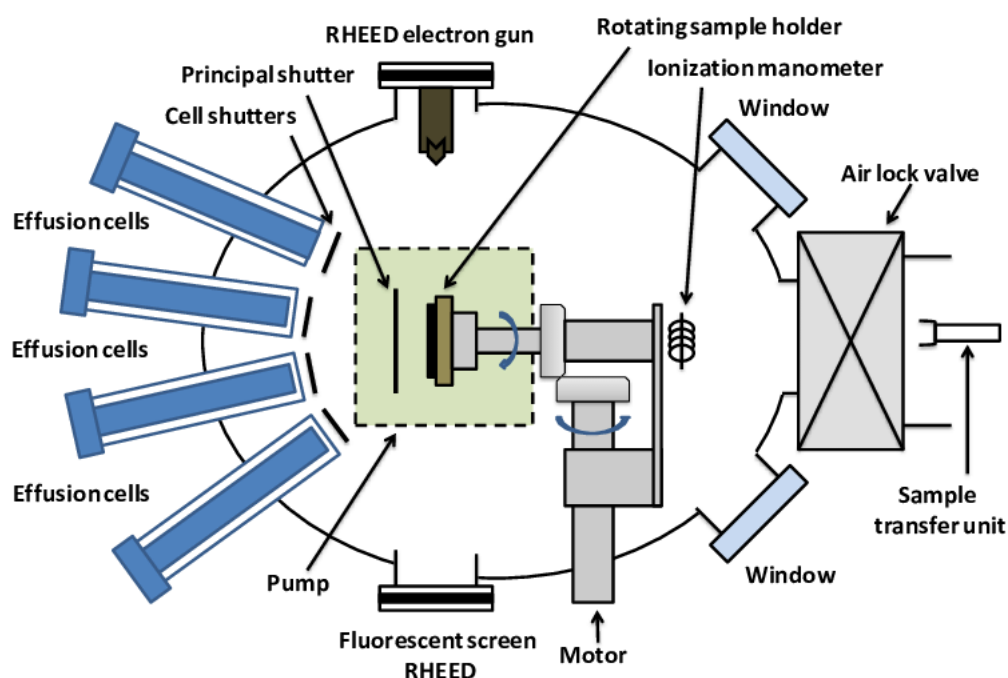


FIGURE 1.1 – Schéma descriptif du bâti de déposition de l'épitaxie par jet moléculaire.

Pulvérisation Cathodique

La pulvérisation cathodique (ou *sputtering*) est une technique qui permet de déposer des atomes éjectée de la cible sur un substrat. Les systèmes de pulvérisation cathodique

bénéficient maintenant d'une très grande popularité en milieu industriel. Le principe de cette technique consiste à arracher les atomes de la cible portée à un potentiel négatif (cathode) pour les déposer sur le substrat. Les atomes arrachés vont se propager vers le substrat pour s'y déposer. L'arrachement des atomes est obtenu par le bombardement de la surface du matériau (cible) à déposer par les ions d'un gaz neutre (en générale l'Argon). Le substrat sur lequel se fait la déposition est placé à un potentiel positif (anode) en face de la cible. L'ensemble de ces deux électrodes sont placés dans une enceinte de faible pression de l'ordre de (mTorr) et elles sont distantes de quelques cm. La description du dispositif de la technique est montrée sur la Fig 1.2.

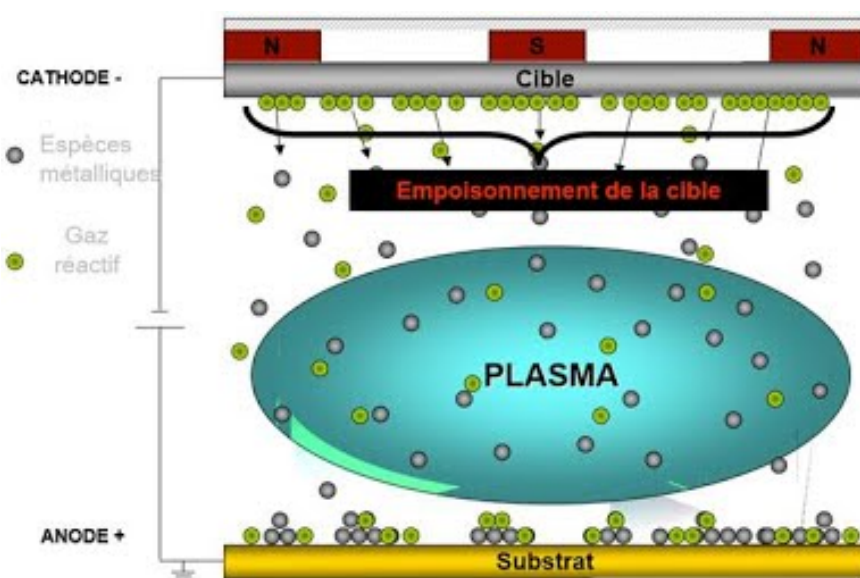


FIGURE 1.2 – Dispositif de la pulvérisation cathodique.

Les différents processus mis en jeu lors de la déposition sont illustrés dans la Fig 1.3. Après l'injection du gaz d'Ar, la différence de potentiel de quelques KeV appliqué entre la cathode et l'anode provoque une décharge qui contient un gaz des électrons libres qui sont accélérés par la haute tension et viennent de choquer les atomes d'Ar (processus a). Les atomes sont ionisés par la collision avec les électrons pour former un gaz d'ions d'Ar (processus b) et qui sont ensuite, accélérés vers la cible (processus c) sous l'effet d'un champ électrique. Les atomes de la cible sont arrachés (processus d) par le bombardement des ions Ar^+ et traversant le plasma pour se déposer sur le substrat. Les principaux avantages de cette technique est la meilleure uniformité de dépôt sur de grandes surfaces et la déposition des n'importe quels matériaux notamment, les matériaux difficiles à évaporés.

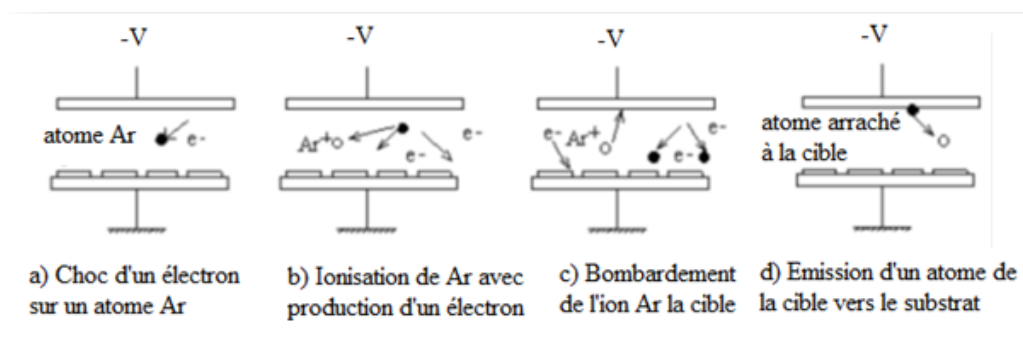


FIGURE 1.3 – Déroulement de l'arrachement des atomes de la cible vers le substrat.

Dépôt par Evaporation

La technique d'évaporation thermique consiste à vaporiser un matériau qui est placé sur un creuset (généralement en tungstène) et chauffé soit, par effet Joule soit, par un canon à électrons dans une enceinte sous faible pression (vide). Les atomes évaporés peuvent atteindre le substrat sans collision ce qui permet de former une couche mince de très bonne qualité. Cette technique est applicable notamment pour le dépôt métallique. La température d'évaporation de ce métal étant inférieure à la température de fusion du creuset. La Fig 1.4 montre le principe de la déposition par évaporation sous vide.

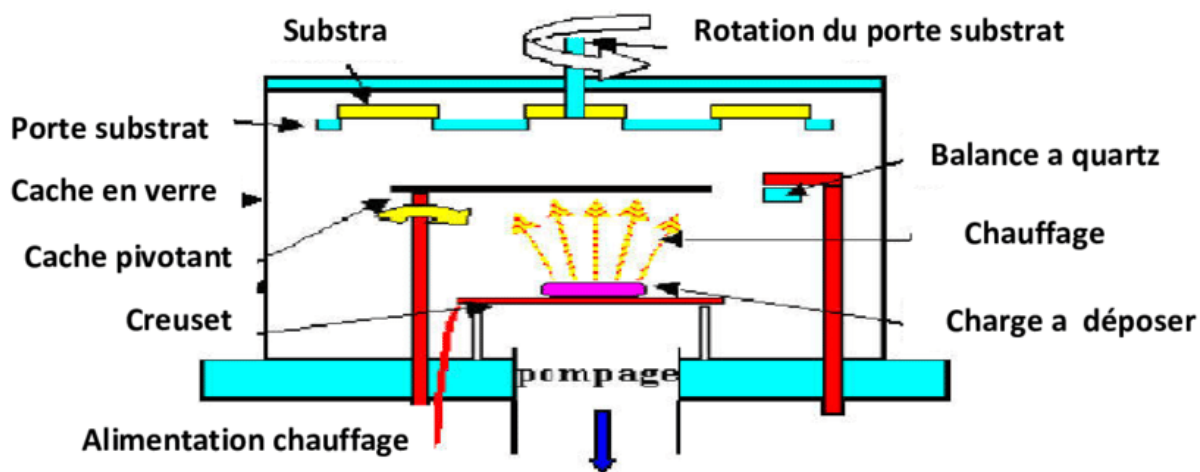


FIGURE 1.4 – Schéma de principe de dépôt par évaporation.

Cette technique permet de déposer des couches minces dont l'épaisseur compris entre 10 nm et 1 μm . Le contrôle de l'épaisseur se fait par l'utilisation d'une balance à quartz, qui permet de détecter la dérive de la fréquence d'oscillation du quartz par la modification de sa masse lors de la déposition. L'arrangement des atomes dans la plupart des couches minces élaborées est amorphe, ce qui signifie que les atomes ne sont pas ordonnés. Néanmoins,

l'arrangement atomique est obtenu par le contrôle précis de la pression et de la température.

Dépôt par Laser Pulsé (PLD)

Le dépôt par le Laser pulsé (ou Ablation laser) est une technique conceptuellement, simple : un faisceau laser pulsé intense passe par la fenêtre optique d'une chambre à vide et est focalisé sur une cible qui peut être solide ou liquide. L'énergie est partiellement absorbée et si la densité d'énergie (fluence) est supérieure au seuil de claquage du matériau, l'interaction Laser-matériau résulte en la création d'un plasma constitué d'espèces partiellement ionisées dirigé perpendiculairement à la surface de la cible. Un substrat est placé face à la cible à une certaine distance de celle-ci et les espèces du plasma s'y condensent. Il s'en suit donc la nucléation et la croissance du film (voir Fig 1.5).

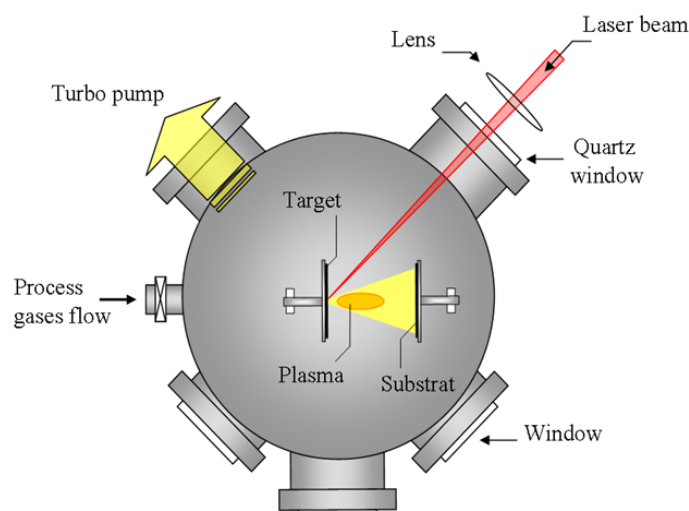


FIGURE 1.5 – Schéma descriptif de technique de dépôt par laser pulsé (PLD).

Les principaux avantages de cette technique résident dans la possibilité d'obtenir des films de haute densité, avec une stœchiométrie contrôlée, de manière relativement simple comparée à d'autres méthodes de dépôts sous vide et sans contamination extérieure.

1.2.2 Techniques de dépôt chimique

Dépôt chimique en phase vapeur (PECVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par (PECVD) est un processus par lequel des couches minces de divers matériaux peuvent être déposées sur des substrats à une température inférieure à celle du dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Le dépôt par (PECVD) est

réalisé en introduisant des gaz réactifs entre des électrodes parallèles - une électrode mise à la terre et une électrode alimentée par RF (Radio-Frequency). Le couplage capacitif entre les électrodes excite les gaz réactifs en un plasma, ce qui induit une réaction chimique et conduit au dépôt du produit de réaction sur le substrat. Le substrat, qui est placé sur l'électrode mise à la terre, est généralement chauffé entre 250°C et 350°C, en fonction des exigences spécifiques des couches minces [31]. En comparaison, CVD nécessite 600°C à 800°C. Les températures de dépôt plus basses sont essentielles dans de nombreuses applications où les températures CVD pourraient endommager les dispositifs fabriqués.

Les couches minces élaborées à l'aide de PECVD sont généralement le nitrure de silicium (Si_xN_y), le dioxyde de silicium (SiO_2), l'oxy-nitrure de silicium (SiO_xN_y), le carbure de silicium (SiC) et le silicium amorphe ($\alpha - Si$). Le silane (SiH_4), le gaz source de silicium, est combiné avec un gaz source d'oxygène pour former du dioxyde de silicium ou une source d'azote gazeux pour produire du nitrure de silicium [32, 33, 34]. Le dioxyde de silicium et le nitrure de silicium sont des matériaux diélectriques (isolants) couramment utilisés dans la fabrication de dispositifs électroniques pour isoler plusieurs couches conductrices, condensateurs et pour la passivation de surface.

Dépôt chimique en phase vapeur (MOCVD)

MOCVD est une méthode de dépôt chimique en phase vapeur utilisée pour produire des films minces monocristallins ou poly-cristallins. Il s'agit d'un processus de croissance de couches cristallines pour créer des multicouches semi-conductrices complexes [35]. Contrairement à l'épitaxie par jet moléculaire (MBE), la croissance des cristaux se fait par réaction chimique et non par dépôt physique.

Dans le processus de MOCVD, des gaz précurseurs ultra-purs sont injectés dans un réacteur, généralement avec un gaz porteur non réactif. Pour un semi-conducteur III-V, un métal-organique pourrait être utilisé comme précurseur du groupe III et un hydruure pour le précurseur du groupe V. Par exemple, le phosphure d'indium peut être déposé avec des précurseurs de triméthylindium ($(CH_3)_3In$) et de phosphine (PH_3). Lorsque les précurseurs s'approchent du semi-conducteur (Wafer), ils subissent une pyrolyse et les sous-espèces absorbent sur la surface du semi-conducteur (Wafer). La réaction de surface de la sous-espèce précurseur aboutit à l'incorporation d'éléments dans une nouvelle couche épitaxiale du réseau cristallin semi-conducteur. Dans le régime de croissance limité par le transport de masse

dans lequel les réacteurs MOCVD fonctionnent généralement, la croissance est entraînée par la sursaturation des espèces chimiques en phase vapeur [36]. MOCVD peut faire croître des films contenant des combinaisons du groupe III et du groupe V, du groupe II et du groupe VI, groupe IV.

MOCVD est largement adopté dans l'industrie des semi-conducteurs. Les appareils qui bénéficient de cette technologie comprennent les Lasers et les LED, les cellules solaires et les transistors à effet de champ (FET). MOCVD permet la production de haut volume d'hétérostructures semi-conductrices conçues à bande interdite. Le MOCVD peut également, être utilisé pour la production contrôlée de nanomatériaux 0D, 1D et 2D.

Dépôt en phase liquide par sol-gel

Le principe de la technique sol-gel est étalé sur un substrat sous forme d'une solution constituée d'un solvant dans lequel est dissout le matériau à déposer. L'étalement uniforme est obtenu par rotation à vitesse constante du substrat. Le solvant est ensuite évaporé et un deuxième traitement thermique permet de cristalliser la couche déposée [37, 38]. L'évaporation du solvant est une étape délicate car la probabilité de fissurer la couche est grande.

Cette technique présente l'avantage d'être assez simple d'utilisation, elle ne nécessite pas un équipement lourd et spécifique comme la MOCVD. De plus, il est facile d'ajuster la composition de la solution. Par contre, la stœchiométrie finale de la couche obtenue est difficile à obtenir mais l'inconvénient majeur est la faible épaisseur de la couche. Ainsi, pour obtenir l'épaisseur voulue, l'étape d'étalement de la solution et d'évaporation du solvant doit être effectuée plusieurs fois ce qui augmente les risques de fissures car les premières couches déposées subissent tous les recuits successifs d'évaporation.

La grande diversité des matériaux obtenus par voie sol-gel fait que ceux-ci sont utilisés dans de nombreuses applications. Un secteur particulièrement, exploité est celui de l'optique. L'incorporation de colorants, de semi-conducteurs, de particules métalliques, de terres rares permet de développer des systèmes tels que les cellules solaires, les Lasers à colorant, les miroirs à conjugaison de phase, des luminophores...

Dépôt en phase liquide par spray pyrolyse

Spray pyrolyse est le nom le plus courant donné à cette technique. Il se compose de : **Spray** et **pyrolyse**. **Spray** est un mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gout-

telettes, lancé par un pulvérisateur. **La pyrolyse** est un processus par lequel un solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou tout autres oxydants, une dégradation de ses produits chimiques à des plus petites molécules volatiles.

Cette méthode est basée sur la formation d'un aérosol à partir de diverses solutions de précurseurs, qui pourraient être une solution de sels métalliques ou une solution colloïdale. Les gouttelettes de solution générées (aérosol) sont ensuite chauffées très rapidement dans un four à température donnée, passant ainsi par plusieurs étapes : (1) évaporation du solvant de la surface des gouttelettes, (2) séchage des gouttelettes contenant le soluté précipité, (3) le recuit du précipité à des températures élevées (thermolyse), (4) la formation de particules microporeuses de composition de phase définie, (5) la formation de particules solides, et (6) le frittage de particules solides [39, 40]. Par rapport à d'autres techniques synthétiques, le spray pyrolyse est une méthode rentable et possède plusieurs avantages distinctifs. Principalement, en raison de son équipement simple et de son agencement expérimental, elle ne nécessite pas l'utilisation de réactifs et de compositions de haute qualité.

La technique de spray pyrolyse est peu coûteuse et l'une des méthodes dominantes permettant d'obtenir des films poreux et des films avec un conditionnement à haute densité et une grande uniformité des particules [41]. C'est également une méthode importante pour obtenir des poudres ultrafines avec une petite taille de particules ($< 1\text{ }\mu\text{m}$), une distribution granulométrique étroite ($1 - 2\text{ }\mu\text{m}$), une pureté élevée, une porosité élevée et une grande surface spécifique [42, 43, 44]. Un certain nombre de matériaux, tels que $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiCoO_2 , LiFePO_4 et $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, qui sont des candidats prometteurs pour la fabrication de batteries secondaires au lithium à l'état solide qui devraient être utilisées pour le stockage d'énergie dans les véhicules électriques et pour la production d'électricité photovoltaïque ou production d'énergie éolienne, ont été préparés en effectuant la méthode ultrasonique spray pyrolyse [45] .

1.3 Techniques de caractérisation des couches minces

Dans la fabrication des couches minces, il est nécessaire de déterminer leurs caractéristiques structurale et morphologique selon l'application visée. Pour cela, plusieurs techniques de caractérisation sont développées pour analyser les propriétés des matériaux. Dans cette section, nous allons citer quelques-unes les plus utilisées :

1.3.1 Diffraction des rayons X

L'analyse par la diffraction des rayons X (XRD) est une technique utilisée en science des matériaux pour déterminer la structure cristallographique d'un matériau. XRD fonctionne en irradiant un matériau avec des rayons X incidents, puis en mesurant les intensités et les angles de diffusion des rayons X qui quittent le matériau. Une utilisation principale de l'analyse XRD est l'identification des matériaux en fonction de leur diagramme de diffraction. En plus elle fournit également, des informations sur la manière dont la structure réelle s'écarte de l'idéale, en raison de contraintes internes et de défauts.

Cette technique se base sur l'interaction des rayons X avec les atomes Fig 1.6, ce qui provoque la diffusion des rayons incidents, ce phénomène est connu sous le nom de diffusion élastique. Dans ce cas, un réseau régulier d'ondes sphériques est produit dont la majorité des directions des ondes s'annulent par interférence destructive, mais elles s'ajoutent de manière constructive dans quelques directions spécifiques, comme déterminé par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1.1)$$

Où d est l'espacement entre les plans de diffraction, θ est l'angle d'incidence, n est un entier et λ est la longueur d'onde du faisceau.

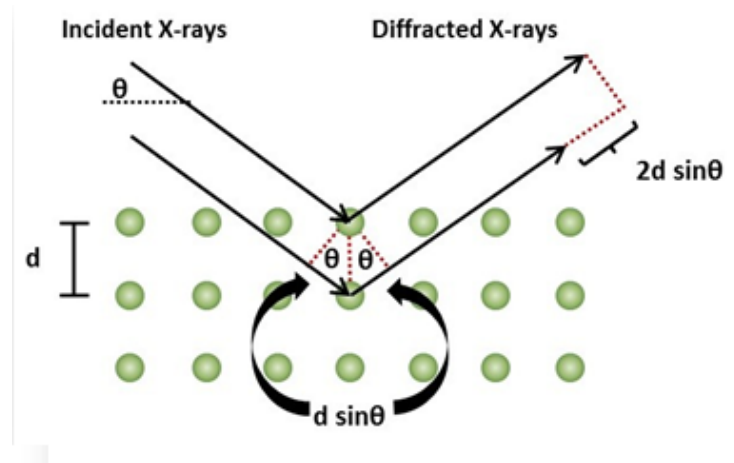


FIGURE 1.6 – Technique de la diffraction des rayons X.

1.3.2 Microscope électronique à transmission

La microscopie électronique à transmission (TEM) est une technique utilisée pour observer les caractéristiques de très petits spécimens [46, 47]. La TEM utilise un faisceau

d'électrons accéléré, qui passe à travers un spécimen très mince pour permettre à un chercheur d'observer des caractéristiques telles que la structure et la morphologie. La TEM est également un outil important pour se renseigner sur la présence d'une relation d'orientation entre la couche mince et le substrat, la présence de dislocations inadaptées à l'interface, la présence de précipités, de défauts d'empilement et des joints de grain à faible angle.

Dans un microscope électronique à transmission, un canon à électrons tire un faisceau d'électrons. Le canon accélère les électrons à des vitesses extrêmement élevées en utilisant des bobines électromagnétiques et des tensions allant jusqu'à plusieurs millions de volts. Le faisceau d'électrons est focalisé en un petit faisceau mince par une lentille à condensateur, qui a une grande ouverture qui élimine les électrons à angle élevé. Ayant atteint leur vitesse la plus élevée, les électrons zooment à travers l'échantillon ultra-mince et des parties du faisceau sont transmises en fonction de la transparence de l'échantillon aux électrons. La partie du faisceau émise par l'échantillon est focalisée par une lentille dans une image. L'image produite par le TEM, appelée micrographie est vue par projection sur un écran phosphorescent. Lorsqu'il est irradié par le faisceau d'électrons, cet écran émet des photons. Une caméra à film positionnée sous l'écran peut être utilisée pour capturer l'image ou une capture numérique peut être réalisée avec une caméra à dispositif à couplage de charge (CCD).

1.3.3 Microscope à sonde à balayage

Le microscope à sonde à balayage (SPM) est une méthode d'observation de la surface d'un échantillon qui utilise une sonde physique pour interroger un échantillon plutôt que la lumière [48]. Cela fournit une mine d'informations qui ne peuvent pas être obtenues par microscopie optique. La résolution atomique de SPM peut systématiquement résoudre des caractéristiques sub-nanométriques, dépassant même les techniques avancées telles que la microscopie électronique à balayage (SEM) et la microscopie électronique à transmission (TEM).

Le microscope à sonde à balayage a une pointe de sonde pointue à l'extrémité d'un porte-à-faux, qui peut balayer la surface de l'échantillon. La pointe se déplace d'avant en arrière de manière très contrôlée et il est possible de déplacer la sonde atome par atome. Une force dévie le cantilever lorsque la pointe se rapproche de la surface de l'échantillon, qui peut être mesurée par un laser réfléchi du cantilever dans les photodiodes. Il existe de nombreuses forces différentes qui peuvent provoquer les déformations, telles que les liaisons mécaniques,

électrostatiques, magnétiques, chimiques, de van der Waals et les forces capillaires. Les données des réflexions laser détectées par les photodiodes sont combinées pour générer une image par un ordinateur. L'image n'a pas de couleur car il s'agit d'une représentation des propriétés plutôt que de la lumière, bien qu'elles soient souvent colorées par le programme informatique pour aider à différencier les différentes propriétés de l'échantillon.

1.4 Physique de la croissance des couches minces

1.4.1 Croissance épitaxiale

La croissance épitaxiale se réfère à la formation d'une couche monocristalline d'un matériau donné déposée sur une surface (substrat) monocristalline. En effet, l'épitaxie consiste à obtenir un accord d'orientation et de position cristallographique entre le réseau atomique de la couche déposée et celui du substrat. Il existe donc une relation d'orientation (ou épitaxiale) entre la couche et le substrat. La relation épitaxiale est déterminée par l'intervenant d'un paramètre important (*le désaccord paramétrique ou misfit*) définie par la quantité :

$$f = \frac{a_f - a_s}{a_s} \quad (1.2)$$

où a_f et a_s sont les paramètres de maille du film et du substrat respectivement.

Dans le cas de l'homo-épitaxie, le paramètre de maille, la structure et l'orientation de la couche déposée sont les mêmes que pour le substrat. Par contre, dans le cas de l'hétéro-épitaxie, la nature de la couche déposée est différente de celle du substrat. Ce type de l'épitaxie est le plus général pour diverse applications technologiques telles que, les semi-conducteurs, les dispositifs supraconducteur et optoélectronique... etc. En outre, la couche obtenue par l'épitaxie dépend de la nature cristalline, l'orientation et de la qualité du substrat. Il est donc nécessaire de déterminer la relation épitaxiale.

La Fig 1.7 illustre les différentes possibilités selon l'ordre de grandeur du désaccord de maille entre le film et le substrat. La Fig 1.7-a montre le type d'interface dite incohérente, ce cas est observé généralement lorsque le désaccord de maille est trop important. Lorsque le désaccord de maille est faible (généralement inférieur à 10%) [49], la couche déposée se déforme uniformément dans le plan d'interface pour adopter le réseau cristallographique du substrat (Fig 1.7-b), dans ce cas on parle d'épitaxie cohérente. Au-delà d'un certain

désaccord, la déformation élastique devient trop importante et les couches relaxent par l'introduction de défaut, à savoir de dislocation à l'interface [50] (Fig 1.7-c).

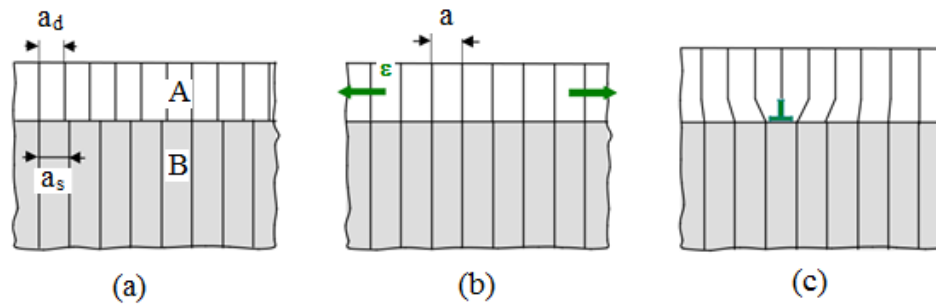


FIGURE 1.7 – Illustration des interfaces selon le désaccord de paramètre de maille : (a) interface incohérente, (b) interface cohérente avec une déformation élastique du film, (c) film relaxé par l'introduction de dislocation à l'interface.

1.4.2 Processus atomiques de la croissance

La croissance est considérée comme un ensemble des processus élémentaire atomiques qui se produisent sur le substrat. Les processus atomiques intervenant durant la croissance sont montrés sur la Fig 1.8 .

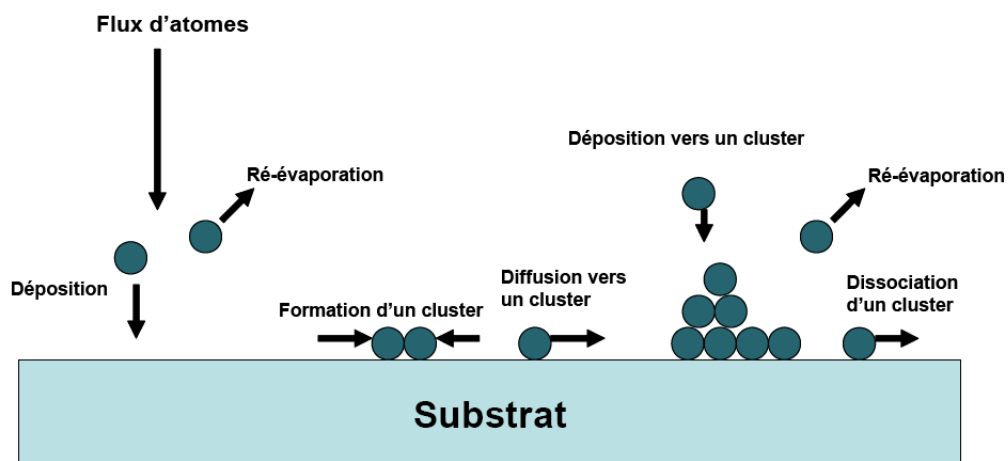


FIGURE 1.8 – Processus atomiques de croissance d'un flux d'atomes sur le substrat.

Le flux d'atomes déposés sur la surface forme une structure de matière par interaction avec les atomes du substrat. Les atomes arrivés sur la surface deviennent des adatoms et ils peuvent diffusés pour créer un dimère (début de nucléation) ou pour s'attacher à un cluster (îlots, agrégat) déjà formé. Lorsque le nombre des atomes déposés augmentent, les clusters formés atteignent des dimensions suffisamment grandes sur la surface et donne une couche

poreux. Ces clusters s'agglomèrent les uns aux autres parallèlement et perpendiculairement sur la surface en diminuant la porosité de la couche. Cette étape est appelée la coalescence et peut être accélérée par l'élévation de la mobilité des atomes déposés en augmentant la température du substrat. Pendant cette étape, de nouveaux clusters peuvent être formés sur des surfaces libérées par le rapprochement des clusters existant déjà, ne laissant que des trous de faible dimension entre elle. Peu à peu, les trous se remplissent et une couche continue est formée.

1.4.3 Modes de croissance cristallines

Lors de la croissance, la couche peut se développer en bidimensionnelle, tridimensionnelle ou mixte selon les valeurs des énergies d'interaction du film (γ_f), du substrat (γ_s) et d'interface (γ_i) mises en jeu. La prédiction du mode de croissance peut se faire par une comparaison des énergies d'interactions film-substrat en utilisant le critère de Bauer [51].

- $\gamma_i + \gamma_f > \gamma_s$ d'un point de vue thermodynamique, il est plus favorable de minimiser les surfaces libres du substrat et du film au détriment d'interactions film-substrat. Dans ce cas, les atomes déposés se condensent sur le substrat peuvent nucléer et former des îlots 3D (Fig 1.9-a). Ces îlots peuvent ensuite grossir et coalescer pour former une couche plus ou moins continue. Ce mode est appelé **Volmer-Weber**.
- $\gamma_i + \gamma_f < \gamma_s$ cette fois-ci, il est plus favorable thermodynamiquement de maximiser les interactions film-substrat en minimisant les surfaces libre de ce dernier. Les atomes qui arrivent à la surface se condensent et forment une monocouche recouvrant toute la surface du substrat (Fig 1.9-b). Dans ce cas, la croissance de la couche N^{me} ne se fait que lorsque la couche $(N - 1)^{me}$ a été totalement remplie. Ce mode de croissance dit bidimensionnelle ou couche par couche, aussi appelé de type **Frank-Van der Merwe**.
- $\gamma_i + \gamma_f \approx \gamma_s$ dans ce cas intermédiaire, la croissance est une combinaison des deux modes précédents. Au début, la croissance est bidimensionnelle pour former les premières couches, mais au-delà d'une certaine épaisseur l'énergie d'interaction atome-substrat diminue progressivement et la croissance devient tridimensionnelle. Ce mode présente une transition 2D-3D a pour nom le mode **Stranski-Krastanov** (Fig 1.9-c).

Ces modes peuvent dépendre des propriétés intrinsèques des matériaux étudiés i.e. les propriétés élastiques, la réactivité chimique film-substrat etc..., mais également des conditions

d'élaboration (température du substrat, vitesse de dépôt, taux de dépôt...). Par exemple : l'augmentation de la température du substrat influence la diffusion des adatoms sur la surface et peut donc avoir un effet sur la compétition adsorption/désorption. La croissance de type 3D conduit à un espacement des ilots et à une diminution de leur densité.

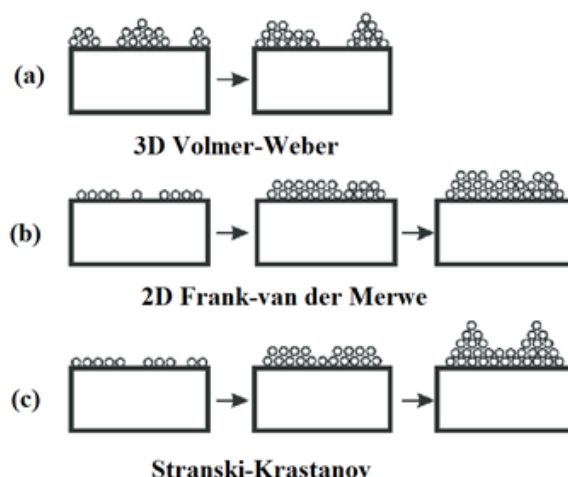


FIGURE 1.9 – Les modes de croissance des couches minces.

1.5 Système Cu/Si : état de l'art

Le système Cu/Si s'avère d'un intérêt énorme pour la conception des dispositifs à circuits intégrés. En effet, le Cu est l'élément le plus prometteur dans la métallisation des matériaux d'interconnexion pour la technologie de sub-microélectronique grâce à sa faible résistivité électrique qui est d'environ $1.63 \mu\Omega cm$ et à sa haute température de fusion $T_f = 1085$ °C. Ces caractéristiques lui confèrent une résistance relativement forte à l'électro-migration. Cependant, le cuivre présente des inconvénients que l'on cite entre autres, sa très haute diffusion dans le silicium, ce qui conduit à la formation des couches de siliciures à l'interface à des basses températures. Dans ce qui suit, nous allons présenter les principaux mécanismes de la diffusion, formation des siliciures, réaction d'interface dans le système Cu/Si.

1.5.1 Réaction d'interface entre le Cu et le Si

Récemment, un grand intérêt a été accordé à l'étude d'interfaces Cu/Si. L'inter-diffusion à travers l'interface, la nature des siliciures métalliques ou semi-conducteurs formés ont fait l'objet de plusieurs études en raison de l'utilisation de ces siliciures dans les contacts

et l'inter-diffusion des circuits intégrés à très grande échelle. Cet intérêt qui ne cesse de croître envers l'application des siliciures dans les schémas des circuits intégrés nécessite une bonne compréhension de leurs associations avec d'autres éléments simples et composés. Les propriétés physiques et chimiques des interfaces sont tributaires d'un certain nombre de paramètres telles que la propreté de la surface du substrat Si, la méthode et les conditions de déposition ainsi que de la microstructure de la couche déposée. La réaction d'interface dans le système a été étudiée par Hong et al.[52]. Les résultats montrent l'évolution temporelle du système au cours d'un recuit à une température de 240 °C, la Fig 1.10-b représente la formation de première phase Cu_3Si , celle-ci s'étend latéralement jusqu'à une limite de 4 à 7 μm . Après 3 heures de recuit d'autre phase sont identifiées comme $Cu_{15}Si_4$ et Cu_5Si (Fig 1.10-c). Dans la gamme de température de recuit étudiée de 200 °C à 240 °C, la largeur de

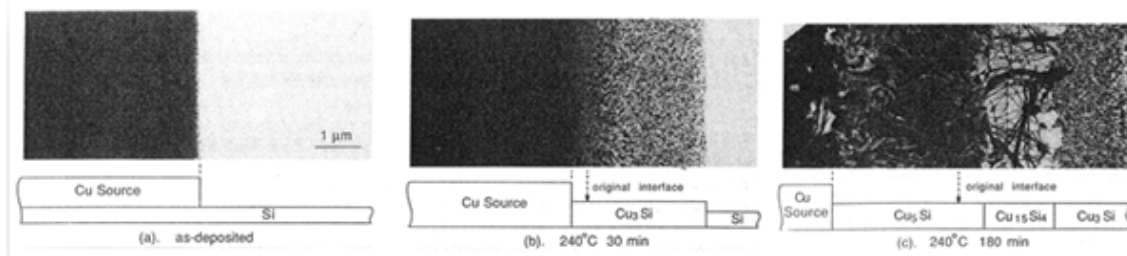


FIGURE 1.10 – Représentation schématique vue de côté et images de MET (en champ clair) de la zone de diffusion latérale du système Cu/Si : (a) avant recuit, (b) après un recuit à 240°C pendant 30 min, et (c) après un recuit à 240°C pendant 180 min. D'après Hong et al.[52]

la phase Cu_3Si augmente quadratiquement avec le temps comme suit.

$$e^2 = D t^2, \text{ et } D = D_0 \exp^{-E_a/KT} \quad (1.3)$$

où e représente l'épaisseur de la phase interfaciale, t est le temps de recuit, D est le coefficient de diffusion, D_0 représente une constant qui varie en fonction de la température, E_a est une énergie d'activation de la diffusion, K_B et T sont la constante de Boltzmann et la température respectivement.

La formation de cette phase est contrôlée par la diffusion. L'énergie d'activation estimée à partir de la courbe d'Arrhenius présentée sur la Fig 1.11 est 0.95 eV. Ward et al.[53] et Becht et al.[54] ont montré que pour des échantillons massifs, la formation de Cu_3Si était contrôlée par la diffusion aux joints de grains pour une température inférieure à 475°C et par la diffusion en volume pour des températures supérieures.

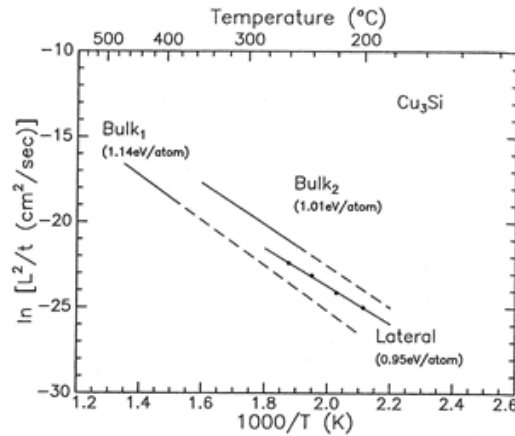


FIGURE 1.11 – Courbe d’Arrhenius d’évolution de la constante de croissance L^2/t en fonction de la température de recuit. L et t sont respectivement la largeur de la phase Cu_3Si et le temps de maintien à la température T . D’après Hong et al. [52]. Les deux courbes Bulk1 et Bulk2 superposées à celle de Hong sont issues d’études similaires réalisées respectivement par Ward et al. [53] et Becht et al. [54].

1.5.2 Diffusion de Cu dans le Si

Le terme de diffusion est relatif aux déplacements individuels des atomes à l’intérieur du réseau cristallin, ce qui aboutit à un transfert de matière. En générale, les principaux mécanismes de diffusion sont la diffusion substitutionnelle et interstitielle. Les métaux de transition (Cu, Ta, Pd, Ti...) diffusent dans le Si via le mécanisme interstitiel [55, 56] au cours duquel les atomes saute de proche en proche d’un site à un autre. Ce mécanisme conduit à des coefficients de diffusion élevés. En particulier, le Cu possède un grand coefficient de diffusion dans la plupart des semi-conducteurs Si, Ge, AsGa, etc... Dans le système Cu/Si, l’inter-mixe entre les atomes du Cu et Si à l’interface est plus fort, ce qui conduit à la formation d’une couche du siliciure dont l’épaisseur peut atteindre 200 nm. L’inter-mixe entre les atomes pendant le dépôt est causé par les processus de diffusion qui sont dominés par des effets thermique (voir Fig 1.12) et sont également influencés par l’énergie des atomes incident [57].

Il est généralement admis que la diffusion rapide du cuivre est due principalement aux interstitiels. Hall et Recette [58] ont mesuré le coefficient de la diffusion du cuivre dans le silicium à des températures comprises entre 400°C et 680°C, ils ont conclu que le Cu diffuse aux sites interstitiels du Si. Différent auteurs [59], [60] ont observé sur des échantillons de Si contaminé au Cu, un défaut corrélé dont le coefficient de diffusion est supérieur de plusieurs ordres de grandeur à celui extrapolé à température ambiante. Notons que le coefficient in-

trinsèque de diffusion du cuivre dans le silicium à température ambiante est de l'ordre de $2,8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

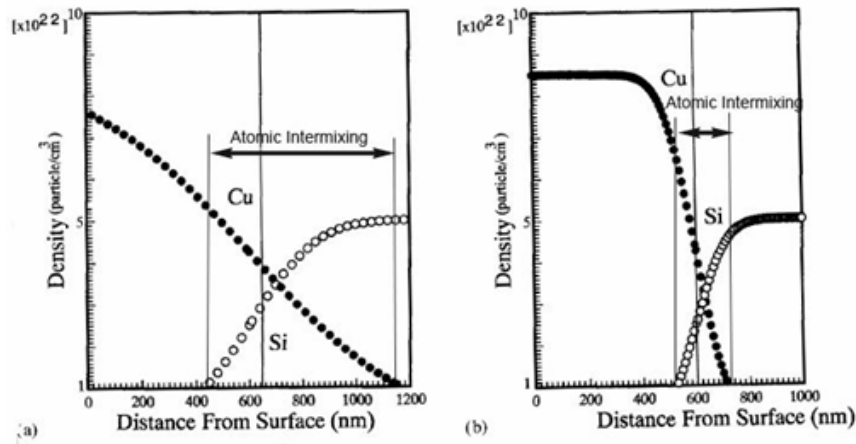


FIGURE 1.12 – Inter-mixage entre à l'interface les atomes du Cu et Si : (a) avec une température 300°C, (b) avec une température 100°C [57].

Nous donnons ci-dessous quelques valeurs des coefficients de diffusion du Cu dans le Si pour différentes température.

T(°C)	25	300	400	500	600	700
D(m²/s)	$5,49 \cdot 10^{-10}$	$0,77 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$0,75 \cdot 10^{-5}$	$0,154 \cdot 10^{-4}$	$0,271 \cdot 10^{-4}$

Tableau 1.1 – Coefficient de diffusion de Cu dans le Si à différentes température [61]

1.5.3 Croissance de Cu sur le Si

La croissance des couches minces métallique sur Si a fait l'objet de plusieurs études dans les années 80 afin d'établir des contacts électriques sur des dispositifs semi-conducteurs en Si. La croissance conduit souvent à des textures poly-cristallines et à la formation des siliciures métalliques. Ceci est causé par le désaccord paramétrique et par la forte réactivité du Si avec la plupart des métaux. En particulier, le Cu fait partie des rares exceptions s'épitaxie directement sur Si à température ambiante. Les couches du Cu sont le plus souvent utilisées comme couches d'adaptation pour la reprise d'épitaxie des autres métaux. Un grand intérêt est porté à l'étude du système Cu/Si avec le développement des nouvelles applications, notamment la magnétorésistance (capteur et tête de lecture), l'enregistrement magnétique, et les contacts ohmique etc... Hanbücken et al.[62] sont parmi les premiers à avoir publié une étude sur la croissance du Cu et la caractérisation de l'interface $\text{Cu/Si}(001) - (2 \times 1)$ à

température ambiante. L'analyse par spectre Auger montre la présence d'un composé sans structure proche de Cu_3Si , dû la réaction entre le Cu et le Si à l'interface. Kemmann et al.[63, 64] ont étudié la croissance sur $Si(111) - (2 \times 1)$ à température ambiante, suggère que cette croissance se fait en deux étapes : premièrement, la croissance d'une couche 2D composé d'un mélange allié Cu-Si puis d'une croissance 3D d'îlots de Cu. Pour le dépôt à haute température, la croissance suit un mode de (Stanski-Krastanov). Ikeda et al.[65] ont étudié le mode de croissance et les structures de la surface en fonction du traitement thermique. Pour une faible épaisseur de Cu, l'étude porte sur le changement de structure de la surface liée à la ségrégation du Cu provoquée lors de la trempe. A température ambiante, les résultats montrent l'apparence d'une couche d'inter-diffusion de l'ordre de 2 monocouches. Ikeda et al suggèrent également que le mode de croissance est de type (Stanski-Krastanov) pour des températures supérieures à 400°C. Hashim et al.[66] ont étudié la croissance du Cu sur Si(001)-hydrogéné par pulvérisation par faisceau d'ions à température ambiante. Une analyse par *Reflection high energy-electron diffraction* (RHEED) montre une amélioration de la qualité cristalline du dépôt. De plus, à l'interface, la microscopie électronique en transmission montre qu'il n'y a pas de zone d'inter-diffusion apparente.

La plupart des études de la croissance du Cu sur Si ont été fait par des techniques expérimentales et sont focalisées sur l'inter-diffusion et la caractérisation de l'interface, mais il n'y a pas beaucoup d'étude sur la morphologie et la qualité structurale de la couche de Cu formée. Cependant, en raison de la limitation des conditions d'expérimentation, les études sont limitées à quelques cas spécifiques, ce qui ne permet pas d'avoir une compréhension globale. Avec le développement de l'informatique, la simulation se rapproche de plus en plus aux conditions expérimentales, dans la mesure où les résultats fournis par l'ordinateur peuvent souvent, être directement comparés aux résultats expérimentaux. Dans ce contexte, l'utilisation des outils de simulation devient extrêmement puissante pour comprendre et étudier des régions qui ne sont pas accessibles expérimentalement ou qui impliqueraient des expériences très coûteuses comme les phénomènes sous très hautes pression et/ou température. Pour ses intérêts, nous allons décrire dans le chapitre suivant, les aspects de la modélisation de la croissance des couches minces avec différentes méthodes.

1.6 Contexte et objectif de la thèse

La croissance des couches minces est devenue l'une des méthodes de fabrication permettant de créer divers matériaux dont l'épaisseur est de quelques nanomètres et avec des propriétés physiques différentes de celle des matériaux massifs. Les couches minces ont attiré l'attention de nombreux chercheurs en raison de leurs intérêts fondamentaux et technologiques. Leurs fabrications trouvent de nombreuses applications dans les divers domaines : les composantes électroniques, l'optique, les cellules photovoltaïques... etc. En particulier, la croissance des films de Cu sur le Si devient un objectif primordial pour le circuit intégré remplaçant l'Al grâce à sa haute résistance à la migration et à sa faible résistivité. Plusieurs techniques sont utilisées pour faire croître les couches minces de Cu sur le substrat de Si notamment, la méthode d'évaporation par faisceau d'électrons [18, 19], l'épitaxie par faisceau moléculaire [20] et la pulvérisation magnétron [21]. En effet, la croissance des couches minces regroupe essentiellement, plusieurs phénomènes qui peuvent avoir lieu sur le substrat (adsorption des adatoms, diffusion, désorption...). Ces phénomènes sont fortement liés aux conditions de dépôt par exemple, le type du substrat, la température, l'énergie et l'angle d'incidence des atomes, le flux de dépôt... et ils ont influencé les propriétés (morphologie, structure cristalline, rugosité de surface...) des couches minces obtenue. Et par conséquent, la compréhension et le contrôle précis de ces phénomènes pendant le processus de dépôt est crucial pour la production d'une couche mince de haute qualité. De plus, les mécanismes de croissance des couches minces ne sont pas faciles à expliquer uniquement à partir des expériences et ce, pour ses limitations de l'analyse en détail les processus de dépôt à l'échelle atomique. Pour ce fait, certaines méthodes numériques ont été développées pour comprendre le mécanisme de croissance des couches minces. La méthode de dynamique moléculaire (DM) est l'une de ces méthodes qui est souvent utilisée pour renforcer les expériences en matière d'analyse et à compréhension de ces mécanismes de croissance. Dans notre thèse, nous avons utilisé la (MD) pour étudier la croissance des couches minces de Cu sur le substrat de Si en contrôlant le changement des propriétés (morphologie, structure cristalline, rugosité de surface, la contrainte) en fonction des paramètres de dépôt (énergie, angle d'incidence des atomes déposée, la température du substrat, le flux de dépôt ainsi la température de recuit). Le chapitre suivant est l'objet de la description en détail, de telle méthode.

1.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté trois parties, la première a été consacrée à une vue générale sur les couches minces, leurs propriétés intéressantes, leurs domaines d'application, ainsi que les différentes techniques de leurs fabrication et de leurs caractérisation. Dans la deuxième partie, nous avons rappelé le concept fondamental de la croissance des couches minces, notamment la relation épitaxiale, le processus atomique de la croissance et les modes de croissance rencontrés lors des dépôts de ces couches. Ensuite, nous avons donné l'état de l'art du système Cu/Si qui nous intéresse dans le cadre de cette thèse. Nous avons également exposé l'intérêt du système Cu/Si et les mécanismes sur la réaction entre le film mince du Cu avec le substrat en Si, la diffusion de Cu dans Si, ainsi que la formation des siliciures par la croissance de Cu sur le Si.

CHAPITRE 2

CHAPITRE 2 : MÉTHODES DE SIMULATION

2.1 Introduction

Avec le développement des ordinateurs électronique, les méthodes des simulations numériques sont devenues des outils très puissants qui complètent les approches théoriques et expérimentales. Elles donnent la meilleure contribution dans les situations où le fossé entre l'explication théorique et les mesures du laboratoire est grand. Ces méthodes sont cloisonnées à des échelles spatiales et temporelles différentes. En sciences des matériaux, les méthodes de simulations numériques permettent de modéliser un matériau depuis la structure électronique jusqu'aux milieux continus. A l'échelle la plus fondamentale, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permet d'avoir une bonne compréhension des propriétés des matériaux par la description de leurs structures électroniques [67]. A l'échelle atomique ou moléculaire, la méthode de Dynamique Moléculaire (DM) permet de décrire les propriétés dynamiques, thermodynamique et structurales sur des échelles de l'ordre de 100 nanomètres et à quelques dizaines de nanosecondes. A l'échelle mésoscopique, la méthode de Monte Carlo cinétique permet d'aborder les phénomènes à l'échelle de l'ordre de la microseconde avec une taille de l'ordre de micromètres. Pour l'échelle macroscopique, les méthodes de différences finies et éléments finis sont les plus utilisées et elles permettent de donner l'accès aux comportements thermiques et mécaniques des matériaux. La Fig 2.1 montre les méthodes de simulation utilisées selon les échelles du temps et d'espace spécifique.

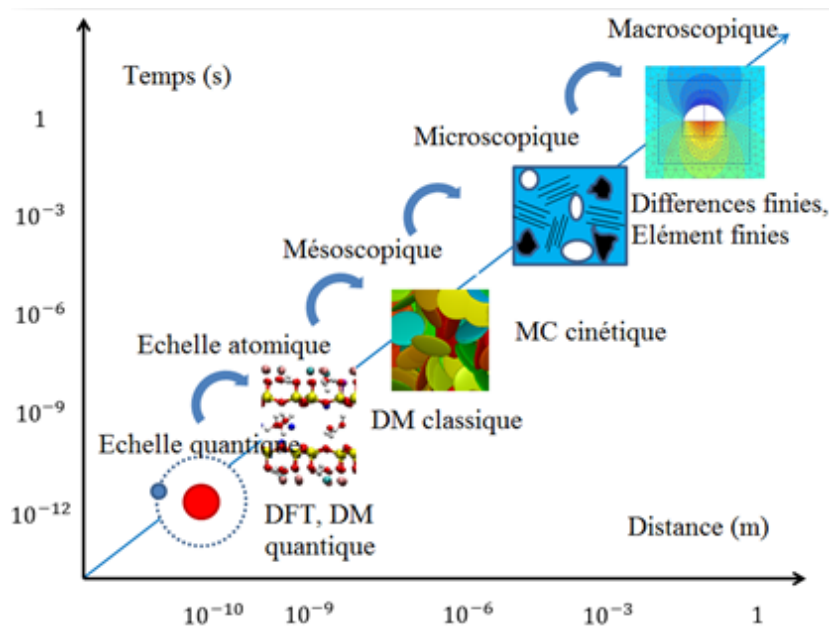


FIGURE 2.1 – Méthodes de simulation numérique dans les échelles du temps et d'espace.

Dans cette thèse, nous étudions un système représentant la croissance des atomes de cuivre sur un substrat de silicium. Nous avons modélisé ce système par une approche à l'échelle atomique en utilisant la méthode de dynamique moléculaire [68]. Cette méthode permettra d'analyser les propriétés structurales et dynamiques des systèmes ainsi d'accéder aux mécanismes de croissance et de diffusion atomique sur la surface et à l'interface qui ne sont pas accessibles par les méthodes expérimentales disponibles actuellement. Dans ce travail, nous avons effectué la simulation numérique (DM) à l'aide du logiciel (LAMMPS) (*Large-Scale Atomic/Molecular Massively Simulator*) [69]. Dans ce chapitre nous présentons dans un premier temps, le fonctionnement de la DM : principe et aspects techniques. Dans un second temps, nous allons consacrer la deuxième partie de ce chapitre à la présentation des potentiels d'interaction décrivant notre système étudié.

2.2 Dynamique moléculaire

La méthode de DM consiste à simuler l'évolution temporelle d'un système contenant N particules (atome ou molécule) qui sont en équilibre ou hors équilibre. La DM constitue un outil de compréhension de la matière fondé sur la mise en œuvre des forces interatomiques. La résolution de ce système se fait par l'intégration numérique des équations du mouvement classique en utilisant les lois newtoniennes de la mécanique classique. Dans ce cas, la particule est considérée comme la masse ponctuelle obéie à une interaction mutuelle avec les autres constituants du système et chaque particule étant définie par trois degrés de liberté relatifs aux positions et trois relatifs aux impulsions, ce qui signifie que le système est déterminé par $6N$ degré de liberté.

2.2.1 Equation du mouvement

Considérons un système isolé constitué de N particules supposons ponctuelle de mass m avec les coordonnées de position $\{r_i = 1, \dots, N\}$ et d'impulsion $\{p_i = 1, \dots, N\}$ les particules en interaction à travers un potentiel $V(r_i, \dots, r_N)$. L'hamiltonien du système s'écrit :

$$H(r_i, \dots, r_N, p_i, \dots, p_N) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} + V(r_i, \dots, r_N) \quad (2.1)$$

Les équations du mouvement s'écrivent sous la forme suivant :

$$\dot{p}_i = \frac{\partial H}{\partial r_i} = F_i(r_i, \dots, r_N) \quad (2.2)$$

$$\dot{r}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m_i} \quad (2.3)$$

avec F_i la résultante des forces appliquées sur la particule i :

$$F_i = -\frac{\partial V}{\partial r_i} \quad (2.4)$$

D'autre part, à partir de la définition de l'accélération $\dot{a}_i = \dot{p}_i/m_i$, nous retrouvons le principe fondamental de la dynamique :

$$F_i = m_i a_i \quad (2.5)$$

Pour résoudre les équations 2.2 et 2.3 du mouvement des particules, nous sommes amené à connaître le modèle d'interaction et donc le potentiel $V(r_i, \dots, r_N)$, qui permettra de déterminer les forces et les accélérations.

2.2.2 Description des interactions entre les particules

Dans une simulation de DM, la connaissance de la force s'exerçant entre les particules constituent le système est crucial pour déterminer leur évolution. Ces forces sont déterminées à partir de dérivé d'une fonction d'énergie potentielle $V(r_N)$:

$$F = -\frac{\partial V(r_N)}{\partial r_N} \quad (2.6)$$

Cette fonction constitue un élément clé pour le calcul moléculaire, il permet de reproduire toutes les interactions intramoléculaire et intermoléculaire présentes dans le système. La modélisation de ces interactions passe en générale par une écriture sous la forme analytique suivante :

$$V(r_N) = v_0(\rho) + \sum_{i_1}^N v_1(r_{i_1}) + \frac{1}{2!} \sum_{i_1 \neq i_2}^N v_2(r_{i_1}, r_{i_2}) + \frac{1}{3!} \sum_{i_1 \neq i_2 \neq i_3}^N v_3(r_{i_1} r_{i_2}, r_{i_2} r_{i_3}, r_{i_1} r_{i_3}) + \dots \quad (2.7)$$

Le terme $v_0(\rho)$ décrit le comportement du gaz d'électrons dans les systèmes métalliques. Le deuxième correspond à l'énergie due au champ de forces externe : la gravité, champ électrique

ou magnétique qui agit sur les atomes. Les autres termes successifs de ce développement à deux, trois corps ou plus concernent les interactions faisant intervenir simultanément deux, trois atomes ou plus, respectivement. Le terme d'interaction à deux corps est le terme principal et peut parfois suffire à lui seul à représenter les interactions d'un système réel. Les termes suivants dans l'équation 2.7 peuvent représenter des caractéristiques directionnelles des liaisons physiques. Le potentiel d'interaction dépend du matériau à simuler parce qu'il repose sur la reproduction de toutes les interactions existantes dans le système considéré. Donc, le choix du modèle d'interaction est le premier pas de la simulation. La deuxième partie de ce chapitre sera consacré à la description de potentiel d'interaction dans le système Cu-Si.

2.2.3 Algorithmes d'intégration des équations du mouvement

La résolution des équations du mouvement pour un système de N particules en interaction ne peut se faire que numériquement en utilisant une méthode de différences finies. Le principe de la résolution consiste à déterminer les positions et les vitesses de chaque particule du système à un instant $t + \Delta t$, connaissant (position, vitesses et forces) au temps t en utilisant le développement de Taylor :

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \frac{dr_i(t)}{dt}\Delta t + \frac{1}{2!}\frac{d^2r_i(t)}{dt^2}\Delta t^2 + \dots + \frac{1}{n!}\frac{d^n r_i(t)}{dt^n}\Delta t^n \quad (2.8)$$

Tous les algorithmes d'intégration supposent que les positions, les vitesses et les accélérations peuvent être approchées par le développement en série de Taylor (équation 2.8).

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 + \dots \quad (2.9)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + a(t)\Delta t + \frac{1}{2}b(t)\Delta t^2 + \dots \quad (2.10)$$

$$a(t + \Delta t) = a(t) + b(t)\Delta t + \dots \quad (2.11)$$

où r , v et a sont la position, vitesse et accélération respectivement, Δt est le pas de temps d'intégration. Il existe plusieurs algorithmes pour intégrer numériquement les équations de Newton du mouvement.

Algorithme de Verlet-vitesse

L'algorithme de *Verlet* dit "sous forme des vitesses" est généralement utilisé pour intégrer

les équations de mouvement et obtenir une trajectoire de chaque atome en fonction du temps. L'algorithme a été développé par Swope et al.[70]. Il se présente sous la forme suivante :

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t)\Delta t + \frac{1}{2} \frac{F_i(t)}{m_i} \Delta t^2 \quad (2.12)$$

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + \frac{1}{2} \left[\frac{F_i(t)}{m_i} + \frac{F_i(t + \Delta t)}{m_i} \right] \Delta t \quad (2.13)$$

L'équation 2.13, correspond l'évolution temporelle des vitesses s'obtient par une combinaison des développements au second ordre de $r_i(t + \Delta t)$ et $v_i(t + \Delta t)$. A partir des positions, vitesses et accélérations des particules à l'instant t , on détermine les positions des particules à l'instant $t + \Delta t$ à partir de l'équation 2.12. A partir des vitesses à l'instant t , on détermine partiellement les vitesses à l'instant $t + \Delta t$ à partir de l'équation 2.9, on évalue ensuite les forces à l'instant $t + \Delta t$ et on complète le calcul des vitesses à l'instant $t + \Delta t$ par le dernier terme du membre de droite de l'équation 2.13.

L'algorithme de *Verlet-vitesse* est à la fois simple à implémenter, précis et stable pour des grands pas de temps, ce qui explique sa popularité parmi les algorithmes de dynamique moléculaire. Cet algorithme ne nécessite que la donnée d'une seule configuration de positions et de vitesses pour démarrer, contrairement à l'algorithme de *Verlet* original.

2.2.4 Conditions aux limites

En général, dans une simulation de dynamique moléculaire, les particules sont placées dans une boîte avec un volume $V = L_x \times L_y \times L_z$ de taille ne dépasse habituellement pas la dizaine de nanomètre. La petitesse de cette taille rend inévitable les effets de bord et de surface puisque les particules proches de bord auraient moins de voisins que ceux à l'intérieur. Cette situation n'est pas réaliste lorsqu'on veut étudier l'évolution d'un gaz d'atomes. Dans ce cas les effets de surface induits fausseraient les résultats de simulation. Pour cela, l'application des conditions aux limites périodiques est cruciale pour éviter le problème des effets de bord et de surface [71]. La figure 2.2 illustre la boîte de simulation et l'application des conditions périodiques. Les atomes (en rouge) sont placées dans la boîte dite centrale (ou principale). Cette boîte est entourée par d'autres boîtes dite (image) produite par la répétition de la boîte centrale dans toutes les directions, ce qui constitue 8 boîtes dans le plan 2D et 26 boîtes dans l'espace 3D. Les boîtes virtuelles sont des copies de la boîte centrale, c'est-à-dire que les mouvements des atomes sont similaires. Lorsqu'une particule sort

de la boîte centrale par une des faces, elle est remplacée par une particule image d'une boîte adjacente de la face opposée. Cela permet de garder le nombre de particules constant dans la boîte de simulation [72]. L'application des conditions aux limites périodiques introduit la

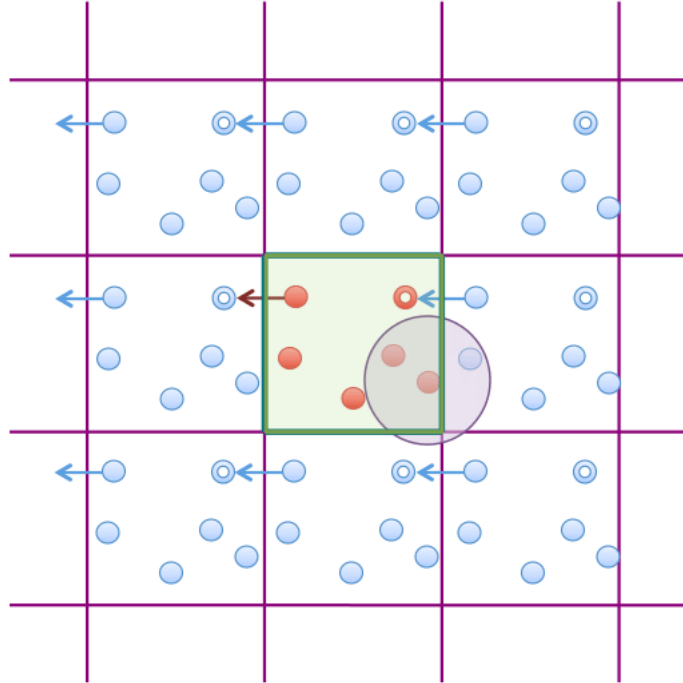


FIGURE 2.2 – Illustration des conditions aux limites périodiques.

possibilité d'interaction d'une particule avec ses propres images ou avec d'autres particules et leurs images simultanément. Pour éviter cet effet, une convention dite image minimale a été introduit pour la première fois par Metropolis et al.[73]. Cette méthode consiste à ne compter pour chaque particule que les forces provenant de ses voisines. La portée des interactions entre les particules est contrôlée par un cercle troncature de rayon de coupure r_c , au-delà duquel les interactions sont considéré négligeables comme montré sur la Fig 2.3. Cette portée est assumée d'être plus petite que $L/2$, où L est la longueur de la boîte.

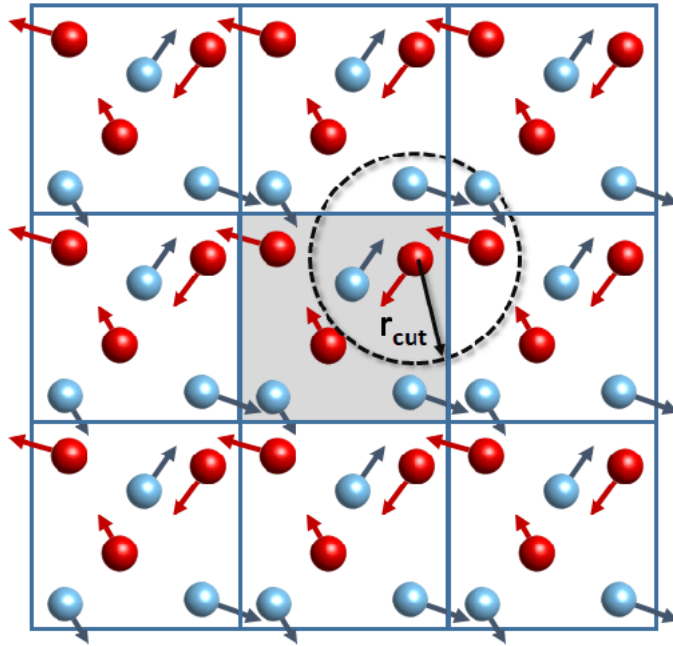


FIGURE 2.3 – Représentation de la convention d'image minimale de la particule dans la boîte centrale.

2.2.5 Ensembles thermodynamiques

Les ensembles thermodynamiques sont définis par un nombre restreint des grandeurs thermodynamiques appelées variables, comme par exemple, le nombre de particule N , la température T , la pression P , le volume V et l'énergie E . durant d'une simulation de dynamique moléculaire, le système va évoluer dans le temps et par conséquent les grandeurs thermodynamiques vont également évoluer. Il est important de déterminer l'ensemble thermodynamique dans le but de réaliser des simulations plus proche de l'expérience. Dans cette partie, nous citons trois ensembles thermodynamique : ensemble micro-canonique NVE , ensemble canonique NVT et l'ensemble isotherme-isobare NPT .

Ensemble micro-canonique NVE :Cet ensemble correspond un système isolé c'est-à-dire qu'il ne peut échanger ni énergie ni particules avec le milieu extérieur. Dans ce cas, son volume, énergie et le nombre de particule est fixe. Il s'agit de l'ensemble naturel des simulations de dynamiques moléculaire.

Ensemble canonique NVT :Dans cet ensemble, le système n'est plus isolé mais en contact avec un thermostat ou réservoir de chaleur. Généralement, les simulations à température constante sont aussi réalisées, ce qui suppose que le système soit couplé à un thermostat pour maintenir la température autour d'une valeur moyenne durant la simulation. Pour réaliser cette opération, le thermostat est considéré comme un ou plusieurs degrés de

liberté supplémentaires. Il existe plusieurs approche de thermostats : approche Berendsen [74], Andersen [75] et Nosé-Hoover [76].

Ensemble isotherme-isobare NPT : Le nombre d'atomes (N), la pression (P) et la température (T) sont conservés. C'est un ensemble thermodynamique qui représente les conditions expérimentales réelles du laboratoire. L'ensemble est couplé avec un deuxième réservoir appelé barostat. Cet ensemble permet d'étudier des changements structuraux dus à des transitions de phase ou à la pression.

2.3 Potentiel d'interaction pour le système Cu/Si

Dans les simulations de DM, les potentiels et les paramètres correspondants décrivant les interactions entre les atomes sont très cruciales pour prédire avec précision les propriétés des matériaux. Pour avoir une description réaliste de comportement du système Cu/Si, les potentiels doivent décrire correctement la liaison métallique du cuivre en prenant en compte le degré de covalence dû à la présence du silicium. Dans la littérature, trois types de potentiels ont été proposé pour étudier ce genre du système métal/silicium. Les deux premier type ont été faite par Dongare et al.[77] qui combine un potentiel (*Embedded Atom Method* : EAM) proposé par Daw et Baskes [78] avec un potentiel à trois corps Stillinger-Weber [79]. Le deuxième type est le potentiel (*Modified Embedded Atom Method* : MEAM) a été proposé par Kubo et al.[80] pour la description du dépôt de goutte Au sur un substrat de silicium. Dans cette partie, nous allons présenter le formalisme des potentiels : EAM, Tersoff et MEAM pour décrire les interactions de notre système Cu/Si. Le potentiel EAM donne une description réaliste du comportement des métaux que ce soit pour les propriétés de volume ou de surface. Il a été utilisé avec succès pour étudier les propriétés physique des verres métallique [81, 82, 83] et la diffusion des surfaces [84, 85]. En outre, il est largement utilisé pour étudier la croissance des couches minces [26, 86, 87]. Le potentiel de Tersoff est parmi les potentiels les plus utilisés pour simuler convenablement les propriétés structurales et élastique des éléments (silicium, germanium, carbone...). Dans notre étude, nous avons combiné le potentiel EAM avec le potentiel de Tersoff et son extension [88] pour décrire les interactions entre Cu-Cu, Si-Si et Cu-Si respectivement. Le potentiel MEAM est également utilisé dans ce travail pour décrire les interactions entre Cu-Si. Ryu et al.[89] ont été développé récemment le potentiel de MEAM par ajustement des paramètres sur les propriétés thermodynamique

du système métal-silicium ce qui nous est apparu promoteur pour notre étude.

2.3.1 Formalisme du potentiel EAM

Le potentiel EAM est un potentiel à multi-corps utilisé généralement pour décrire la liaison atomique dans les systèmes métalliques. Le potentiel EAM ont permis de décrire un bon nombre de propriétés des métaux à structure cfc, des métaux de transition, ainsi certains alliages [78, 90]. Dans l'EAM, chaque atome d'un cristal est considéré comme étant plongé dans un gaz d'électron fourni par les autres atomes voisins. Dans ce cas la densité électronique du solide est approchée par la superposition des densités électroniques sur chaque atome. Dans ce modèle, l'énergie potentielle est exprimée comme la somme des énergies requises pour placer un atome dans le métal. L'énergie totale du système est donné par :

$$E_{tot} = \sum_i \left(F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_{ij}(r_{ij}) \right) \quad (2.14)$$

$$\rho_i = \sum_{i \neq j} f_i(r_{ij}) \quad (2.15)$$

où E_{tot} est l'énergie totale du système, ρ_i est la densité électronique autour de l'atome i due aux autres atomes du métal et $F_i(\rho_i)$ est une fonctionnelle de la densité qui représente l'énergie nécessaire pour immerger l'atome i dans la densité de charge électronique locale ρ_i . $\phi_{ij}(r_{ij})$ est un potentiel à deux corps qui peut être choisi le plus simple possible.

2.3.2 Formalisme du potentiel de Tersoff

Le potentiel de Tersoff est un modèle de potentiel à trois corps qui permet de décrire les systèmes à liaisons tétraédriques contrairement aux potentiels à deux corps se révèlent incapables de modéliser tous les types de structures comme les structures tétraédriques puisqu'ils ne prennent en compte ni la directivité de la liaison chimique, ni sa nature. Ce modèle permet de reproduire avec exactitude les propriétés structurales et élastiques des semi-conducteurs élémentaires tels que le silicium et le carbone [91]. Récemment, ce potentiel a été amélioré pour pouvoir étudier les propriétés physiques de divers composés : SiC, GeC [92] et BN [93]. Dans le formalisme de Tersoff, le potentiel est caractérisé par la combinaison d'une fonction angulaire simple et d'un potentiel de pair très cohésif, l'énergie potentielle

totale :

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} U_{ij} \quad (2.16)$$

où U_{ij} représente le potentiel interatomique entre l'atome i et l'atome j a la forme suivante :

$$U_{ij} = f_c(r_{ij}) [f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})] \quad (2.17)$$

$f_R(r_{ij})$ désigne un potentiel de pair répulsif et forme un terme à deux corps, tandis que $f_A(r_{ij})$ représente un potentiel de pair attractif et inclut des interactions à trois corps. Leurs formes sont s'exprimées comme suit :

$$f_R(r_{ij}) = A \exp^{-\lambda_1 r} \quad (2.18)$$

$$f_A(r_{ij}) = -B \exp^{-\lambda_2 r} \quad (2.19)$$

$f_c(r_{ij})$ dans l'Eq 2.17 est une fonction de coupure utilisé pour limiter la portée du potentiel,

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & \text{si } x < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{r-D}{D}\right) & \text{si } R - D < r < R + D \\ 0 & \text{si } r < R + D \end{cases} \quad (2.20)$$

où deux paramètres de coupure sont représentés par $R - D$ et $R + D$ qui sont sélectionnés pour inclure uniquement les interactions du premier voisin.

La fonction b_{ij} dans l'Eq 2.17 représente le terme principale dans le potentiel qui caractérise l'angle de liaison et dépend de la coordination des atomes autour de l'atome i , son expression est donnée par :

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \epsilon_{ij}^n)^{1/2n} \quad (2.21)$$

avec

$$\epsilon_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \quad (2.22)$$

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos(\theta_{ijk}))^2} \quad (2.23)$$

Le terme ϵ_{ij} définit le nombre de coordination de l'atome i , à savoir le nombre de voisins les plus proches, pris en compte la distance relative des deux voisins ($r_{ij} - r_{ik}$). θ_{ijk} représente l'angle entre les atomes i , j et k . En outre la fonction $g(\theta_{ijk})$ à un minimum pour $h - \cos \theta_{ijk}$.

Les paramètres de ce potentiel ont été choisis pour qu'ils soient compatibles avec les données théoriques et expérimentales obtenues pour des configurations de Si et de Cu. Les règles de combinaison entre les deux composants sont utilisées comme suit.

$$\lambda_1^{ij} = \frac{1}{2}(\lambda_1^i + \lambda_1^j) \quad (2.24)$$

$$\lambda_2^{ij} = \frac{1}{2}(\lambda_2^i + \lambda_2^j) \quad (2.25)$$

$$A^{ij} = (A^i A^j)^{1/2} \quad (2.26)$$

$$B^{ij} = \chi_{ij}(B^i B^j)^{1/2} \quad (2.27)$$

$$Q^{ij} = (Q^i Q^j)^{1/2} \quad (2.28)$$

$$S^{ij} = (S^i S^j)^{1/2} \quad (2.29)$$

Les valeurs de ces paramètres, y compris A , B , λ_1 , λ_2 , R , D , β , n , c et d pour un seul composant Cu et Si sont définies dans [87] :

	Si	Cu
A(eV)	1830.8	803.12
B(eV)	471.18	43.25
$\lambda(\text{\AA}^{-1})$	2.4799	2.83
$\mu(\text{\AA}^{-1})$	1.7322	1.412
β	$1.1000.10^{-6}$	0
n	0.78734	1
c	$1.0039.10^5$	0
d	16.217	1
h	-0.59825	0
R($\text{\AA}$)	2.85	3.075
D($\text{\AA}$)	0.15	0.255

Tableau 2.1 – paramètres du potentiel Tersoff pour Si et Cu

2.3.3 Formalisme du potentiel MEAM

La méthode MEAM est le premier formalisme semi-empirique du potentiel interatomique qui a montré la possibilité d'appliquer un seul formalisme à un large éventail d'éléments, notamment les structures *cf*c, *bcc*, *hcp*, diamant et même les éléments gazeux [94, 95, 96]. Le potentiel MEAM est une forme plus générale du potentiel EAM qui a inclut les caracté-

ristiques directionnelles de la liaison chimique avec une dépendance angulaire explicite de la densité électronique locale contrairement au modèle EAM. Dans le modèle de MEAM, l'énergie potentielle d'un système d'atomes est donnée par :

$$E = \sum_i \left[F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} S_{ij} \varphi_{ij}(R_{ij}) \right] \quad (2.30)$$

où $F_i(\rho_i)$ est une fonction dépendant de la densité électronique ρ_i de l'atome i , S_{ij} et $\varphi_{ij}(R_{ij})$ sont le facteur d'écrantage et le potentiel d'interaction de pair entre les atomes i et j séparés par une distance R_{ij} .

La fonction $F_i(\rho_i)$ s'écrit de la manière suivant :

$$F_i(\rho_i) = A E_c \frac{\rho_i}{\rho_0} \ln \frac{\rho_i}{\rho_0} \quad (2.31)$$

où A est un paramètre ajustable, E_c est l'énergie cohésive, ρ_0 est la densité électronique de référence (lorsque les atomes individuels sont aux positions exactes de la maille). ρ_i se compose de densité électronique partielle à symétrie sphérique $\rho_i^{(0)}$ et angulaire $\rho_i^{(1)}$, $\rho_i^{(2)}$, et $\rho_i^{(3)}$. Les expressions de densité électronique est donnés par :

$$\left(\rho_i^{(0)} \right)^2 = \left[\sum_{j \neq i} S_{ij} \rho_j^{\alpha(0)}(R_{ij}) \right]^2 \quad (2.32)$$

$$\left(\rho_i^{(1)} \right)^2 = \sum_{\alpha} \left[\sum_{j \neq i} \frac{R_{ij}^{\alpha}}{R_{ij}} S_{ij} \rho_j^{\alpha(1)}(R_{ij}) \right]^2 \quad (2.33)$$

$$\left(\rho_i^{(2)} \right)^2 = \sum_{\alpha, \beta} \left[\sum_{j \neq i} \frac{R_{ij}^{\alpha} R_{ij}^{\beta}}{R_{ij}^2} S_{ij} \rho_j^{\alpha(2)}(R_{ij}) \right]^2 - \frac{1}{3} \left[\sum_{j \neq i} S_{ij} \rho_j^{\alpha(2)}(R_{ij}) \right]^2 \quad (2.34)$$

$$\left(\rho_i^{(3)} \right)^2 = \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \left[\sum_{j \neq i} \frac{R_{ij}^{\alpha} R_{ij}^{\beta} R_{ij}^{\gamma}}{R_{ij}^3} S_{ij} \rho_j^{\alpha(3)}(R_{ij}) \right]^2 - \frac{3}{5} \left[\sum_{j \neq i} S_{ij} \rho_j^{\alpha(3)}(R_{ij}) \right]^2 \quad (2.35)$$

Les fonctions $\rho_i^{\alpha(m)}$ ($m = 0 \dots 3$) représentent la densité électronique de l'atome j situé à une distance R_{ij} de l'atome i . α est la composante de R_{ij} avec $\alpha = x, y, z$.

Le potentiel d'interaction de pair $\varphi_{ij}(R_{ij})$ dans l'Eq 2.30 est déterminé à partir de l'énergie totale par atome et la fonction dépendant de la densité électronique. L'expression de ce

potentiel prend deux formes selon la somme des termes d'interaction de pair. Si la somme est prise sur les premiers voisins à la distance R , l'énergie potentielle prend la forme dite 1NN (*first nearest neighbour*).

$$E^u(R) = F(\rho^0(R)) + \left(\frac{Z_1}{2}\right)\varphi(R) \quad (2.36)$$

où Z_1 est le nombre d'atomes en premiers voisins. Pour une structure de référence cfc de Cu $Z_1 = 12$ et $Z_1 = 4$ pour une structure de référence de Si diamant. R est la distance des premiers voisins.

Dans le cas où la somme des termes d'interaction de pair est allongée aux seconds voisins, l'énergie prend la forme dite 2NN (*second nearest neighbour*) en supposant que tous les atomes ont le même environnement. L'énergie est exprimée comme suit :

$$E^u(R) = F(\rho^0(R)) + \left(\frac{Z_1}{2}\right)\varphi(R) + \left(\frac{Z_2}{2}S\right)\varphi(aR) \quad (2.37)$$

où Z_2 est le nombre d'atomes en position de seconds voisins, S est le facteur d'écrantage pour les interactions 2NN et a le rapport entre 1NN et 2NN.

Le potentiel d'interaction de pair $\varphi(R)$ peut être obtenu à partir de l'Eq 2.37 par l'introduction d'une autre fonction $\psi(R)$ donnée par :

$$E^u(R) = F(\rho^0(R)) + \left(\frac{Z_1}{2}\right)\psi(R) \quad (2.38)$$

$$\psi(R) = \varphi(R) + \left(\frac{Z_1}{Z_2}\right)\varphi(aR) \quad (2.39)$$

A partir de l'équation 2.38 (2.39),

$$\psi(R) = \frac{2}{Z_1} + [E^u - F(\rho^0(R))] \quad (2.40)$$

Le potentiel d'interaction de pair prend alors la forme suivante

$$\varphi(R) = \psi(R) + \sum_{n=1} (-1)^n \left(\frac{Z_2}{Z_1}S\right)^n \psi(a^n R) \quad (2.41)$$

La somme sur n est effectuée jusqu'à la convergence vers la valeur de l'énergie potentielle pour la structure de référence.

Le dernier terme (le facteur d'écrantage S_{ij}) de l'équation 2.30 (2.31) a été proposé pour pallier les effets de la troncature du potentiel. Pour deux atomes i et k , leur interaction est écrantée par un facteur S_{ik} , qui dépend de la distribution des voisins communs j aux atomes i et k . l'expression de ce facteur est donné par :

$$S_{ij} = \prod_{j \neq i, k} S_{ijk} \quad (2.42)$$

Le facteur S_{ijk} est calculé à l'aide d'une construction géométrique simple. Imaginez une ellipse sur le plan (x, y) passant par les atomes i , j et k , l'axe x de l'ellipse étant déterminé par les atomes i et j . l'équation de l'ellipse est donnée par :

$$x^2 + \frac{1}{C}y^2 = \left(\frac{1}{2}R_{ij}\right)^2 \quad (2.43)$$

Pour chaque atome k , la valeur du paramètre C peut être calculée à partir des distances relatives entre les trois atomes i , j et k , comme suit :

$$C = \frac{2(X_{ij} + X_{jk}) - (X_{ij} - X_{jk})^2}{1 - (X_{ij} - X_{jk})^2} \quad (2.44)$$

avec $X_{ij} = (R_{ij}/R_{ik})^2$ et $X_{jk} = (R_{jk}/R_{ik})^2$. Le facteur S_{ijk} est déterminé par deux paramètres C_{min} et C_{max} . Pour $C = C_{max}$ (l'atome j est à l'extérieur de l'ellipse), l'interaction entre les deux atomes n'est pas écrantée S_{ijk} . Si $C = C_{min}$ (l'atome j est à l'intérieur de l'ellipse), l'interaction est écrantée totalement ($S_{ijk} = 0$). Dans l'espace entre les deux ellipses, l'interaction est partiellement écrantée et le facteur S_{ijk} prend des valeurs comprises entre 0 et 1 données par :

$$S_{ijk} = f_c \left(\frac{C - C_{min}}{C_{max} - C_{min}} \right) \quad (2.45)$$

avec

$$f_c = \begin{cases} 1 & x \geq 0 \\ (1 - (1 - x^4))^2 & 1 < x < 0 \\ 0 & x \leq 0 \end{cases} \quad (2.46)$$

cette fonction assure la continuité et la dérivabilité de S_{ijk} quelque que soit la valeur de x . dans la plupart des cas, C_{max} et C_{min} prend les valeur par défaut 2.8 et 2.0 pour assurer que toutes les interactions en premiers voisins ne sont jamais écrantées et les interactions avec les seconds voisins sont toujours écrantées respectivement.

Les paramètres du potentiel MEAM pour le Cu, Si purs et Cu-Si [97] sont donnés par le Tableau 2.2 et 2.3 respectivement :

Tableau 2.2 – Paramètres du potentiel MEAM pour Si et Cu purs

Elem	$E_c(eV)$	$a_0(\text{\AA})$	A	α	β^0	β^1	β^2	β^3
Si	4.63	5.4	1.0	4.87	4.4	5.5	5.5	5.5
Cu	3.54	3.62	1.07	5.1	3.63	2.2	6.0	2.2

Elem	t^0	t^1	t^2	t^3	C_{min}	C_{max}	ρ_0
Si	1	2.05	4.47	-1.8	2	2.8	2.2
Cu	1	4.91	2.49	2.95	0.8	2.8	1.1

Tableau 2.3 – Paramètres du potentiel MEAM pour Cu-Si.

Elem	$E_c(eV)$	$R_0(\text{\AA})$	α	$C_{min}^{Si,Cu,Si}$	$C_{max}^{Si,Cu,Si}$
Cu-Si	0.14	2.46	4.74	0.0	2.8

$C_{min}^{Cu,Si,Cu}$	$C_{max}^{Cu,Si,Cu}$	$C_{min}^{Si,Si,Cu}$	$C_{max}^{Si,Si,Cu}$	$C_{min}^{Si,Cu,Cu}$	$C_{max}^{Si,Cu,Cu}$
0.0	2.8	2.0	2.8	2.0	2.8

Les paramètres E_c , R_0 et α représentent la valeur expérimentale de l'énergie de sublimation, la distance entre les premiers voisins et le module de compressibilité respectivement. La valeur A est déterminé pour reproduire la différence des énergies du réseau *cfc* et *cc*. Les valeurs β^m ($m = 0..3$) et t^2 sont ajusté sur les valeurs expérimentale de cisaillement, t^3 et t^1 sur l'énergie de défaut d'empilement et l'énergie de formation des lacunes respectivement.

2.4 Procédure d'une simulation de dynamique moléculaire

Une simulation de DM consiste une préparation de l'échantillon constitue N particules placer dans une boîte de simulation avec une géométrie particulier et à leur affecter des positions et une distribution initiale de vitesses. Les différentes étapes de cette simulation sont détaillées comme suit :

Conditions initiales : Dans cette étape, les positions du système sont générées selon une structure particulière (aléatoire, cristalline, composite, etc. . .) et la distribution de vitesse peuvent être nulles ou générées aléatoirement selon une distribution gaussienne à une température choisie.

$$P(v) = \left(\frac{m}{2\pi K_B T} \right)^{3/2} 4\pi v^2 \exp^{-mv^2/2K_B T} \quad (2.47)$$

où $K_B = 1.38 \cdot 10^{-23} JK^{-1}$ est la constante de Boltzmann.

Pas du temps : Le pas du temps est l'un des paramètres cruciaux de la simulation. Cependant, le choix d'un pas du temps trop grand peut optimiser le temps de calcul mais il ne permet pas donc de décrire la physique du système étudié. Par contre, l'utilisation d'un pas trop petit engendre des temps de simulation prohibitifs afin d'avoir une portion suffisante de la trajectoire de phases. Dans la grande majorité des cas, les valeurs choisies sont comprises entre $10^{-15}s$ et $10^{-14}s$ en dynamique moléculaire classique. Dans notre travail nous avons utilisé un pas du temps de $1fs$.

Thermalisation : Cette étape traduit la période pendant laquelle le système évolue vers une valeur stationnaire. Puisque l'état initial du système est généralement hors équilibre, il faut lui donner un pas du temps pour que les propriétés physiques du système puissent arriver à son état d'équilibre en tenant compte des paramètres thermodynamiques imposées.

Production : Le calcul des propriétés peut être réalisé lorsque le système arrive à son état d'équilibre. Ceci se fait en continuant la simulation sur une portion de trajectoire de phase suffisante pour réaliser une analyse statistique : c'est la période de production. Souvent, lors de cette étape, les positions et vitesses des particules ainsi que d'autres quantités calculées directement lors de la simulation sont sauvegardées pour une analyse ultérieure, dite en post-traitement.

2.5 Méthodes d'analyse

Dans la section précédente, nous avons présenté les concepts de déroulement de la méthode de dynamique moléculaire pour réaliser une simulation. Dans cette partie nous allons exposer les méthodes que nous avons utilisées pour analyser et calculer les propriétés physiques de notre système Cu-Si à partir des données produites par la simulation.

2.5.1 Fonction de distribution radiale

La fonction de distribution radiale (ou *Radial Distribution Function* : RDF), est l'une des méthodes les plus utilisées pour décrire les propriétés structurales des systèmes désordonnés comme les liquides et les amorphes. Cette méthode décrit comment la densité atomique varie en fonction de la distance d'une particule de référence. Elle représente la probabilité de trouver les particules voisines autour d'une particule pris comme origine dans une couronne sphérique de distance comprise entre $[r, r + \Delta r]$ comme l'indique la Fig 2.4.

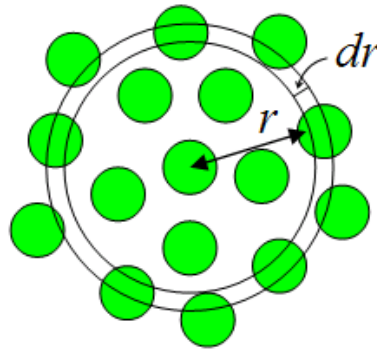


FIGURE 2.4 – La distribution des particules dans une couronne sphérique d'épaisseur dr .

Afin de définir la fonction de distribution radiale, il nous faut déterminer le nombre d'atomes moyen situés à une distance r d'un atome donné. Pour cela on considère un atome i de référence (situé au centre de la Fig 2.4) localisé en $\vec{r}_i$ et un atome j appartient à la couche de rayon r et d'épaisseur Δr . Le nombre d'atomes j situés à une distance comprise entre r et Δr d'un atome i est donné par [98] :

$$dn_j = \left\langle \sum_{j \neq i} \delta(r - \|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|) dr \right\rangle \quad (2.48)$$

nous pouvons maintenant écrire le nombre moyen d'atomes situés à une distance comprise entre r et $r + \Delta r$ d'un atome quelconque de la structure :

$$dn = \frac{1}{N} \sum_i \left\langle \sum_{j \neq i} \delta(r - \|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|) dr \right\rangle \quad (2.49)$$

La fonction de distribution radiale est obtenue en normalisant par la densité atomique du système $\rho = N/V$

$$g(r) = \frac{dn}{dn_0} \frac{\frac{1}{N} \sum_i \left\langle \sum_{j \neq i} \delta(r - \|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|) \right\rangle}{\rho_0 4\pi r^2 \Delta r} \quad (2.50)$$

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \frac{\sum_{i=1}^n n(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (2.51)$$

Nous allons discuter par la suite la variation de $g(r)$ en fonction de r de la couche de cuivre obtenue.

2.5.2 Analyse en paires liées

La méthode d'analyse en paires liées (*Common Neighbors Analysis* : CNA) a été proposée par Honeycutt et Andersen [99]. Cette méthode permet de caractériser les arrangements d'atomes localement et d'identifier les différentes structures de base connues comme la structure *cfc*, *cc*, *hc*, ou plus complexes tels l'ordre icosaédrique à partir des relations topologiques entre les particules voisines. Dans cette méthode, la fonction de distribution radiale est décomposée selon l'environnement des paires à l'intérieur d'une sphère de rayon de coupure r_c qui correspond à la position du premier minimum. Par conséquent, deux paires d'atomes sont liées si les deux atomes sont à une distance inférieure au rayon de coupure $r < r_c$ ou non liées dans le cas contraire. Pour assigner une structure cristalline, chaque paire d'atome est décrite par quatre indices caractéristiques :

- Le premier est utilisé pour distinguer entre les deux paires d'atomes (1 pour les paires liées et 2 pour les paires non liées).
- le deuxième indice précise le nombre de premiers voisins partagés par les deux atomes appartenant à la même paire.
- le troisième indice indique le nombre de liaisons entre les proches voisins.
- le quatrième indice permet d'éliminer les géométries de paires différentes qui ont les trois premiers indices identiques.

La figure 2.5 [100], montre la géométrie de quelques paires de base, les atomes i et j sont les paires d'atomes et les atomes k représentent les premiers voisins partagés par les deux atomes de la même paire. La Fig 2.5-a montre la géométrie de pair d'atomes (1421) indiquant que les atomes i et j ont quatre voisins communs liés par deux liaisons. La Fig 2.5-b (2.4-b) montre la paire d'atomes (1422) qui se trouve dans la structure hexagonal compact (*hcp*) en

même quantité égale à celle de (1421) et les deux dernières figures (c) et (d) représentent les paires (1441) et (1661) respectivement qui se trouvent dans la structure cubique centré (*cc*). Avec cette méthode, il est possible de caractériser l'ordre local et d'identifier les différentes

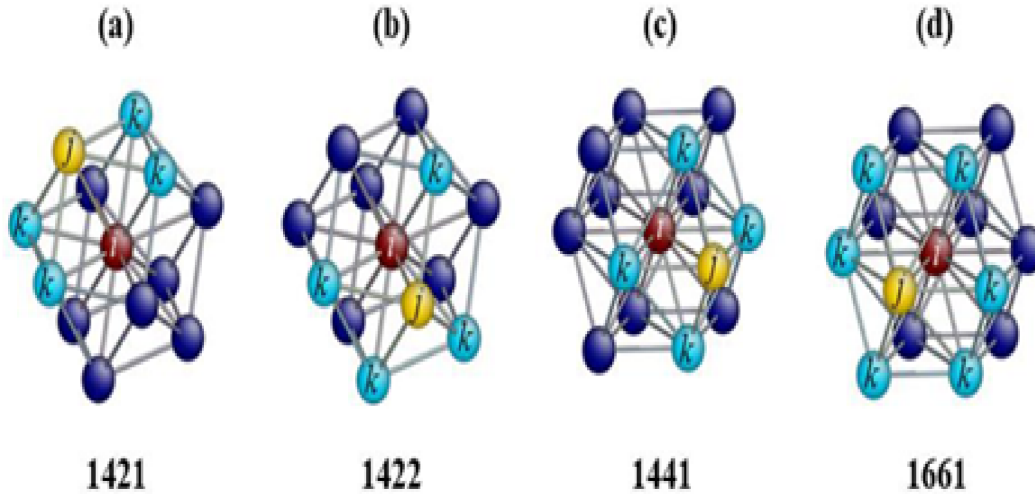


FIGURE 2.5 – Illustration de la classification des paires d'atomes en fonction de leur environnement local, les atomes i et j sont les paires d'atomes, et k les plus proches voisins sont représentés en bleu clair [100]

structures de base connues comme la structure cubique à faces centrées (*cfc*), cubique centré (*cc*), hexagonal compact (*hcp*), ou plus complexes tel que l'ordre icosaédrique. Dans la figure 2.5, la structure (*cfc*) est caractérisée par quatre paires (1421), la structure (*hcp*) est caractérisée par les mêmes paires et aussi par les quatre paires (1422) et la structure cubique centré (*cc*) se compose des paires d'atomes (1441) et (1661).

2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les éléments nécessaire à la compréhension de la méthode de simulation (dynamique moléculaire). Dans un premier temps, nous avons exposé les principaux fondamentaux théoriques utiles à notre étude : principe de base de la méthode, algorithme d'intégration des équations de mouvement, ainsi que les ensembles thermodynamiques. Dans un deuxième temps nous avons développé les formalismes des potentiels interatomiques utilisés dans ce travail. Les méthodes d'analyse pour exploité les résultats ont été aussi présentées. La combinaison entre les méthodes d'analyse et la méthode de DM peuvent conduire à modéliser les propriétés morphologique et structurale des couches minces de Cu qui seront présentés dans les chapitres suivants.

CHAPITRE 3

CHAPITRE 3 : ETUDES DES PROPRIÉTÉS MORPHOLOGIQUES ET STRUCTURALES DES COUCHES MINCES DU CU SUR Si(001)

3.1 Introduction

Les films métalliques présentent des propriétés mécaniques intéressantes, telles qu'une dureté et une résistance à l'usure, une friction réduite et une meilleure résistance à l'oxydation [101, 102, 103]. Le Cu en tant que métal de transition occupe une place remarquable en raison de ses propriétés électrique, mécanique, thermique etc... Il joue un rôle primordial dans la fabrication de nombreux dispositifs modernes, i.e. les circuits intégrés, les boîtiers électroniques et d'autres composants microélectroniques. En particulier, la réaction d'interface entre les couches minces du Cu et un substrat en Si présente un intérêt énorme à la réalisation des contacts ohmiques, les détecteurs optiques, les cellules solaires ainsi que les capteurs chimiques [104]. En effet, les propriétés des couches minces, qu'elles soient de type optique, mécanique, électrique etc... sont fortement tributaire de leur microstructure. Les recherches scientifiques et industrielles se concentrent sur le contrôle et la modulation complète des propriétés microstructurales des couches minces (densité, défaut, taille des grains, rugosité, orientation cristalline, etc.). Il est important de noter que ces caractéristiques sont déterminées par les mécanismes élémentaires prenant en place en volume et en surface lors de la croissance. Le contrôle de la morphologie et la microstructure des films nécessite une compréhension fine et détaillée des processus d'élaboration en relation avec les paramètres de croissance, notamment (type du substrat, énergie et angle de dépôt, température du substrat, taux de dépôt etc...). Plusieurs travaux ont été faits sur la croissance du Cu sur Si. Vaz et al.[105] ont étudié les propriétés morphologiques et structurales du film de Cu sur un substrat de Si(001). Echigoya et al.[22] ont étudié la formation de la phase amorphe à l'interface Cu/Si(001) par un microscope électronique à transmission. De plus, les mécanismes de croissance des couches minces ne sont pas faciles à comprendre uniquement à partir des méthodes expérimentales puisqu'elles sont limitées à des cas spécifiques. En parallèle, la simulation par la méthode de DM présente un outil très puissant pour étudier le processus de formation des couches minces ainsi que leurs propriétés physiques. Dans les littératures, plusieurs études ont été réalisées par la méthode de DM pour comprendre et contrôler la formation des couches minces en fonction des paramètres de dépôt [26, 106, 107, 108]. Pour les études de la croissance du Cu sur Si, on trouve l'influence du dépôt des clusters, la température et orientation du substrat sur les propriétés de surface et structure des couches minces du Cu [87, 109, 110, 111]. Par contre, l'effet de l'énergie d'incidence sur les propriétés des films de Cu n'a pas été pris en considération.

Dans ce chapitre, nous allons étudier la croissance des atomes de Cu sur un substrat du Si(001) afin de montrer l'impact de l'énergie d'incidence et la température du substrat sur le processus de formation du film en utilisant la méthode de DM. Dans cette étude, nous discuterons en détail, l'effet de ces paramètres sur la morphologie, la rugosité de surface et la structure du film mince de Cu formé. Le chapitre contient deux parties. Dans la première, nous allons présenter la méthodologie de la modélisation de notre système (préparation du substrat, l'intégration du potentiel d'interaction et les paramètres de dépôt des atomes de Cu). Dans la deuxième partie, nous allons discuter les résultats obtenus à l'aide de la simulation numérique.

3.2 Modélisation de la déposition du Cu sur Si(001)

3.2.1 Préparation du substrat Si(001)

La croissance épitaxiale est toujours effectuée à partir d'une surface, ce qui permet de donner plus d'information sur la diffusion des atomes, la formation des clusters (nucléation), ainsi que l'apparition des lacunes. Le choix du substrat doit donc être un paramètre intéressant dans le processus de croissance.

Dans ce travail, nous avons utilisé un substrat en Si orienté selon le plan (001) pour réaliser la croissance des couches minces du Cu. Le Si est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de numéro atomique $Z = 14$ et de masse 28.0855 g/mol . Le Si cristallise en phase cubique diamant. Dans la Fig 3.1, nous illustrons la maille primitive du Cristal Si et son projection dans le plan (001). Le choix du plan (001) est lié à son large utilisation dans la fabrication des circuits intégrés.

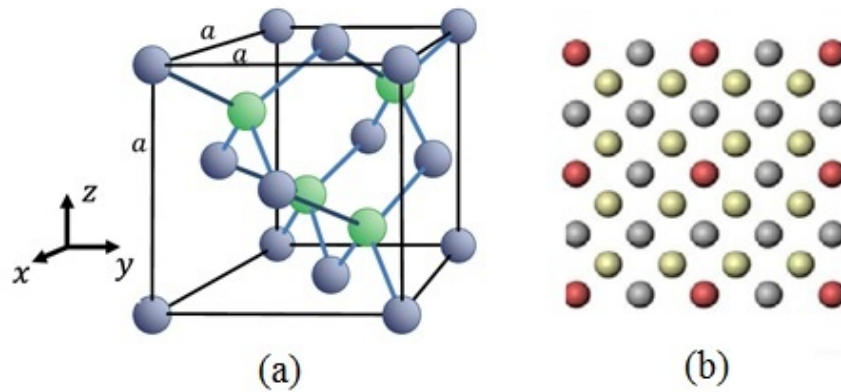


FIGURE 3.1 – Cristal Si en structure cubique diamant : (a) la maille primitive, (b) représente la surface du Si dans le plan (001).

Dans notre modélisation, les atomes du Si sont confinés dans une boîte 3D avec une taille de $76.02 \text{ \AA} \times 76.02 \text{ \AA} \times 32.58 \text{ \AA}$ suivant les axes X , Y et Z respectivement. Le modèle du substrat Si(001) est montré sur la Fig 3.2. Le substrat est subdivisé en trois régions : région fixe, région de thermostat et région libre. La région fixe est située au bas du substrat et comporte 5 couches atomiques. Dans cette région, les atomes sont fixés à leurs sites du réseau cristallin pour empêcher le mouvement du substrat à cause du transfert d'énergie des atomes lors de la déposition. La deuxième région comporte 12 couches atomiques (existés au milieu du substrat) destinées à contrôler la température du substrat et adsorber l'énergie cinétique des atomes déposés. Afin de contrôler la température, nous avons utilisé le thermostat de rééchelonnement de vitesse (velocity rescaling thermostat) incorporé dans le code LAMMPS par défaut. La dernière région est appelée région libre qui se constitue de 3 couches atomiques qui sont en haut du substrat. Cette région est décrite par l'équation du mouvement de Newton et sur laquelle les atomes sont déposés. L'algorithme de *Verlet*-vitesse a été utilisé pour faire évoluer les positions des atomes avec un pas du temps $\Delta t = 1 \text{ fs}$. Dans cette modélisation, les conditions aux limites périodiques sont appliquées sur les deux directions X et Y , alors que suivant la direction Z on le laisse libre.

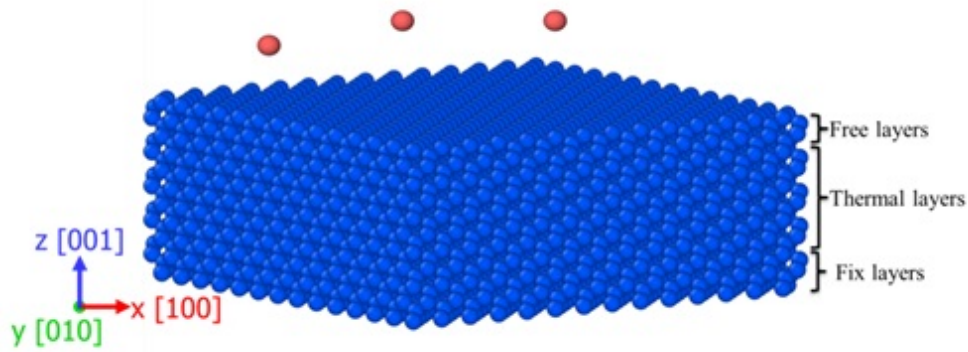


FIGURE 3.2 – Le modèle du substrat Si(001) en bleu et les atomes du Cu déposés en rouge

3.2.2 Paramètres de dépôt et potentiel d'interaction

Après avoir préparé le substrat, le choix du potentiel d'interaction entre les atomes constituant le système est crucial pour prédire avec fiabilité les propriétés des matériaux. Dans ce travail, nous avons utilisé le potentiel d'*EAM*, *Tersoff* et *extended Tersoff* pour décrire les interactions entre les atomes du Cu-Cu, Si-Si et Cu-Si respectivement, comme nous l'avons présenté dans le chapitre 2. Aussi, les paramètres de dépôt constituent des facteurs pertinents dans le contrôle des mécanismes qui se produisent lors de la croissance et qui vont, par la suite, influencer la qualité des couches mince formées. Dans cette étude, nous avons simulé la déposition des atomes du Cu par différentes énergies d'incidence et différentes températures du substrat pour contrôler les propriétés morphologiques et structurales de la couche mince du Cu en utilisant un ensemble NVE. Les valeurs utilisées dans cette simulation sont 0.1 eV, 5 eV, 7 eV, et 10 eV pour les énergies d'incidence et 300 K, 500 K, 700 K, et 900 K pour les températures du substrat.

3.2.3 Déposition de Cu sur le Si(001)

Dans cette partie, nous allons décrire le comportement de la croissance du Cu sur le substrat sous l'effet de l'énergie d'incidence et de la température du substrat. Dans cette étude, la morphologie, la rugosité de surface et la structure cristalline du film en Cu seront discutées en détail.

Pendant chaque simulation, 6000 atomes de Cu ont été déposés à une distance de 45 Å au-dessus du substrat avec un taux de dépôt de 5 at/ps, ce qui signifie que le temps nécessaire pour déposer ce nombre d'atomes est de l'ordre de 1.2 ns. La Fig 3.3 illustre la déposition

des atomes de Cu à une température de 300 K et une énergie d'incidence de 0.1 eV dans des instants de dépôt différents.

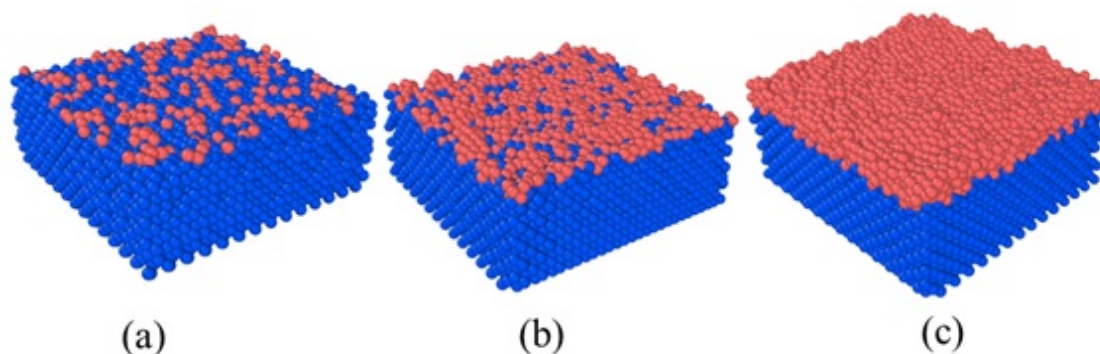


FIGURE 3.3 – Distribution des atomes du Cu sur le substrat Si à une température 300 K et une énergie d'incidence 0.1eV dans le temps : (a) 50 ps, (b) 100 ps, (c) 200 ps

Après un temps de dépôt de 50 ps, les atomes du Cu arrivant sur le substrat montrent la formation des petits clusters (voir Fig 3.3-a). Au cours du temps, le nombre des atomes déposés augmente et les clusters commencent à se grandir sur la surface, ce qui recouvre la totalité du substrat comme montre la Fig 3.3-b. Cela signifie que les couches atomiques du Cu croissent suivant un mode de type 3D. Avec l'évolution de temps, les clusters s'attachent les uns aux autres par le phénomène de coalescence pour former un film continu (voir Fig 3.3-c).

Dans les sections suivante, nous allons voir comment les paramètres de dépôt (l'énergie d'incidence et la température du substrat) affectent les propriétés morphologiques et structurales des couches minces du Cu.

3.3 Effet de l'énergie d'incidence et de la température du substrat

3.3.1 Morphologies et rugosité de surface du film déposé

Pour étudier l'effet de l'énergie d'incidence, nous avons simulé la déposition des atomes du Cu sur le substrat Si(001) avec différentes énergies d'incidence (0.1 eV, 5 eV, 7 eV, et 10 eV). Après avoir déposé 6000 atomes du Cu avec une énergie donnée, nous présentons dans la Fig 3.4 les morphologies du film mince obtenue.

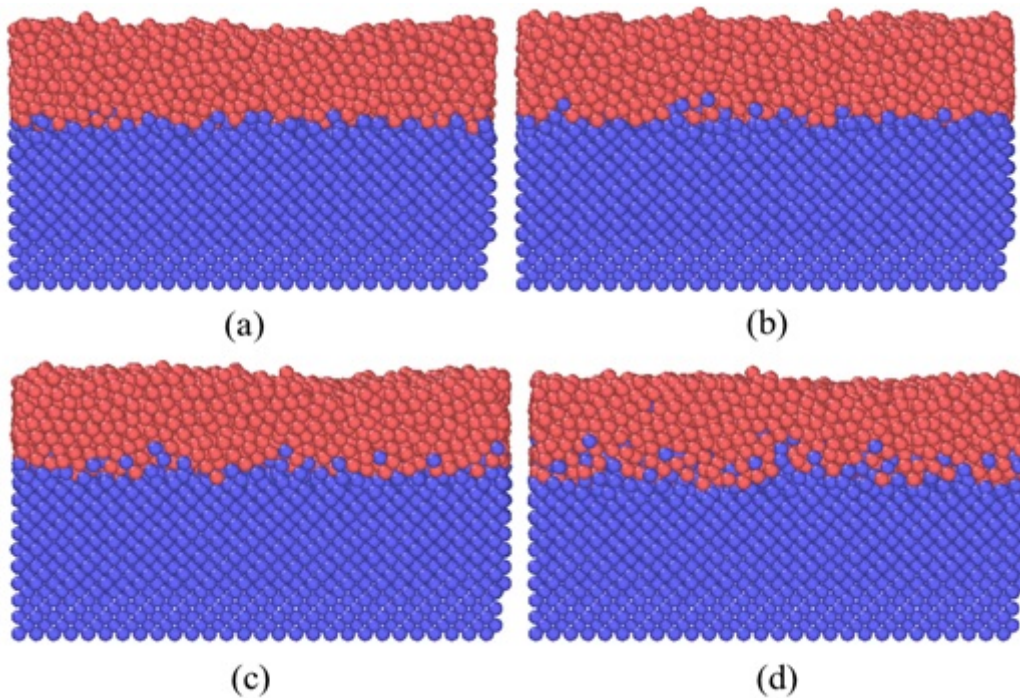


FIGURE 3.4 – Morphologies du film mince du Cu sur Si(001) à une température 300 K : (a) 0.1 eV ; (b) 5 eV ; (c) 7 eV ; (d) 10 eV

Ces résultats montrent que les énergies d'incidence utilisées affecte les processus de croissance des atomes du Cu sur le substrat Si. D'après la Fig 3.4, on peut observer l'apparition du phénomène de l'inter-diffusion entre les atomes de Cu et du Si à l'interface Cu/Si. Les atomes de Cu diffusent dans les couches atomiques du substrat, ainsi que les atomes du Si sont trouvés dans les premières couches du film. De plus, lorsque l'énergie d'incidence est égale à 0.1 eV (Fig 3.4-a), on voit que la pénétration des atomes de Cu ne dépasse pas approximativement les deux premières couches supérieures du substrat. Par contre, lorsque l'énergie d'incidence est supérieure à 0.1 eV, nous avons trouvé que le nombre des atomes de Cu pénétrée dans le substrat augmente avec l'énergie d'incidence. Les Figs 3.4 (b-d) montrent que la phase d'inter-diffusion entre le film et le substrat devient plus prononcée par l'augmentation de l'énergie d'incidence. Dans le même contexte, Lee et al.[112] ont utilisé la méthode DM pour étudier la déposition des clusters du Cu sur un substrat en Cu avec une énergie de 5 eV. Ils ont trouvé que la phase d'inter-diffusion devient plus claire avec l'augmentation de l'énergie d'incidence.

De plus, la morphologie de la surface du film a été également étudiée sous l'effet de l'énergie d'incidence. Pour illustrer cet effet, nous avons présenté dans la Fig 3.5 les résultats des surfaces du film pour différentes valeurs de l'énergie. Les résultats montrent la présence

des vides dans la surface du film lorsque l'énergie d'incidence est égale à 0.1 eV (voir Fig 3.5-a). Cela signifie que les couches atomiques de la surface du film ne sont pas complètement remplies. Dû à la faible énergie d'incidence, les atomes déposés se condensent sur les couches supérieures et ne peuvent pas diffuser pour remplir les couches inférieures, cela rend la surface plus rugueuse. Par contre, lorsque l'énergie est augmentée à 5 eV, on peut observer que l'épaisseur de la surface est diminuée, cela montre que les atomes du Cu sont diffusés sur la surface en remplissant les couches atomiques inférieures (voir Fig 3.5 (b-c)). De plus, quand l'énergie d'incidence est égale à 10 eV (voir Fig 3.5-d), la surface du film devient plus lisse par rapport aux autres surfaces. Cette observation est interprétée par l'augmentation de la mobilité des atomes du Cu. Dans ce cas, les adatoms peuvent diffuser facilement pour remplir les couches atomiques du film et par conséquent favorise la formation d'une surface plus lisse. Dans la littérature, Qiang's et al. [113] ont également rapporté que l'élévation de l'énergie d'incidence peut produire une surface plus lisse.

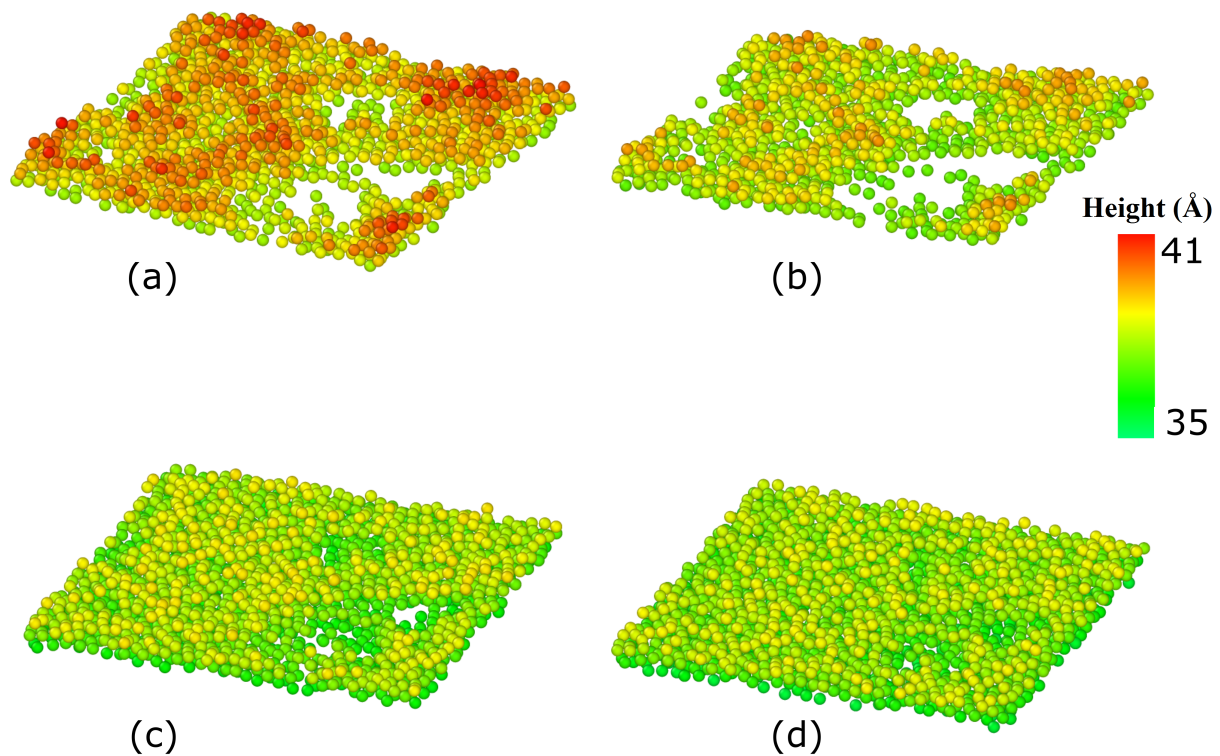


FIGURE 3.5 – Les morphologies de surface du film sous une température de 300 K : (a) 0.1 eV ; (b) 5 eV ; (c) 7 eV ; (d) 10 eV.

Pour clarifier qualitativement l'effet de l'énergie d'incidence sur la rugosité de la surface, nous avons utilisé la rugosité quadratique moyenne (root-mean-square roughness :RMS) définie par l'équation 3.1. La rugosité de la surface présente un facteur important qui peut

affecter les propriétés physiques et chimiques des couches minces. Timoshevskii et al. [114] ont étudié l'effet de la rugosité de surface sur la conductivité électrique des couches minces du Cu en utilisant la méthode *ab initio*. Leurs résultats révèlent que la conductivité diminue avec l'augmentation de la rugosité de surface. Dans la Fig 3.6, la rugosité de surface est présentée pour chaque valeur de l'énergie d'incidence. Le résultat montre que la rugosité de surface diminue avec l'énergie d'incidence. Quand l'énergie augmente de 0.1 eV à 10 eV, la valeur de la rugosité diminue de 1.3 Å à 0.63 Å respectivement. D'après ces résultats, l'augmentation de l'énergie d'incidence peut diminuer la rugosité de la surface du film.

$$R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - \bar{Z})^2}{N}} \quad (3.1)$$

où Z_i représente la hauteur des atomes déposés sur la surface du film, $\bar{Z}$ est la hauteur moyenne de tous les atomes déposés et N est le nombre total des atomes déposés.

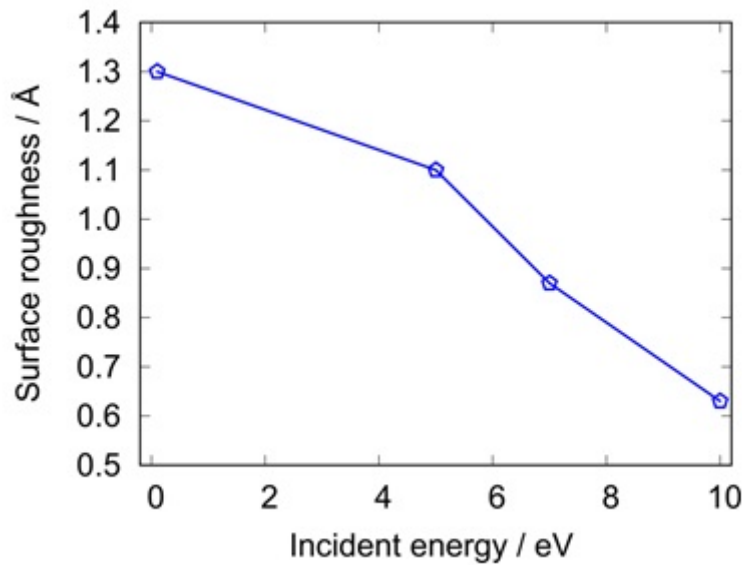


FIGURE 3.6 – La rugosité de surface en fonction de l'énergie d'incidence.

3.3.2 Interface entre le film de Cu et du substrat Si

Dans cette partie, nous allons étudier l'effet de la température du substrat sur l'interdiffusion entre les couches atomiques du Cu et le substrat Si (001) à l'interface. Les propriétés physique et chimique de l'interface du système Cu/Si présentent un factor intéressant dans la fabrication de nombreuses applications. Plusieurs travaux expérimentaux ont été fait pour

étudier l'interface du système Cu/Si [22, 105].

Afin d'analyser l'inter-diffusion à l'interface du Cu/Si, nous avons tracé dans la Fig 3.7, la distribution des atomes du Si (courbe bleu) et de Cu (courbe rouge) le long de la direction de croissance (axe Z) pour différentes températures du substrat (300 K-900 K). Dans cette figure, l'interface entre les couches atomiques de Cu et du substrat est présentée par (la ligne pointillée en noire). A partir de ces figures, les cinq premières lignes représentent les couches atomiques de la région fixe du substrat, tandis que les autres lignes sont déviées de leur site à cause du mouvement des atomes dans la région de thermostat et la région libre. Les résultats montrent que l'augmentation de la température du substrat permet d'augmenter l'épaisseur de l'inter-diffusion entre les atomes de Cu et du Si à l'interface. On peut observer au niveau de l'interface que les atomes du Cu diffusent vers les couches atomiques du substrat ainsi que les atomes de Si se trouvent dans les couches atomiques du film (Fig 3.7 (a-b)), cela provoque une formation d'une phase de structure amorphe comme indique la (Fig 3.4-d). La formation de cette phase est relié au désaccord paramétrique de maille entre le Cu et le Si, ce qui permet aux atomes de Cu de diffuser et distribuer sur les sites interstitiels du substrat pour former la composante CuSix. La formation de cette composante a été observée expérimentalement à l'interface du système Cu/Si [115]. De plus, les résultats révèlent que l'épaisseur de la zone d'inter-diffusion augmente de 4 Å pour la température de 300 K à 9 Å pour la température de 900 K (voir Fig 3.7-d). Cela signifie que l'élévation de la température du substrat augmente la diffusion des atomes à l'interface. Il est connu que le coefficient de diffusion des atomes dans les solide est définie par :

$$D = D_0 \exp^{-E_d/K_B T} \quad (3.2)$$

où D_0 est un facteur constant de la diffusion, E_d est l'énergie d'activation, T et K_B représentent la température et la constante de Boltzmann respectivement.

A partir de cette équation, on peut expliquer la diffusion des atomes à l'interface. Lorsque la température du substrat augmente, les atomes reçoivent une énergie thermique supplémentaire qui augmente leurs mobilités sur la surface du substrat.

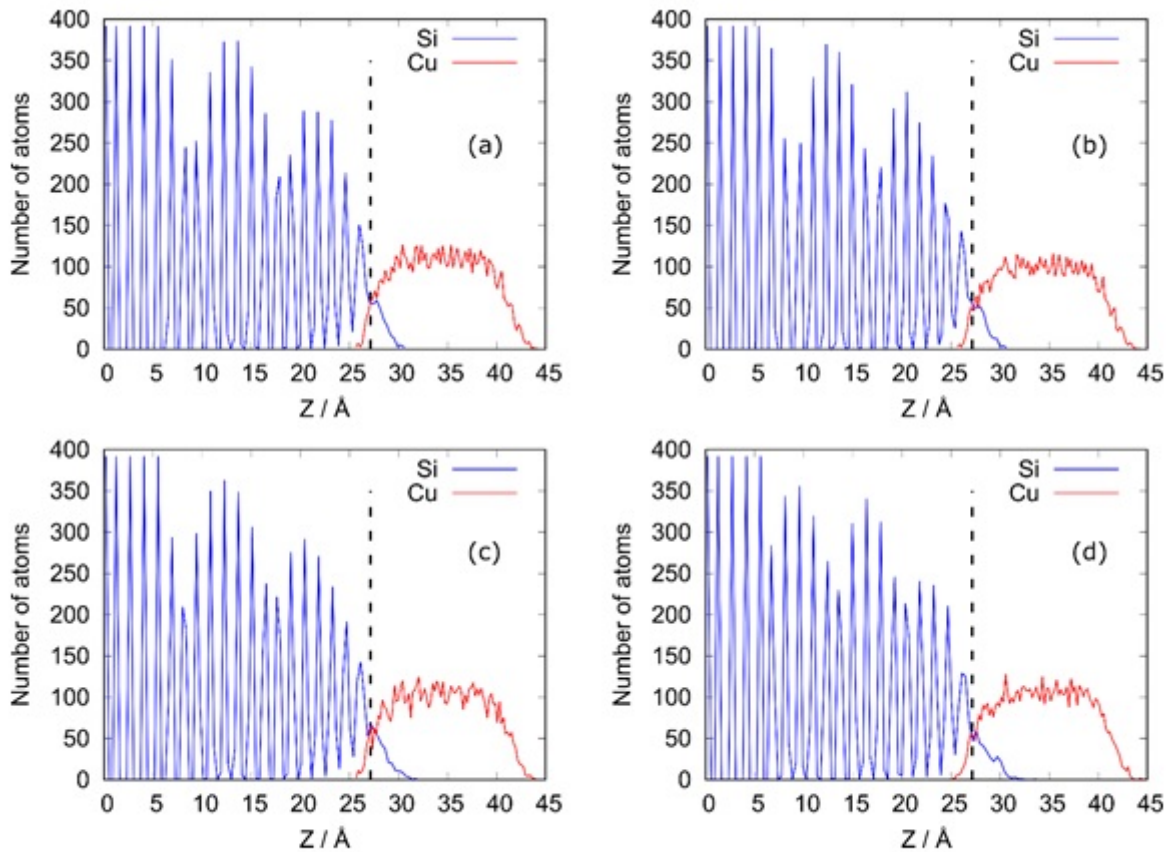


FIGURE 3.7 – La distribution des atomes du Cu et du substrat Si le long de l'axe Z de croissance à une énergie 0.1 eV : (a) 300 K ; (b) 500 K ; (c) 700 K ; (d) 900 K

Il faut noter que la température du substrat est un paramètre important qui peut également influencer sur les propriétés morphologique des couches minces. Pour cette raison, nous avons étudié la rugosité de la surface du film dans la gamme de température (300 K-900 K) en utilisant l'Eq 3.1. D'après la Fig 3.8 on peut observer que la surface du film est rugueuse lorsque la température du substrat est de 300 K. Par contre, lorsque la température augmente à 900 K, la surface du film devient plus lisse. Cela implique que la rugosité de la surface du film diminue avec l'augmentation de la température du substrat. La Fig 3.8, indique également que la valeur du RMS diminue de 1.3 à 0.6 lorsque la température du substrat augmente de 300 K à 900 K. Ce résultat peut s'expliquer par la haute mobilité et diffusivité des atomes déposés sur la surface du substrat. Ceci est causé par l'augmentation de la température, ce qui permet de donner aux atomes une énergie supplémentaire pour se déplacer et d'occuper les sites vacants dans le film et par conséquent de diminuer la rugosité de surface. Ce résultat est cohérent avec l'étude de Smith et al.[106, 116] qui ont montré que l'augmentation de l'énergie des atomes déposés et la température du substrat permet de

diminuer la rugosité de surface.

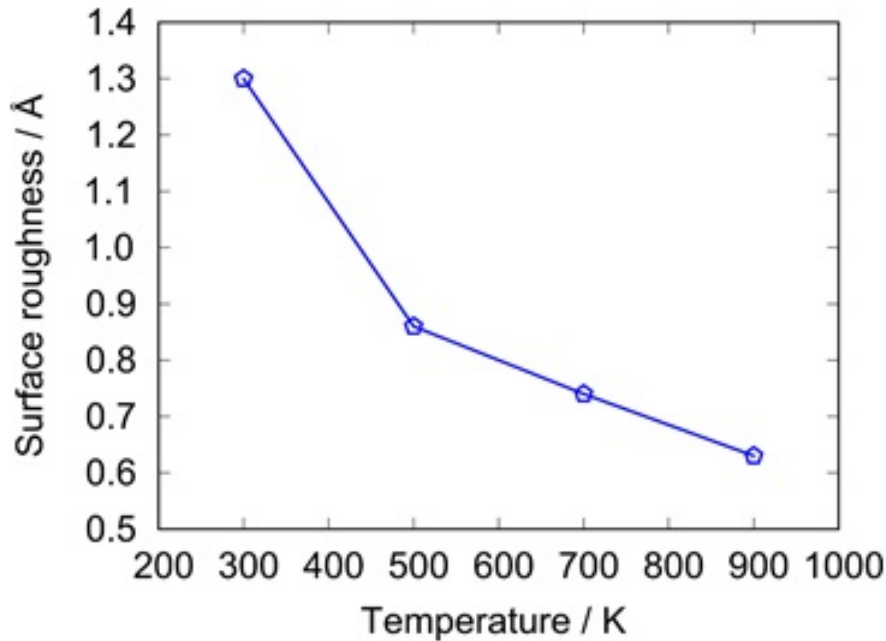


FIGURE 3.8 – La rugosité de la surface du film en fonction de la température du substrat.

3.3.3 Structure de la couche mince de Cu déposé

La structure cristalline des couches minces présente l'une des propriétés les plus importantes dans la performance de plusieurs applications technologiques. Donc, la compréhension des mécanismes de formation des couches minces est cruciale lors des processus de croissance. Afin d'avoir une meilleure qualité des couches minces nous avons besoin de contrôler leurs processus de croissance par les paramètres de dépôt (l'énergie d'incidence, température du substrat, flux de dépôt etc...). Dans cette partie, nous allons voir comment l'énergie d'incidence affecte la structure cristalline des couches minces du Cu en utilisant la fonction de distribution radiale $g(r)$. Cette fonction pourrait fournir une observation intéressante sur le changement de la structure cristalline du film. La Fig 3.9 montre l'évolution de $g(r)$ du film en fonction de la distance r sous l'effet de différente énergie d'incidence. D'après la figure, Les pics discrets représentent les premiers, deuxièmes et n^{imes} proches voisins de l'atome. Ces pics correspondent à la structure cristalline de Cu à l'état massif (cubique à faces centrées), tandis que les autres pics correspondent à la structure de couche mince de Cu obtenue pour différentes énergies d'incidence. Dans cette figure, nous avons comparé la variation de $g(r)$ d'un cristal du Cu avec celle des couches minces simulées. A partir de la figure, nous obser-

vons que les pics du film pour l'énergie d'incidence 0.1 eV sont discrets et approximativement similaire que celle du Cu à l'état massif. Cela indique que la structure du film à cette énergie est cristalline. Cependant, quand on augmente l'énergie d'incidence, nous remarquerons que les pics s'élargissent de plus en plus. En particulier, lorsque l'énergie d'incidence dépasse 5 eV, nous observons une atténuation des pics de deuxième, troisième et quatrième proche voisins. Dans ce cas nous pouvons conclure que la structure du film est devenue désordonnée correspondant à un état amorphe. Ce résultat montre que l'énergie d'incidence affecte clairement la structure du film. Cet effet peut s'expliquer par l'augmentation de l'épaisseur d'inter-diffusion entre les atomes de Cu et du substrat à l'interface Cu/Si avec l'énergie d'incidence. Cela implique que les couches atomiques de Cu formées sont mélangées avec celles du substrat, ce qui produit une structure amorphe.

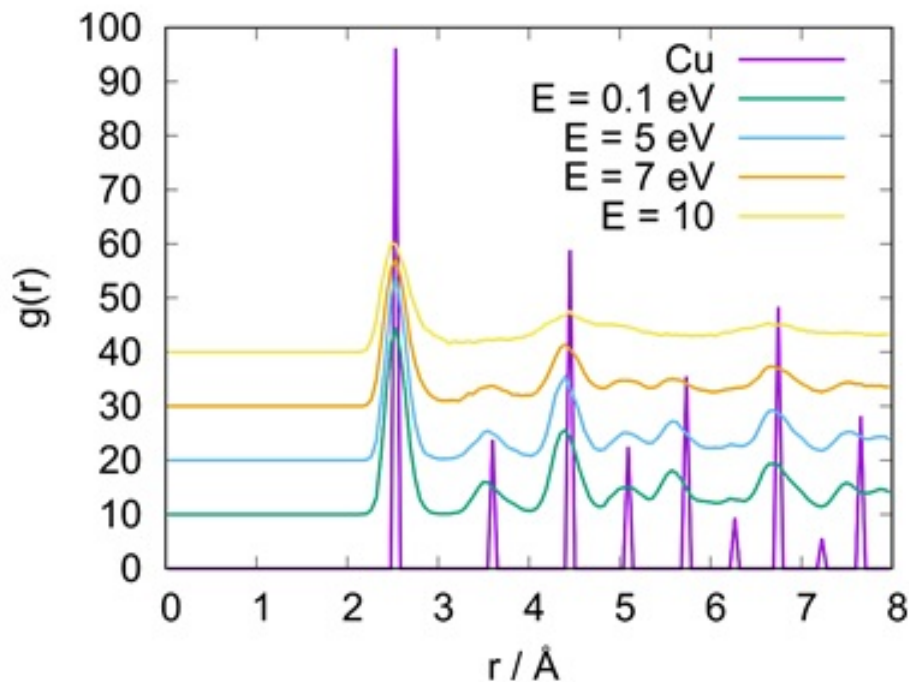


FIGURE 3.9 – La fonction de distribution radiale du film pour différente énergie d'incidence.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la croissance des couches mince du Cu sur un substrat de Si (001) en utilisant la méthode de DM. Dans ce travail, Nous sommes concentrés sur l'influence de l'énergie d'incidence et de la température du substrat sur les propriétés morphologiques et structurales des couches minces du Cu. Dans un premier temps, nous

avons décrit en détail, la méthodologie de la croissance des atomes du Cu, commençant par la préparation du substrat Si(001) (la taille, distance Cu-substrat, température du substrat) ainsi que les paramètres de dépôt (taux de dépôt, énergie d'incidence, température). Avant de commencer la déposition des atomes du Cu, nous avons intégré le paramètre le plus important dans cette simulation c'est le potentiel d'EAM et Tersoff pour décrire les interactions entre les atomes du Cu et Si. Dans un second temps, nous avons commencé la simulation en déposant les atomes du Cu sur le substrat Si (001) pour les différentes valeurs d'énergie d'incidence et de température du substrat. Les résultats obtenus montrent que la croissance du film du Cu est étroitement influencée par les deux paramètres à savoir, l'énergie d'incidence et la température du substrat. Dès lors, nous avons identifié l'apparence d'une phase amorphe à l'interface entre le film et le substrat. L'épaisseur de cette phase augmente avec l'énergie d'incidence et la température du substrat. La morphologie de surface du film a été également analysée sous l'effet des deux paramètres. Les résultats confirment que la rugosité du film diminue avec l'augmentation de l'énergie d'incidence et la température du substrat. De plus, la structure du film se transforme de l'état cristallin pour les faibles énergies d'incidence à un état amorphe pour les hautes énergies d'incidence.

CHAPITRE 4

CHAPITRE 4 : CROISSANCE DES COUCHES MINCES DE CU SOUS DES ANGLES OBLIQUES

4.1 Introduction

Après l'étude de la croissance des atomes du Cu avec une incidence normale à la surface du substrat lors du chapitre précédent, nous allons focaliser notre étude sur la croissance des couches minces du Cu sous des angles (obliques). La croissance des films minces par cette technique (*Oblique Angle Deposition* ; OAD ou *Glancing Angle Deposition* ; GLAD) [117, 118], présente des propriétés structurales, mécaniques et optiques intéressantes qui pourraient être utilisées dans diverses applications notamment, dans les capteurs, les filtres optiques, les revêtements antireflets et le stockage de données magnétiques. OAD est une technique qui appartient à la catégorie de dépôt physique en phase vapeur qui explore les effets d'ombrage atomique (*atomic shadowing effect*) pour élaborer des couches minces avec des nanostructures intéressantes. La technique OAD présente des procédés de croissance différentes de ceux de nombreuses autres méthodes, par exemple (l'épitanie par faisceau moléculaire MBE) dans lequel les atomes du film sont déposés généralement perpendiculaire à la surface du substrat. Par contre, dans la technique OAD, la déposition est contrôlée de façon à ce que le flux des atomes est déposé sous des angles (obliques) par rapport à la normale du substrat. Lorsque les atomes de vapeur se déposent sous des angles plus larges, ils se condensent pour former des régions ombragées sur la surface du substrat. Ces régions ne reçoivent pas les atomes subséquents lors de la croissance. Au fur et à mesure que l'épaisseur du film évolue, la majorité du flux d'atomes se tombe sur le nucleus (un flux minimal ou nul se tomber sur l'ombre des nucleus) et par conséquent le film se forme avec une structure colonnaire inclinée vers le flux des atomes déposés. La Fig 4.1 montre la formation du film par la technique de dépôt à un angle oblique [119] .

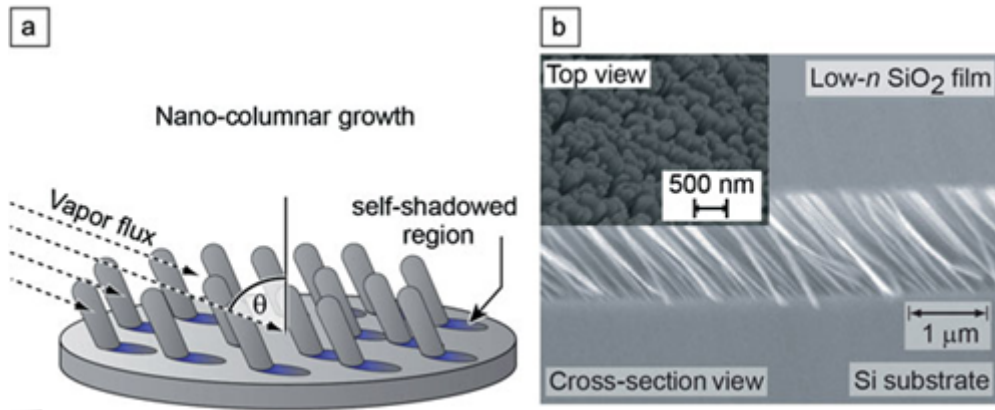


FIGURE 4.1 – (a) Illustration schématique de la croissance par angle oblique, (b) Image obtenue par microscopie électronique à balayage (SEM) du film SiO_2 fabriqué par le dépôt à angle oblique sur un substrat de Si [119].

Dans cette technique, deux angles distincts sont utilisés y compris un angle azimuthal fixe θ (correspond un substrat fixe) et un angle azimuthal aléatoire ϕ (correspond un substrat en rotation). Au cas où le substrat serait maintenu fixe, le film se développe avec une structure colonnaire inclinée (γ) vers le flux des atomes incident comme indique la Fig 4.1-a. La relation entre l'angle de dépôt et l'angle d'inclinaison est donnée par [120].

$$\gamma = \theta - \arcsin(1 - \cos \theta)/2 \quad (4.1)$$

En revanche, lorsque le substrat est tourné autour de la normale de surface, on observe la formation d'un film avec une variété des nanostructures comme montre la Fig 4.2, incluant des structures verticales, nano-colonne, nanosprings, nanoballs etc... Ces nanostructures du film trouvent de nombreuses applications dans plusieurs domaines, tels que dans les dispositifs optiques, la surface à mouillabilité contrôlée et biocompatibilité [121, 122, 123, 124].

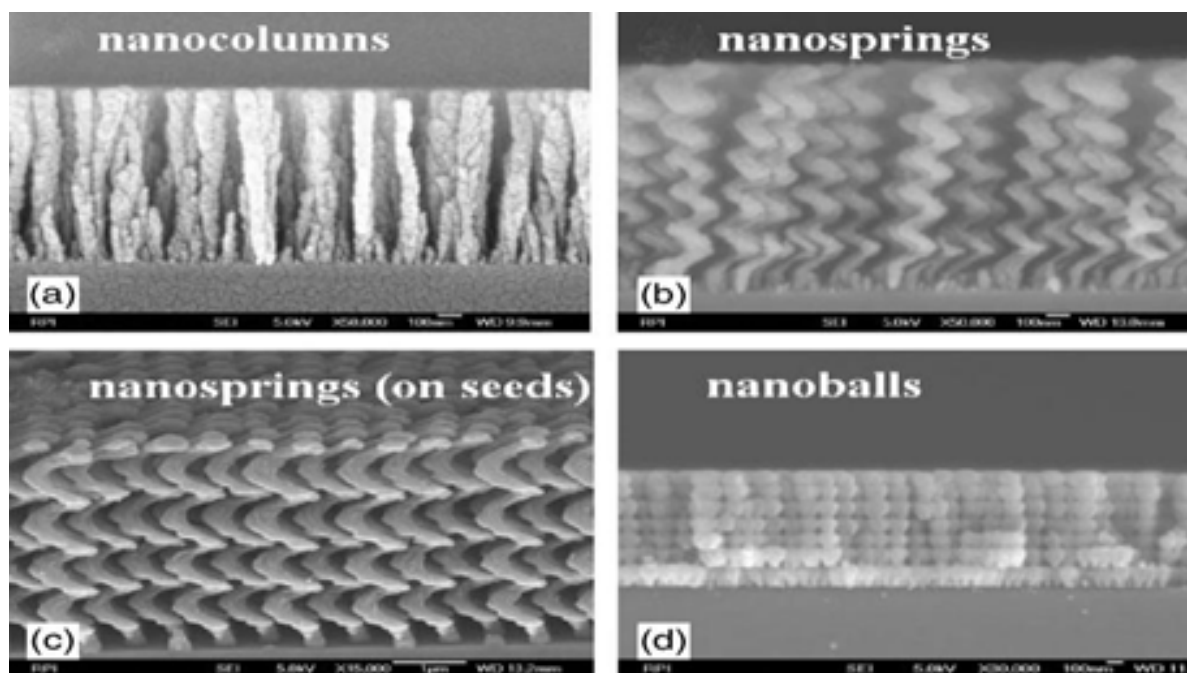


FIGURE 4.2 – Images en coupe du film obtenues par SEM sous différents formes de structure ;(a) nanocolonnes ;(b) nanosprings ;(c) nanosprings on seeds ;(d) nanoballs [124].

En effet, les structures obtenues par OAD peuvent affecter les propriétés microstructures du film (la rugosité de surface, la porosité, la densité etc...) et également les propriétés optiques, électriques et tribologiques [125, 126, 127]. Plusieurs études ont été menées sur la structure du film déposé sous des angles obliques, incluant des couches minces métalliques et semi-conducteurs [128, 129]. Kesapragada et Gall [130] ont étudié la nanostructure du Cu par la méthode de GLAD. Leur résultat montre que les nano-colonnes du Cu s'élargissent de façon anisotrope, ce qui attribue à un changement de la direction de croissance d'une direction verticale à une direction latérale. Dans le travail de Salazar et al.[131], la fabrication de la nanostructure du Cu a été fait par la méthode de GLAD avec un angle d'incidence fixe à 80° . D'autres travaux ont été concentrés sur la formation des nanostructures du Cu sous différents formes, Cu nano-fils, nano-belts, nano-colonne [132, 133, 134]. Donc, il est essentiel de comprendre comment ces structures colonnaires se développent en dépendance avec les conditions de dépôt. Pour cela, une variété des modèles simplifiée [135, 136] a été utilisée avec succès pour modéliser la dépendance entre les propriétés morphologiques et structurales des couches minces obtenues par OAD et les conditions de dépôt. Dans ce contexte, plusieurs études ont été faites sur la croissance des couches minces par la méthode de DM pour montrer la dépendance entre les paramètres de dépôt et les propriétés du film formé. Hubartt et al.[137] ont étudié la croissance du Cu sur le substrat Cu (100) à des angles plus larges. Ils

ont trouvé que l'angle d'incidence affect les propriétés du film, incluant la rugosité de surface, la concentration de défaut, la porosité et la contrainte du film. Liu et al.[138] ont montré que la rugosité de surface augmente avec l'angle d'incidence. En particulier, la croissance du Cu sur le substrat Si a été également étudiée par la DM [86, 87, 139]. Mais, la plupart de ces études ont été faites par la déposition verticale des atomes du Cu sur le substrat de Si. En revanche, la croissance du Cu sous des angles obliques (OAD) n'est pas encore prise en considération.

Dans cette étude, nous proposons de modéliser et simuler les processus de croissance des atomes de Cu sur le substrat Si (001) sous des angles obliques en utilisant la méthode de DM. Nous allons discuter en détail la rugosité de surface, l'interface Cu/Si, la densité, le taux de remplissage des couches et la contrainte intérieure du film sous l'effet de l'angle d'incidence.

Dans ce chapitre, nous allons commencer par une description détaillée de notre modèle de simulation (substrat, paramètres de dépôt). Par la suite, nous présenterons et discuterons les résultats de notre simulation.

4.2 Dépôt des couches minces de Cu sur Si (001) sous des angles obliques

Dans cette partie, nous allons présenter le modèle utilisé pour réaliser la déposition des atomes de Cu sur le substrat Si (001) sous des angles obliques en utilisant la méthode de DM. Nous commençons notre modèle par la préparation du substrat ainsi que les paramètres de dépôt. Dans la Fig 4.3, nous présentons le substrat de Si (001) maintenu fixe avec une taille de $54.3 \text{ \AA} \times 54.3 \text{ \AA} \times 27.15 \text{ \AA}$, constituées de 4000 atomes distribués sur 20 couches atomiques. Comme montre la Fig 4.3, le substrat est divisé en trois régions; la région fixe, la région de thermostat et la région libre comportant 5, 11 et 4 couches atomiques respectivement. Le rôle de chaque région a été déjà expliqué dans le chapitre précédant. Les conditions aux limites périodiques ont été également appliquées le long des directions X et Y , la direction Z était libre. Dans le processus de croissance, les atomes du Cu sont déposés à une distance de $45 \text{ \AA}$ au-dessus du substrat avec des angles d'incidence spécifiés. L'angle d'incidence des atomes est défini par l'équation 4.2, et leurs vitesses initiales sont déterminées par l'équation

4.3 :

$$v_z = -v_0 \cos \alpha; \quad v_x = -v_0 \sin \alpha; \quad v_y = 0 \quad (4.2)$$

$$v_0 = \sqrt{\frac{2E_i}{m}} \quad (4.3)$$

Où v_0 est la vitesse des atomes déposés, E_i est l'énergie d'incidence, m est la masse de l'atome, v_x, v_y et v_z sont les composantes de la vitesse dans l'axe X , Y et Z respectivement. α est l'angle de dépôt.

Dans cette simulation, nous avons utilisé le potentiel de Tersoff et EAM pour décrire les interactions entre les atomes du Cu et Si. Pour chaque simulation, nous avons déposé 5000 atomes du Cu avec des angles d'incidence varie de 0° à 85° , tandis que la température du substrat et le taux de dépôt sont fixé à 300 K et à 3 at/ps respectivement. Afin de bien contrôler la formation du film sous des angles très larges, notre modélisation de croissance correspond à la méthode d'évaporation thermique avec une énergie d'incidence fixe à 0.1 eV. Après la déposition des atomes, le film obtenu subir à une relaxation de 20 ps en utilisant l'ensemble NVT.

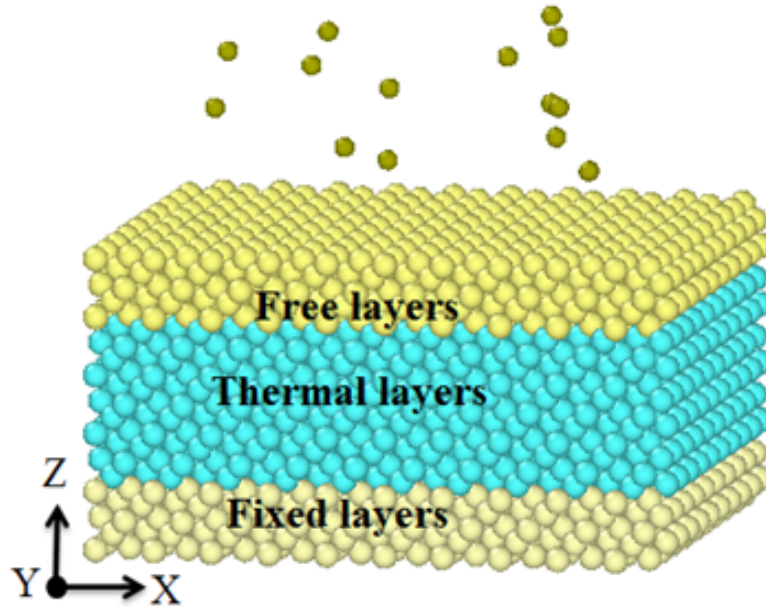


FIGURE 4.3 – Modèle de croissance des atomes du Cu sur le substrat Si (001).

4.3 Effet des angles d'incidence sur les propriétés du film

4.3.1 Morphologie de surface et structure du film

Dans cette partie, nous allons discuter la morphologie et la structure du film obtenu par la croissance des atomes du Cu à des angles oblique.

Tout d'abord, nous expliquons le comportement de croissance des atomes du Cu avec différents angles d'incidence. La Fig 4.4, montre la formation du film après la déposition des atomes du Cu avec des angles d'incidence qui varie de 0° à 85° . À partir de la figure, on peut distinguer deux types de valeurs des angles, les faibles angles d'incidence (0° - 45°) et les hauts angles (60° - 85°). D'après la figure, on observe que le film possède une structure compacte avec une surface approximativement lisse (voir Fig 4.4-(a-c)). Cela implique que dans la gamme de (0° - 45°), les atomes sont déposés proche de la direction normale du substrat. Dans ce cas, les atomes de Cu couvrent la totalité du substrat et le film se développe suivant un mode 2D (couche par couche). Par contre, pour les valeurs de (60° - 85°) (voir Fig 4.4-(a-c)), nous observons la formation d'une structure colonnaire avec une morphologie de surface plus rugueuse. La formation de ces structures peut être expliquée par l'apparition des régions ombragées (shadowing effect) sur le substrat. Ces régions adsorbent les atomes incidents en haut de la colonne, ce qui empêche leurs écoulements vers la surface du substrat. Cela indique que les points de faible hauteur reçoivent moins d'atomes que ceux de plus grande hauteur. Dans le même contexte, d'autres études [140, 141] ont montré que la formation des structures en colonne était fortement affectée par l'effet d'ombrage pendant le dépôt sous des angles obliques.

Sur la Fig 4.5, nous allons présenter les morphologies de surface du film sous l'effet de l'angle d'incidence. D'après la figure, nous observons que lorsque l'angle de déposition est inférieur à 45° , la morphologie de surface est approximativement lisse (voir Fig 4.5-(a-c)). Mais lorsque l'angle d'incidence augmente la morphologie de surface devient plus rugueuse (voir Fig 4.5-(d-f)).

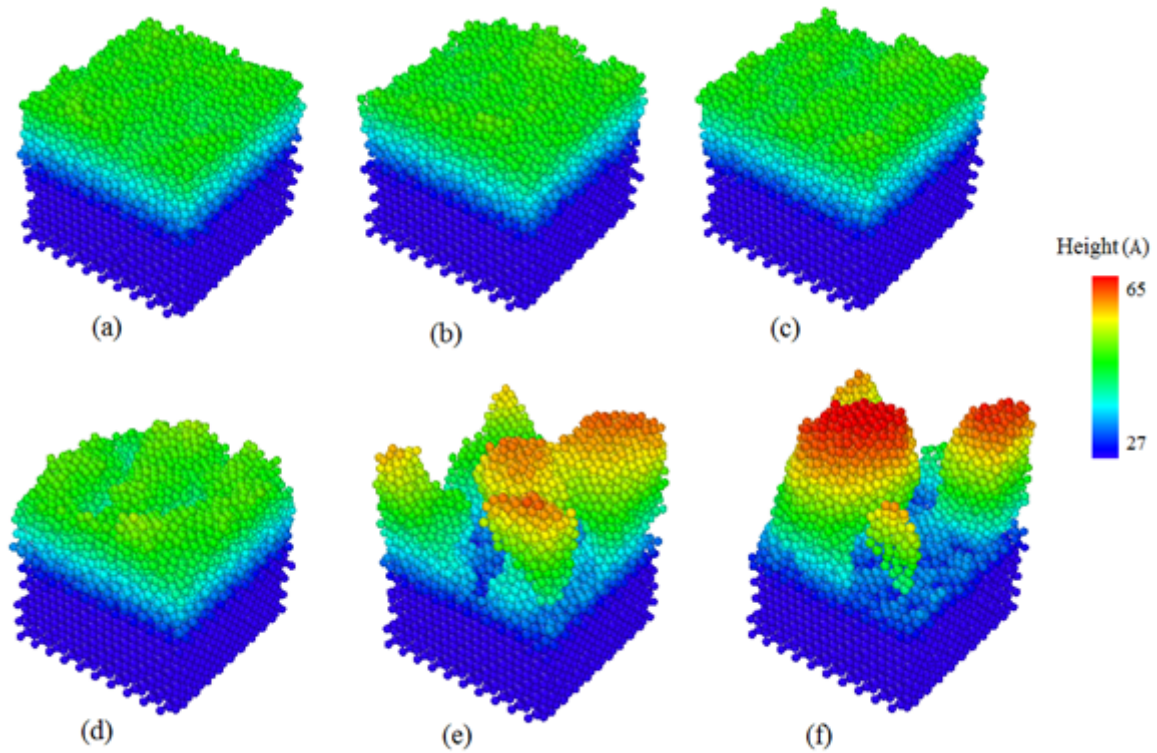


FIGURE 4.4 – Configurations morphologiques du film mince du Cu sur le substrat Si sous différents angles d’incidence. Les atomes sont colorés en fonction de leur hauteur au-dessus du substrat. (a) 0° ; (b) 30° ; (c) 45° ; (d) 60° ; (e) 75° ; (f) 85° .

Afin de montrer qualitativement l’effet de l’angle d’incidence sur la rugosité de surface, nous avons présenté la fonction RMS dans la Fig 4.6. A partir de cette figure, on peut observer que les valeurs de RMS sont approximativement constantes dans la gamme d’angle d’incidence de (0° - 45°). Ce résultat peut être interprété par le mode de croissance de couche par couche qui conduit à la génération d’une structure dense avec une surface lisse. En revanche, lorsque l’angle d’incidence dépasse 60° , particulièrement pour 75° et 85° , la rugosité de surface augmente brutalement. Ce comportement pourrait être attribué au changement de mode de croissance. Pour des angles d’incidence plus larges, les atomes croissent selon un mode de type 3D (îlots), ce qui conduit à la formation d’une structure colonnaire et par conséquent une surface rugueuse.

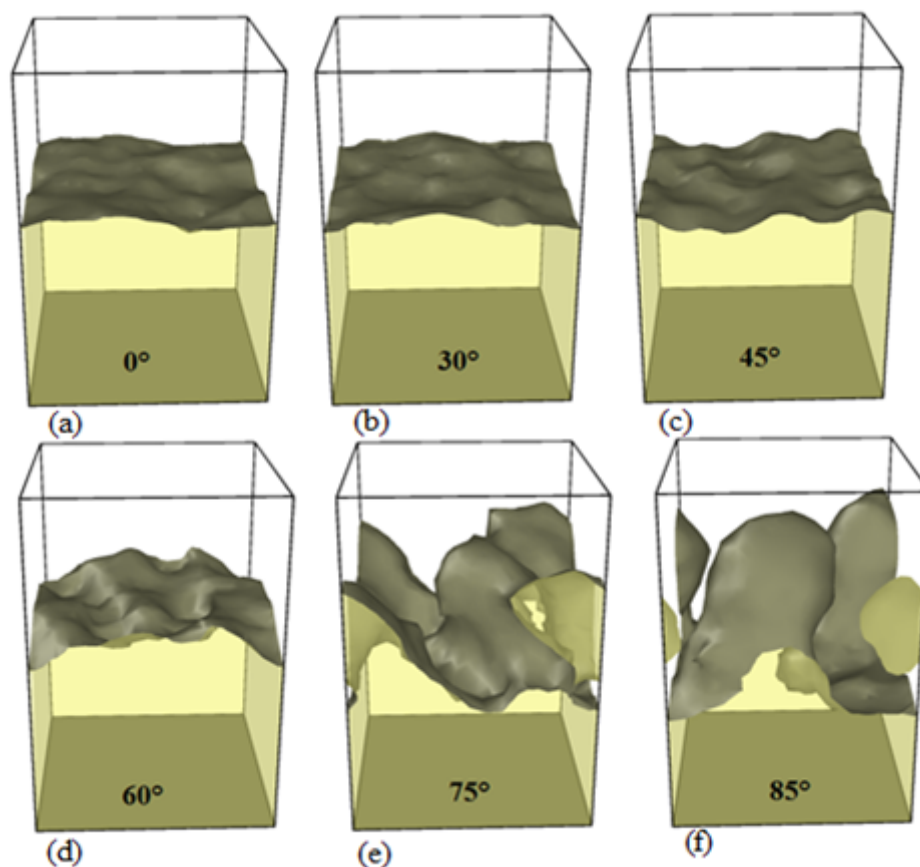


FIGURE 4.5 – Les morphologies de surface du film sous différents angles d'incidence.

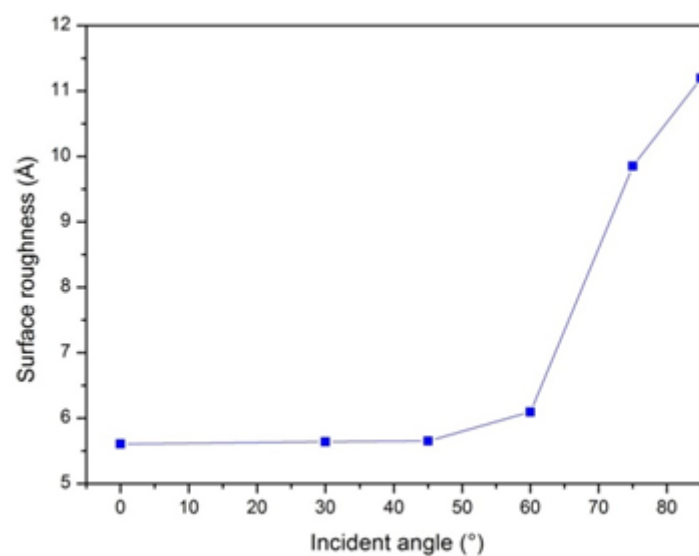


FIGURE 4.6 – La rugosité de surface du film sous l'effet de l'angle d'incidence.

En plus de la morphologie et de la rugosité de surface, la structure cristalline du film de Cu peut également être affectée par les paramètres de dépôt. Afin de la caractériser, nous avons utilisé la RDF pour différents angles d'incidence. D'après la Fig 4.7, nous pouvons

voir l'apparition des pics du deuxième, troisième et quatrième plus proches voisins quand l'angle d'incidence est inférieur à 45° . Ce résultat montre que le film de Cu a une structure cristalline. Par contre, lorsque l'angle d'incidence dépasse 45° , on observe la disparition des pics de plus proche voisin. Ce comportement montre que la structure du film est désordonnée et que les atomes n'ont pas d'ordre à longue portée, ce qui indique que le film de Cu est dans un état amorphe.

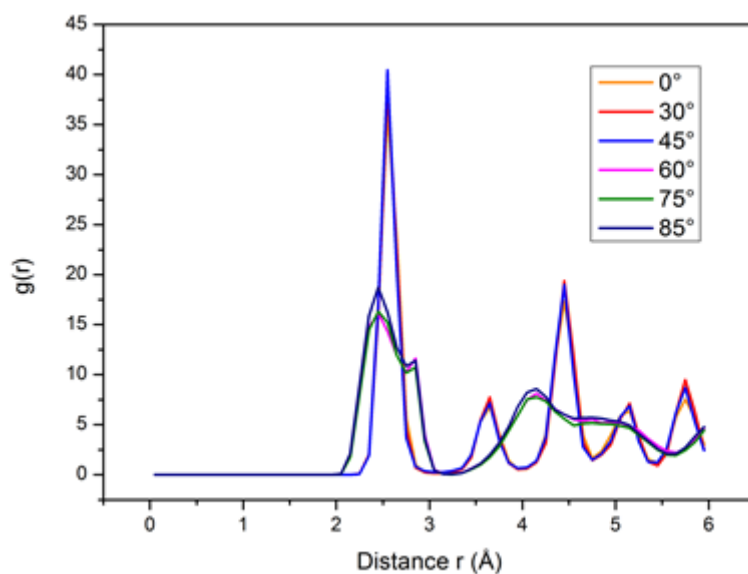


FIGURE 4.7 – La fonction de distribution radiale du film de Cu sous différents angle d'incidence.

4.3.2 Interface entre les couches mince de Cu et le substrat Si

Il est intéressant d'analyser le phénomène d'inter-diffusion entre le film et le substrat à l'interface. Dans cette étude, nous avons calculé la fonction de couverture des couches atomiques qui représente le rapport entre le nombre d'atomes qui occupent la couche et le nombre total d'atomes dans une couche atomique. Dans la Fig 4.8, nous présentons la fonction de couverture des couches atomiques du Cu sous différents angles d'incidence. Dans cette figure, nous avons pris en compte les cinq couches atomiques supérieures du substrat. La ligne pointillée en noire correspond à l'origine de l'interface entre le film et le substrat. Les résultats obtenus montrent que les atomes du Cu diffusent dans les couches atomiques du substrat. Cette diffusion est limitée aux deux premières couches supérieures (la couche 19 et 20) du substrat avec des taux de diffusion différents. Dans la gamme d'angle d'incidence (0° - 45°), les taux de diffusion des atomes du Cu dans la couche 19 et 20 du substrat sont 0.66 et 0.26 respectivement (voir Fig 4.8-a). Par contre, pour les angles 60° et 75° , ce rapport diminue légèrement à 0.57 pour la couche numéro 20 et à 0.23 pour la couche numéro 19 du substrat. De même, à l'angle 85° le rapport diminue à 0.46 et à 0.20 pour les couches numéros 20 et 19 respectivement (voir Fig 4.8-b). En raison du plan cristallin du substrat de Si, les densités atomiques du plan (001), (110) et (111) sont $2/a^2$, $2\sqrt{2}/a^2$ et $4\sqrt{3}/3a^2$ respectivement, cela signifie que la densité atomique du plan (100) est faible et plus favorable pour la diffusion des atomes de Cu auprès de l'interface Cu-Si. Lorsque les atomes du Cu arrivent à la surface du substrat, ils se diffusent à l'intérieur des couches atomiques du substrat pour former une phase amorphe à l'interface. En outre, les propriétés chimiques et physiques de l'interface de Cu/Si ont été largement étudiées. Palasantzas et al.[142] ont rapporté que les nano-clusters du Cu montrent une immersion partielle dans le substrat Si. Vaz et al.[105] ont également montré que le phénomène d'inter-diffusion se produisait à l'interface Cu/Si est limitée à moins de 10 nm.

Par ailleurs, les défauts dans les matériaux causés par la réduction du nombre d'atomes dans les couches atomiques du film peuvent être affectés les propriétés du film. L'étude qui a été fait par Shi [143] révèle que la conductivité thermique des matériaux diminue avec la réduction du nombre d'atomes dans les couches du film. Donc, l'analyse de taux de remplissage des couches atomiques déposée est un factor important pour contrôler la qualité du film formé. Pour cette raison, nous avons également rapporté dans la Fig 4.8, le taux de remplissage des couches atomiques de Cu sous l'effet de différents angles d'incidence. A

partir de la figure, on peut observer que le taux de remplissage des couches atomiques est plus importante lorsque l'angle d'incidence est inférieur à 45° , ce qui signifie que le nombre d'atomes dans les couches atomiques atteint quasiment son maximum (voir Fig 4.8-a). Par contre, la Fig 4.8-b montre clairement que l'influence de l'angle d'incidence sur le taux de remplissage commence dans la gamme de (60° - 85°). Dans ce cas, les couches atomiques ne sont pas complètement remplies, et leurs valeurs varient approximativement entre 80 % pour l'angle de 60° et 40 % pour l'angle de 85° . Ce résultat montre que l'augmentation de l'angle d'incidence entraîne une réduction du nombre d'atomes dans les couches atomiques du film.

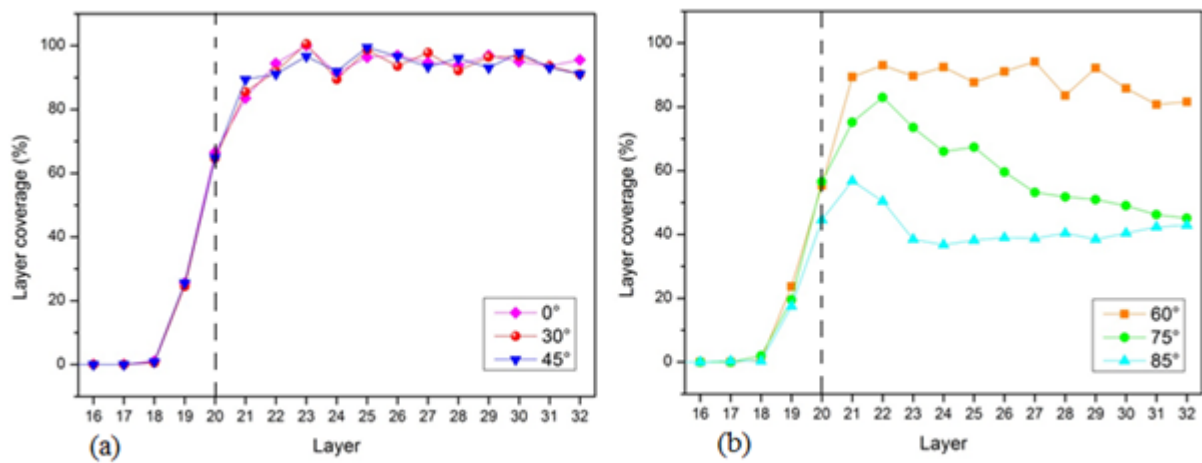


FIGURE 4.8 – Inter-diffusion à l'interface Cu/Si et taux de remplissage des couches atomiques pour différent angle d'incidence.

4.3.3 Densité et contrainte du film mince de Cu

Dans cette partie, nous allons discuter la densité et la contrainte interne du film sous l'effet de l'angle d'incidence. Nous présentons dans un premier temps les résultats de la densité et par la suite les résultats de la contrainte du film.

Tout d'abord, la densité est également un factor important en termes de sa effet sur les propriétés du film telles que, l'indice de réfraction, l'adhésion et le comportement de cristallisation. Donc, le contrôle de la densité du film est crucial dans la fabrication des couches minces. Pour analyser la densité du film, nous avons divisé le film en un ensemble de tranches suivant la direction de croissance. La Fig 4.9, montre que notre système Cu/Si est divisé en quatre zones, la zone du substrat, la zone de transition, la zone intérieure et la zone de

surface.

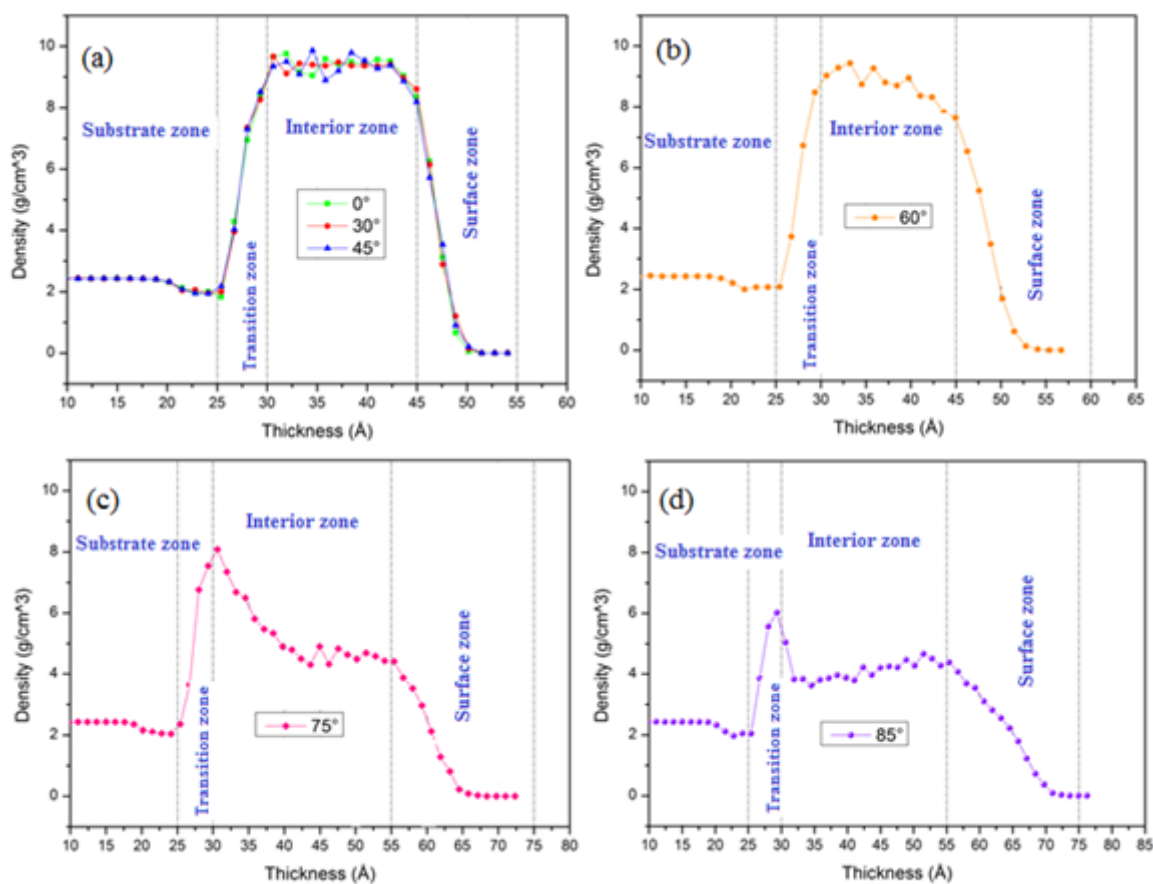


FIGURE 4.9 – La densité du système Cu/Si le long de la direction de croissance avec différent angle d'incidence : (a) 0°; 30° and 45°; (b) 60°; (c) 75°; (d) 85°.

A partir de la Fig 4.9-a, on observe que la densité du film dans la zone intérieure est approximativement constante lorsque l'angle d'incidence est inférieur à 45°. Par contre, quand l'angle d'incidence est d'environ 60° (Fig 4.9-b), la densité du film diminue légèrement et sa variation dans la zone intérieure devient plus évidente sous l'angle 75° et 85° (voir Fig 4.9-c et d)). Cette diminution est probablement liée à la formation des structures colonnaires qui favorise une augmentation de la concentration des vides dans le film. Ce comportement est dû à l'apparition de l'effet d'ombrage (shadowing effect). Ce processus est reconnu sous le nom de dépôt balistique qui donne naissance à la structure colonnaire inclinée. D'après ces résultats, l'augmentation de l'angle d'incidence entraîne la formation d'un film avec une structure colonnaires incliné et plus poreuse, ce qui diminue leur densité.

Maintenant, nous allons présenter les résultats de la contrainte intérieure du film. La contrainte est définie par deux contributions distinctes. La première provient des forces

interatomiques et la seconde de l'énergie cinétique. Dans les matériaux solides, l'énergie cinétique est plus faible par rapport aux forces interatomiques. Donc, la première contribution est la plus dominante. La contrainte peut être exprimée comme suit [144].

$$\sigma = \frac{1}{V_i} \left[m_i v_i \otimes v_i + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} r_{ij} \otimes f_{ij} \right] \quad (4.4)$$

où V_i , m_i et v_i sont le volume, la masse et la vitesse de l'atome i respectivement. r_{ij} est la distance entre l'atome i et j , f_{ij} est la force interatomique exercé sur l'atomes i par j et $\otimes$ désigne le produit tensoriel de deux vecteurs. La somme des composantes xx , yy et zz ont été utilisées pour caractériser la contrainte de l'atome i .

$$\sigma^i = \frac{\sigma_{xx}^i + \sigma_{yy}^i + \sigma_{zz}^i}{3} \quad (4.5)$$

La contrainte atomique moyenne utilisé est donnée par :

$$\sigma^{avg} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sigma^i \quad (4.6)$$

La Fig 4.10, présente la contrainte du film sous différents angles d'incidence. Dans cette figure, les valeurs positives indiquent une contrainte de traction, tandis que les valeurs négatives indiquent une contrainte de compression. Les résultats montrent que dans la gamme d'angle d'incidence de (0°- 60°), le film présent une contrainte de compression. En revanche, lorsque l'angle d'incidence devient supérieur à 60°, le film se retrouve sous une contrainte de traction. Il est intéressant de noter que la contrainte du film se transforme d'un état de compression en un état de traction. Ce comportement a été rapporté par les travaux expérimentaux [145, 146]. Ils ont interprété leur résultat par l'effet d'auto-ombrage (self-shadowing effect) et la faible susceptibilité des adatoms à être incorporés aux joints de grains. De plus, le changement de la contrainte du film peut être expliqué par la variation de la densité du film. Lorsque l'angle d'incidence est inférieur à 60°, les atomes déposés ont tendance à être adsorbés sur le haut des atomes pré-déposés, et le film se croître suivant un mode de couche par couche, ce qui permet de générer une structure dense. Inversement, lorsque l'angle d'incidence augmente jusqu'à 85°, le mode de croissance est changé au mode en îlots. Dans ce cas, le film présente une structure plus poreuse avec une faible densité. Dans les études précédentes [147, 148] il a été démontré qu'avec des larges angles d'incidence, la densité du film était

diminuée et que la contrainte était en traction. Ce qui est en bon accord avec le comportement trouvé dans l'étude expérimentale [149].

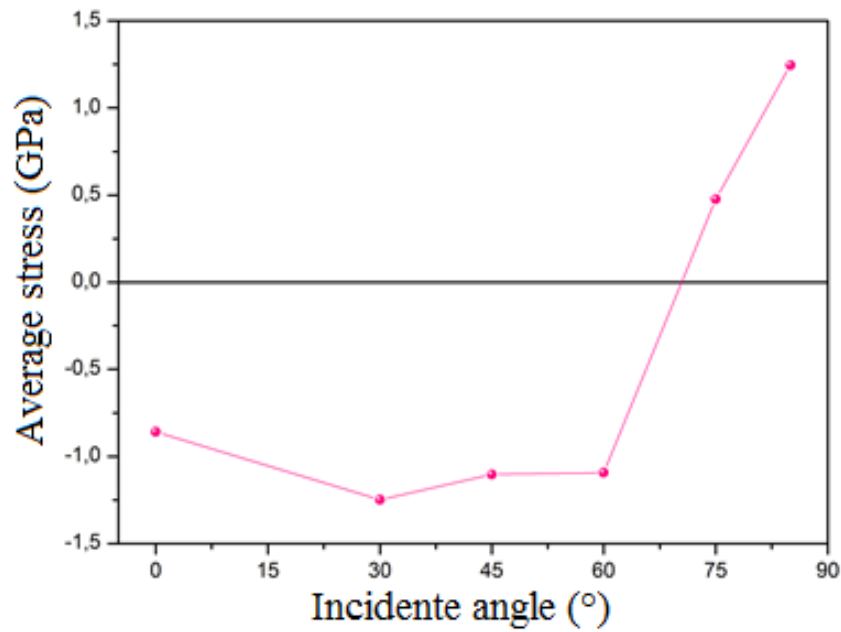


FIGURE 4.10 – La contrainte du film sous différents angles d'incidence.

De plus, nous avons également calculé les valeurs de la contrainte diagonale pour différent angle d'incidence. Les valeurs de ces composantes sont indiquées dans le Tableau 4.1. D'après le Tableau, les valeurs de σ_{xx} et σ_{yy} indiquent que le film a une contrainte de compression lorsque l'angle d'incidence est égale à 60° , mais quand l'angle augmente à 75° et 85° , la contrainte du film devient une traction. Nous pouvons également voir que les valeurs de σ_{zz} sont légèrement les mêmes dans la gamme de $(0^\circ - 45^\circ)$, mais lorsque l'angle d'incidence augmente, les valeurs de σ_{zz} augmentent progressivement, ce qui indique que le film a une contrainte de traction.

	0°	30°	45°	60°	75°	85°
$\sigma_{xx}(GPa)$	-1.614	-2.951	-2.8	-3.54	0.15	1.173
$\sigma_{yy}(GPa)$	-2.06	-2.3613	-1.811	-2.472	0.742	1.03
$\sigma_{zz}(GPa)$	0.97	1.01	0.83	1.6	2.06	2.3

Tableau 4.1 – Les valeurs de la contrainte de diagonale à différent angle d'incidence.

4.4 Conclusion

Ce travail contribue à la compréhension des processus de croissance des couches minces du Cu sous des angles obliques (oblique angle deposition : OAD). En particulier, nous avons étudié l'effet de l'angle d'incidence sur les propriétés morphologiques et structurales des couches minces du Cu. Pour mieux comprendre l'évolution morphologique et structurale du film déposé, une étude de simulation des processus de dépôt a été réalisée par la méthode de DM. Nous avons commencé par une description détaillée du système (les atomes déposés, taille du substrat, ainsi que les paramètres de dépôt). Dans un second temps, nous avons présenté les résultats de simulation en discutant plusieurs propriétés du film (morphologie, rugosité de surface, interface, densité, et contrainte). Les résultats de simulation montrent qu'avec des angles d'incidence (0° - 45°), les atomes du Cu suivent un mode de croissance bidimensionnel (couche par couche), ce qui génère une structure dense et une surface approximativement lisse. Par contre, quand l'angle d'incidence dépasse 45° , la croissance des atomes du Cu suivent un mode en îlots, ce qui provoque la formation d'une structure colonnaire avec une surface rugueuse. Les résultats suggèrent également l'apparition de l'inter-diffusion entre les atomes de Cu et Si à l'interface pour tous les angles d'incidence. Ainsi, l'analyse de taux de remplissage révèle que les couches atomiques du Cu sont approximativement remplies dans la gamme de (0° - 45°), mais lorsque l'angle d'incidence augmente de 60° à 85° , les couches ne sont pas complètement remplies. De plus, la densité du film diminue avec l'augmentation de l'angle, ce qui est dû à la haute concentration des vides dans le film. Finalement, la contrainte du film a été également analysée. Le résultat montre que le film a une contrainte de compression dans la gamme de (0° - 60°), mais quand l'angle augmente à 85° , l'état de la contrainte se transforme en état de traction.

CHAPITRE 5

CHAPITRE 5 : CROISSANCE ET TRAITEMENT THERMIQUE DES COUCHES MINCES DE CU

5.1 Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié la croissance des couches minces du Cu avec deux techniques différentes. Dans la première, la déposition des atomes de Cu sur le substrat du Si (001) a été faite par une incidence normale, et la deuxième déposition a été faite par la technique d'OAD. Dans ces études, nous avons analysé les propriétés du film avec différents paramètres de dépôt. Dans ce chapitre, nous allons nous concentrer sur l'étude des processus de recuit thermique du film mince du Cu. Le traitement de recuit peut affecter les propriétés morphologiques et microstructurale du film. Alors, l'étude de recuit thermique est plus importante pour comprendre le phénomène de diffusion sur la surface ou les interfaces, car la structure de la surface des dispositifs est fortement influencée par le comportement de transport des atomes lors de la croissance des films minces. Plusieurs travaux ont été faits sur l'étude de processus de recuit. Par exemple Jing et al.[150] ont étudié l'effet de l'énergie d'incidence et température du substrat sur le dépôt d'un film mince du Cu sur un substrat de Cu avant et après traitement de recuit. Leurs résultats indiquent que la surface présente moins de rugosité et que la microstructure du film devient plus ordonnée après le processus de recuit. Wu et al.[151] ont rapporté à travers la méthode de DM qu'après un recuit thermique, le film de NiAl est rendu plus lisse, plus homogène et plus compact. Dans le même contexte, Pham et al.[152] ont également étudié l'effet du processus de recuit sur le système Cu-Ni. Leurs résultats montrent que la structure cristalline du film mince est améliorée et que la contrainte résiduelle est réduite après le traitement thermique. En plus de cela, le taux de dépôt est l'un des paramètres les plus critiques qui affecte également les propriétés du film déposé. Dans l'étude de Ju et al.[108] ont déduit que le taux de dépôt a un effet très remarquable sur la morphologie du film à des énergies incidentes plus élevée. Hong et al.[153] ont constaté que l'inter-diffusion entre (Fe/Cu (001) ou Co/Cu (001)) augmente avec le taux de dépôt. De plus, la dépendance entre les propriétés du film, le traitement thermique et le taux de dépôt a été l'une des problématiques intéressantes. Par ailleurs, les études de la croissance de Cu sur Si qui ont été faites par la méthode de DM ont concentré sur l'effet de l'énergie d'incidence, l'angle d'incidence, la température et l'orientation du substrat, alors que l'effet du taux de dépôt et le recuit thermique sur les processus de croissance des couches minces de Cu sur Si ne sont pas encore suffisamment pris en compte.

Dans ce travail, nous allons tenir en considération de la variation du taux de dépôt et du recuit thermique en termes de leurs influences sur les processus de croissance des atomes

de Cu. Notre analyse est focalisée sur le mode de croissance, la morphologie de surface, et la structure cristalline du film. Dans cette simulation, le potentiel de MEAM sera utilisé pour décrire les interactions entre les atomes de Cu et du Si. Ce chapitre est divisé en deux parties, dans la première, nous auront présenté les procédures de modélisation des processus de dépôt ainsi que le recuit thermique. La deuxième partie sera consacrée à l'interprétation et la discussions des résultats obtenue.

5.2 Modèle et détails de simulation

Dans cette partie, nous allons décrire les processus de dépôt ainsi que le recuit thermique. Le modèle du substrat (la taille, les types de région, distance substrat-atomes déposé, conditions aux limites périodiques...) utilisé dans ce travail est similaire à celui dans le travail précédant comme indique la Fig 5.1. Dans cette simulation, les atomes du Cu seront déposés sur le substrat avec des taux de dépôt différents (10 at/ps, 5 at/ps et 1 at/ps). Les températures du substrat seront également variées de 300 K à 800 K. Durant le processus de dépôt, 5000 atomes ont été déposés sur le substrat avec une énergie d'incidence fixe à 0.1 eV. Après le dépôt, un temps de 50 ps a été effectué pour permettre au système de se relaxer en utilisant l'ensemble NVT.

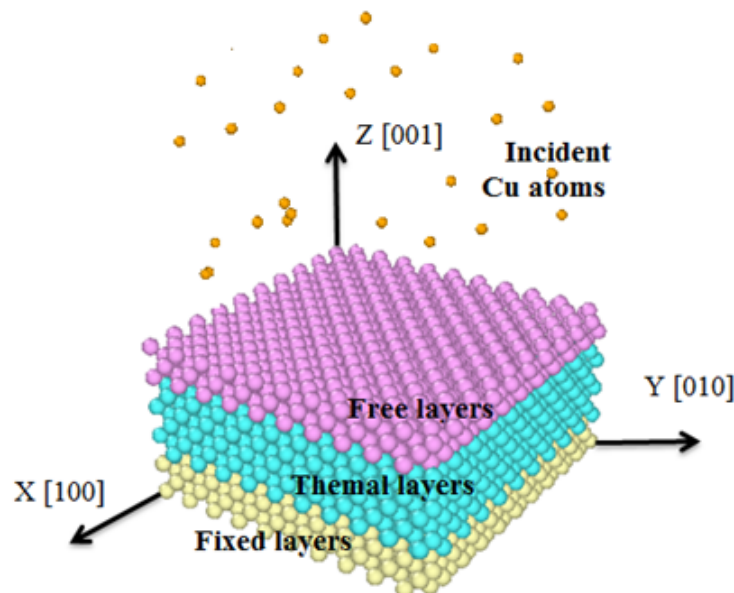


FIGURE 5.1 – Modèle atomique du substrat de Si et la croissance des atomes du Cu.

Après cette relaxation, le traitement du recuit a été exécuté sur le système Cu/Si. Dans cette

simulation, le processus du recuit se déroule en trois étapes ; premièrement en chauffant de système jusqu'à la température de 900 K pendant une période de 600 ps, deuxièmement le système sera relaxé à la température de 900 K durant un temps de 100 ps et finalement en refroidissant le système depuis la température de 900 K jusqu'à la température de 300 K pendant un temps de 600 ps.

5.3 Effet de taux de dépôt et du recuit thermique

5.3.1 Mode de croissance

Dans cette partie, nous allons voir comment le paramètre de taux de dépôt affecte le mode de croissance du film. Dans la Fig 5.2, nous présentons la déposition des atomes de Cu (indiqués en orange) sur un substrat (indiqués en gris) de température 300 K. Dans cette figure, les atomes sont déposés à des taux du dépôt différents (10 at/ps et 1 at/ps). Au début de dépôt, les atomes de Cu sont déposés de manière aléatoire sur la surface du substrat. Après avoir déposé 1000 atomes avec un taux de dépôt de 10 at/ps (voir Fig 5.2-a), nous observons que les atomes de Cu forment un ensemble de clusters sur le substrat. Ces clusters coalescent les uns aux autres lorsque le nombre d'atomes incidents augmente jusqu'à 2500 (voir Fig 5.2-b), ce qui produit un film mince. Cela signifie que les atomes déposés suivent un mode de croissance de type 3D (en îlots) et que le film résultant exhibe une structure amorphe à la fin de dépôt (voir Fig 5.2-c). Ce résultat est dû à l'augmentation du taux de dépôt. Dans ce cas, le nombre d'atomes arrivant sur la surface est grand conduisant à la formation des gros clusters. Par contre, à un faible taux de dépôt 1 at/ps, la Fig 5.2-d montre que les atomes du Cu couvrent la surface du substrat en produisant des couches atomiques. Ces couches deviennent plus prononcées lorsque le nombre d'atomes incidents augmente jusqu'à 2500 (voir Fig 5.2-e). Cela indique que les atomes de Cu croissent en mode de type 2D (couche par couche) en formant un film mince de multicouche atomiques. Ce phénomène est dû au faible taux de dépôt 1 at/ps où les atomes déposés ont suffisamment du temps de se déplacer et diffuser sur la surface pour atteindre les sites préférentiels ou pour établir une liaison avec d'autre adatoms avant que les atomes suivant n'arrivent. A partir de la Fig 5.2-f, nous pouvons observer que le film de Cu possède des couches atomiques approximativement remplies. Ce résultat est en accord avec les études expérimentales [154, 155].

Afin de clarifier les résultats trouvés, nous avons analysé qualitativement la formation du

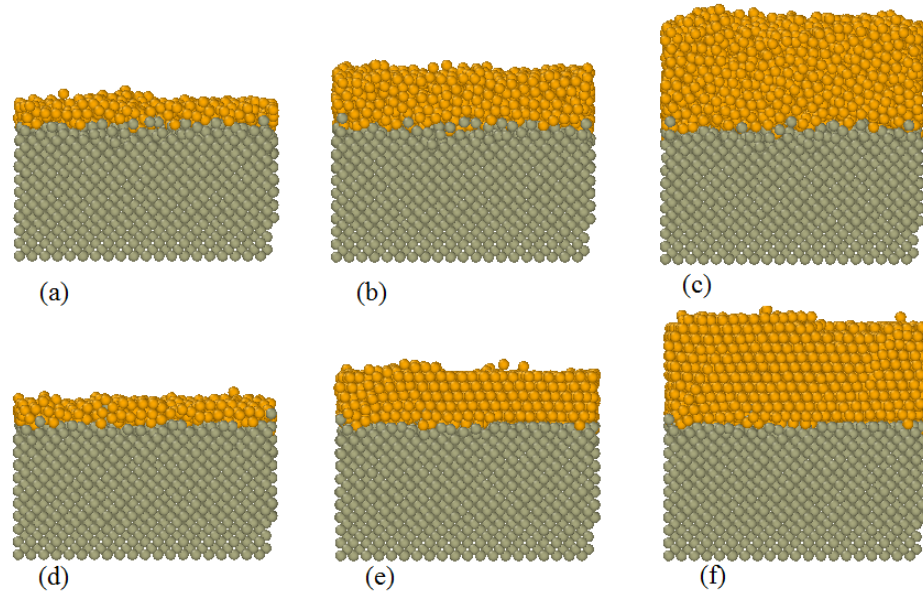


FIGURE 5.2 – Morphologies du film mince du Cu à une énergie d'incidence 0.1 eV, température du substrat de 300 K et un taux de dépôt 10 at/ps pour : (a) 1000 atomes déposés; (b) 2500 atomes déposés; (c) fin de déposition; et à 1 at/ps pour : (d) 1000 atomes déposés; (e) 2500 atomes déposés; (f) fin de déposition.

film mince de Cu. Cette analyse nous permet d'identifier le mode de croissance des atomes de Cu. La Fig 5.3, présente la distribution des atomes de Cu le long de la direction de croissance après déposition de 1000 et 2500 atomes pour différents taux de dépôt. Dans cette figure, nous avons divisés la direction Z en courts intervalles d'une épaisseur de 0.3 Å. L'origine de la surface du substrat est présentée par la ligne noire. D'après la Fig 5.3-a, nous observons la formation des îlots distribués sur deux couches atomiques après la déposition de 1000 atomes avec un taux de dépôt de 10 at/ps (ligne rouge pointillée). Cela signifie que la deuxième couche atomique du film commence à se remplir avant que la précédente ne soit remplie. Ce phénomène montre que les atomes de Cu croissent suivant un mode 3D. Ce n'est pas le cas lorsqu'on dépose 1000 atomes avec un faible taux de dépôt de 1 at/ps (ligne rouge pointillé). Nous avons observé que les atomes de Cu se répartissent sur deux couches atomiques et que la première couche comporte plus d'atome que la deuxième couche (voir Fig 5.3-b). Cela signifie que les atomes remplissent la première couche avant la nucléation de nouveau îlots dans la couche suivante. Ce comportement montre que le film se développe suivant un mode de croissance 2D (couche par couche). Les résultats montrent que le taux de dépôt affecte clairement le mode de croissance du film. Cet effet devient plus prononcé lorsque le nombre d'atomes déposés atteint 2500. Dans la (voir Fig 5.3-a), nous observons la formation des clusters dans le film lorsque le taux du dépôt est de 10 at/ps (La ligne en

bleu). Par contre, dans le cas de croissance avec un taux de dépôt de 1 at/ps, les pics en bleu présentent la formation de plusieurs couches atomiques (voir Fig 5.3b). De plus, nous avons également augmenté la température du substrat de 300 K jusqu'à 600 K (Fig 5.3-(c) et (d)). Ces figures montrent l'apparence de l'inter-diffusion des atomes du Cu à l'interface du film- substrat. Les résultats indiquent que pour les deux températures du substrat, le nombre d'atomes diffusés dans le substrat à un taux de dépôt de 10 at/ps est plus grand que celle trouvé à un taux de dépôt de 1 at/ps.

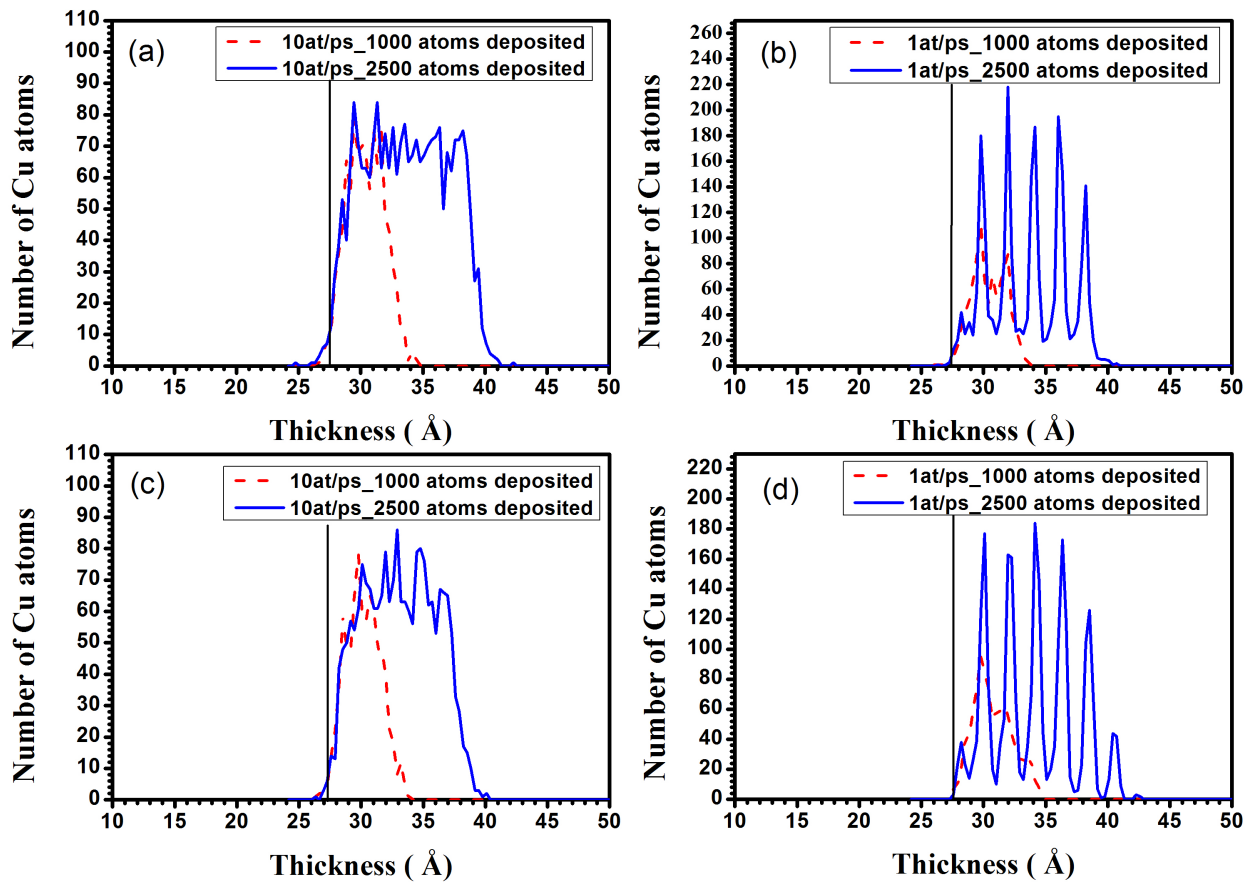


FIGURE 5.3 – La distribution des atomes du Cu le long de la direction Z après le dépôt de 1000 et 2500 atomes : (a) 10 at/ps, 300 K ; (b) 1 at/ps, 300 K ; (c) 10 at/ps, 600 K ; (d) 1 at/ps, 600 K.

De plus, à la fin de dépôt, nous avons étudié l'effet du processus de recuit thermique sur les propriétés microstructurales du film. Pour expliquer cet effet, nous avons appliqué le processus de recuit sur les deux films obtenu avec un taux de dépôt de 10 at/ps (Fig 5.2-c) et de 1 at/ps (Fig 5.2-f). Pour réaliser ce processus, nous avons augmenté la température du système de 300 K à 900 K. Les résultats de cette simulation sont montrés sur la Fig 5.4. A

partir de cette figure, nous observons que l'arrangement des atomes du Cu dans le film obtenu à un taux de dépôt de 10 at/ps est changé d'une phase désordonnée à une phase ordonnée après le recuit thermique (voir Fig 5.4-a). Le même comportement est observé pour le film obtenu à un taux de dépôt de 1 at/ps. Cet effet est dû à une haute mobilité atomique renforcé par l'augmentation de la température, ce qui permet aux atomes de traverser les barrières d'énergie pour atteindre les sites préférentiels pendant leurs diffusions dans la surface du substrat. Ces résultats montrent que le processus du recuit a un effet significatif sur la microstructure du film, ce qui rend les atomes du film plus ordonnés et compact.

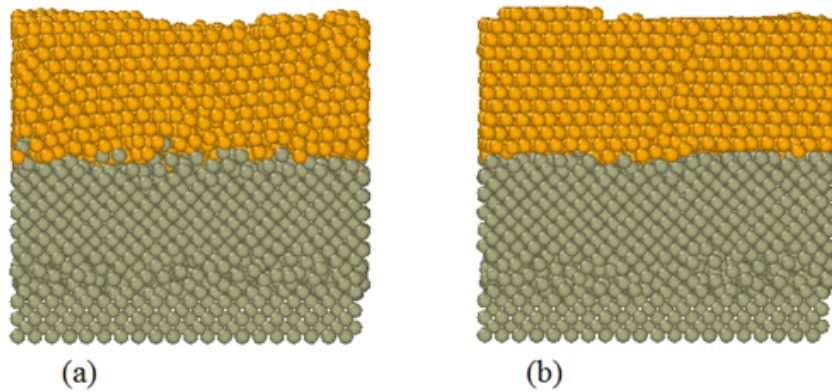


FIGURE 5.4 – Morphologies du film après le processus de recuit : (a) 10 at/ps, (b) 1 at/ps.

5.3.2 Interface du système Cu/Si

Dans cette partie, nous allons étudier l'effet de taux de dépôt sur l'inter-diffusion à l'interface du Cu/Si avec une température du substrat de 300 K et de 800 K. Dans cette étude, nous avons calculé la fonction (layer coverage) utilisée dans le chapitre précédent. Dans la Fig 5.5 la ligne grise situé à la couche de numéro 20 représente l'origine de l'interface du Cu/Si. Les couches inférieures à 20 correspondent à celle du substrat et les couches supérieures à 20 correspondent aux couches du film formé. D'après cette figure, nous observons que les atomes du Cu pénètrent dans les couches atomiques du substrat ainsi que les atomes du substrat Si traversent l'interface pour se mixer avec les couches atomiques du film. Pour un taux de dépôt de 10 at/ps et une température du substrat de 300 K (Fig 5.5-a), les atomes du Cu émergent dans la couche numérotée 19 et les atomes de Si apparaissent dans la première couche du Cu (numéroté 21). Par contre, lorsque la température du substrat augmente à 800 K (Fig 5.5-b), l'émergence des atomes du Cu dans le substrat augmente

jusqu'à la couche numérotée 18. En parallèle, les atomes du Si sont également existents dans la troisième couche du Cu (numérotée 24). Dans ce cas, le taux de pénétration des atomes du Cu dans la couche 20 est augmenté de 0.28 à une température de 300 K jusqu'à 0.42 à une température de 800 K. En revanche, pour un taux de dépôt de 1 eV (Fig 5.5-(c-d)), nous trouvons que le taux de pénétration des atomes du Cu dans le substrat est d'environ 0.18 et 0.22 pour une température de 300 K et de 800 K respectivement. Cela montre que pour les deux températures du substrat, le nombre d'atomes du Cu traversant la surface du substrat est plus inférieure à ceux trouvés à un taux de dépôt de 10 at/ps. Ce résultat peut être attribué à l'augmentation du taux de dépôt et la température du substrat, ce qui permet aux atomes du Cu d'acquérir une énergie supplémentaire pour diffuser profondément dans le substrat.

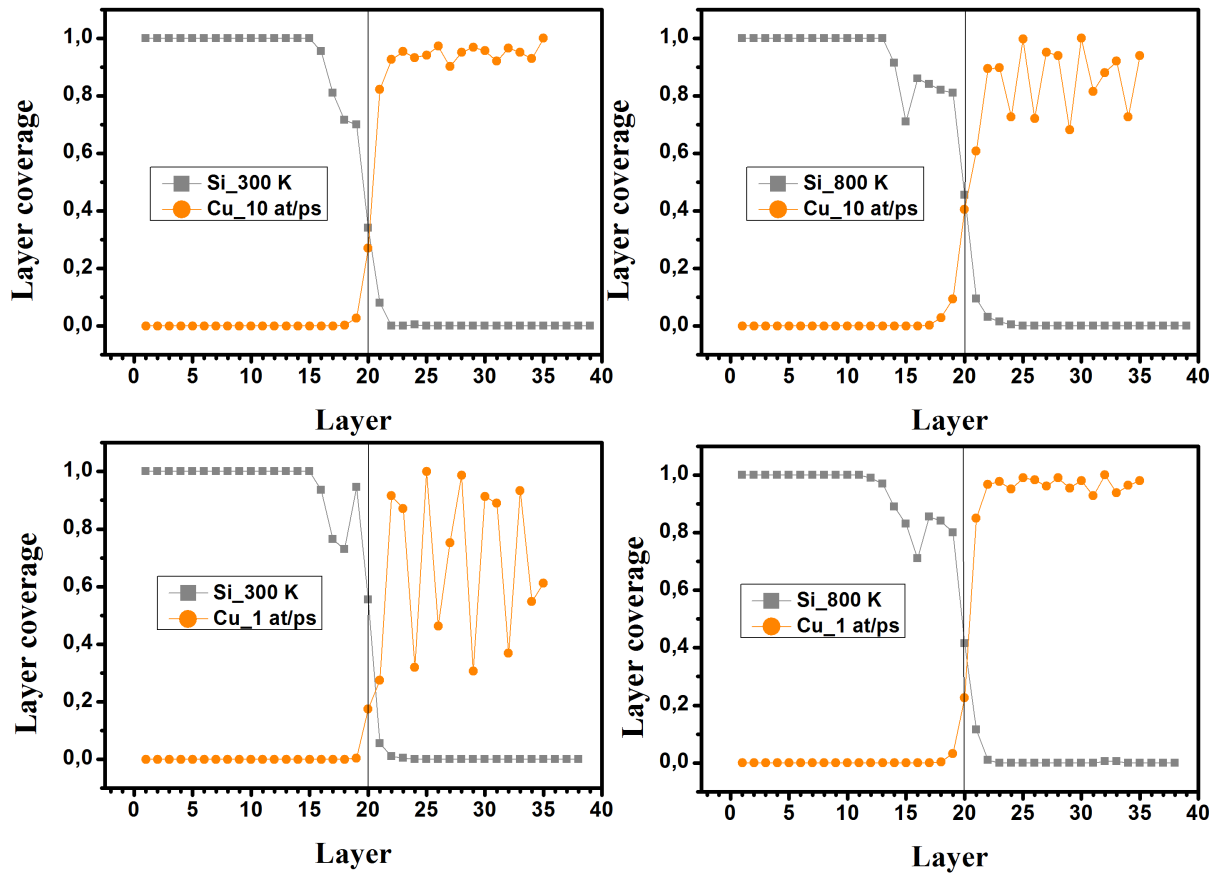


FIGURE 5.5 – Interface du système Cu/Si le long de direction de croissance (a) 300 K, 10 at/ps ; (b) 800 K, 10 at/ps ; (c) 300 K, 1 at/ps ; (d) 800 K, 1 at/ps.

5.3.3 Morphologie et rugosité de surface

Dans cette section, nous étudions l'effet du taux de dépôt sur la morphologie de la surface du film avant et après le recuit thermique. Dans la Fig 5.6, nous présentons les morphologies de surface avec une température du substrat de 600 K et différents taux de dépôt. D'après la Fig 5.6 -(a-c), nous observons qu'avant le recuit thermique, les morphologies de surface ne sont pas lisses pour les deux valeurs du taux de dépôt. Par contre, après le recuit thermique, les morphologies sont changées d'une surface rugueuse à une surface plus lisse (voir Fig 5.6-b et Fig 5.6-d). Ces résultats montrent que le processus de recuit est plus bénéfique pour obtenir une surface lisse.

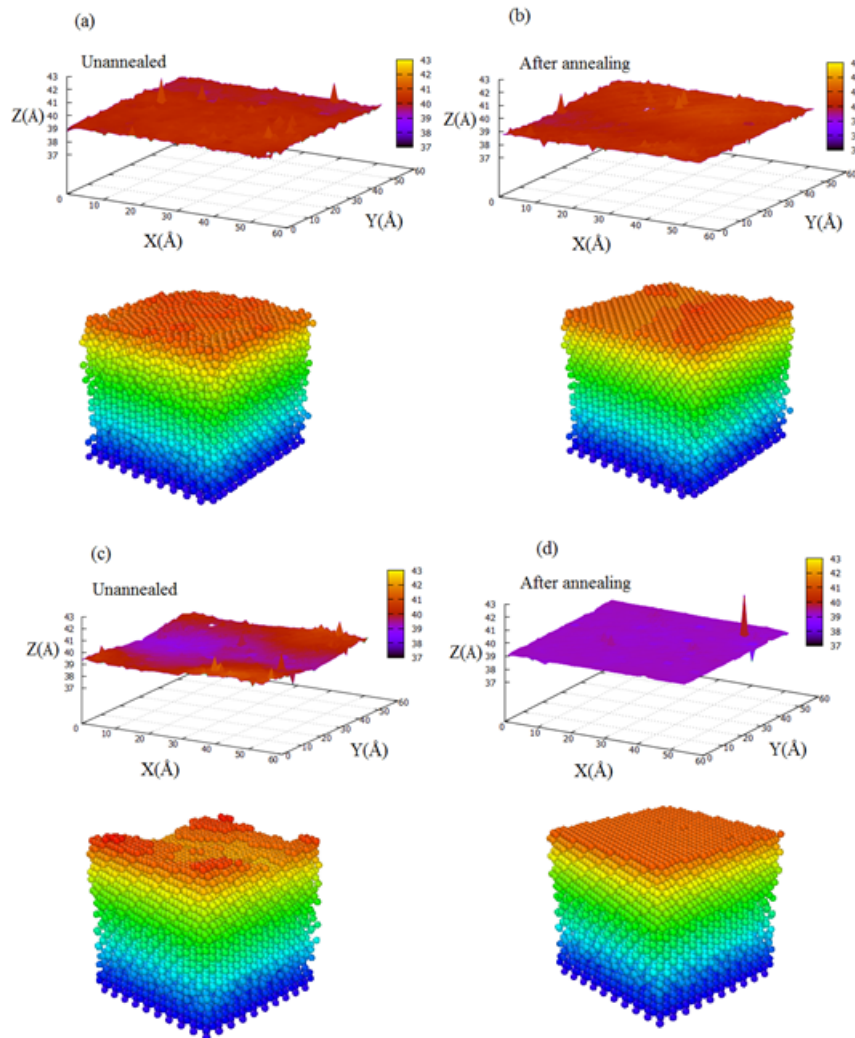


FIGURE 5.6 – Morphologies de surface du film à une température du substrat de 600 K et différent taux de dépôt : (a) 10 at/ps, avant recuit ; (b) 10 at/ps, après recuit ; (c) 1 at/ps, avant recuit ; (d) 1 at/ps, après recuit.

Afin de mieux comprendre cet effet, nous avons calculé la fonction RMS du film avant et après le recuit thermique. La Fig 5.7, montre la courbe du RMS pour différents taux de dépôt et température du substrat. A partir de cette figure, nous pouvons voir clairement qu'avant le processus de recuit, les valeurs de RMS à un taux de dépôt de 1 at/ps sont supérieures à celles trouvées à un taux de dépôt de 10 at/ps. Ce résultat peut être attribué à la haute valeur du taux de dépôt, pour laquelle les atomes sont pénétrés plus profondément à l'interface Cu/Si, ce qui permet de diminuer l'épaisseur de la surface du film. De plus, après le recuit thermique, nous trouvons que les valeurs de la rugosité de surface deviennent plus basses pour différents taux de dépôt et température du substrat. Cela implique que le processus de recuit peut améliorer la rugosité de surface. En plus, la Fig 5.7 montre également que les températures du substrat de 400 K et de 800 K pour un taux de dépôt de 1at/ps et de 10 at/ps respectivement sont appropriée pour atteindre une rugosité de surface plus lisse. Ce résultat pourrait être expliqué par l'augmentation de la mobilité des atomes dans le film durant le processus de recuit, ce qui permet aux atomes de diffuser facilement pour occuper les sites favorables.

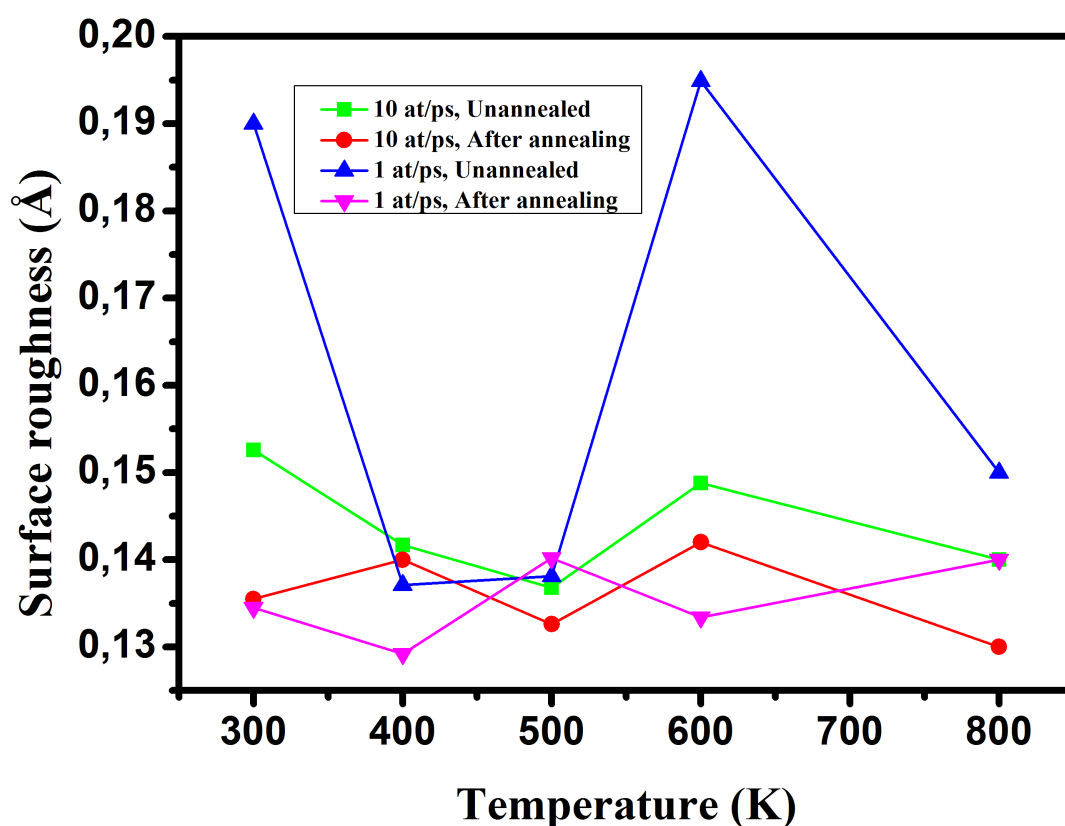


FIGURE 5.7 – La rugosité de surface du film pour différent taux de dépôt et température du substrat avant et après le processus de recuit.

5.3.4 Structure du film mince du Cu

Dans cette partie, nous présentons les résultats concernant les propriétés structurales du film obtenu avant et après le processus de recuit. Nous avons utilisé différentes méthodes d'analyse afin de caractériser la structure cristalline du film. Nous commençons d'abord par la méthode d'analyse par pair liée (CNA) pour vérifier les structures atomiques présentés dans le film. La Fig 5.8 présente les structures atomiques du film au cross section de ($z = 40 \text{ \AA}$) pour une température du substrat de 600 K et différents taux de dépôt. D'après la figure, nous avons identifié l'apparition de quatre structures atomiques, y compris la structure cubique à face centrées (*cfc*), hexagonal compact (*hcp*), (*bcc*) et amorphe. Les structures atomiques sont colorées en accord avec les valeurs de CNA : les atomes *cfc* (en vert), *bcc* (en bleu), *hcp* (en rouge) et amorphe (en blanc).

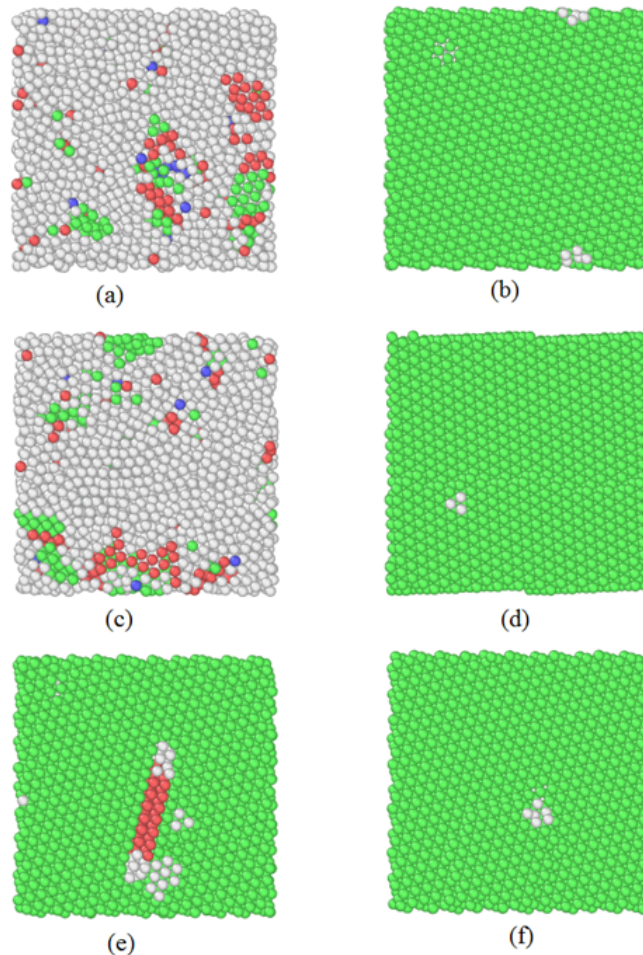


FIGURE 5.8 – Les configurations atomiques du film à une cross section ($z=40 \text{ \AA}$) avec une température du substrat de 600 K et différents taux de dépôt ; avant le processus de recuit : (a) 10 at/ps, (c) 5 at/ps, (e) 1 at/ps et après le processus de recuit ; (b) 10 at/ps, (d) 5 at/ps, (f) 1 at/ps.

Avant le processus de recuit, les Fig 5.8 (a) et (b), présentent les résultats de structure du film obtenu avec un taux de dépôt de 10 at/ps et 5 at/ps respectivement. A partir de ces figures, nous observons que le film du Cu présente une structure amorphe avec l'apparition d'un faible nombre d'atomes forment des structure *cfc*, *hcp* et *bcc*. Au contraire, lorsque le taux de dépôt est de 1 at/ps (voir Fig 5.8-c), le film du Cu se caractérise par une structure cristalline (*cfc*) avec l'apparition d'un nombre plus faible d'atomes de (*hcp*). Cela indique que la qualité cristalline du film à un taux de dépôt de 1 at/ps est meilleure que celle trouvé à un taux de dépôt de 10 at/ps et 5 at/ps. Ce résultat peut être expliqué par la faible valeur de taux de dépôt. En effet, lorsque le taux de dépôt est plus faible, les atomes déposés ont suffisamment de temps pour diffuser à longue distance vers les sites d'adsorption préférentiels, ce qui conduit à améliorer la qualité cristalline du film. Plus important, dans la Fig 5.8-c, nous pouvons observer que les atomes du Cu sont organisés suivant une orientation de $\langle 111 \rangle$. Ce résultat peut être attribué à l'énergie de surface du film. Selon l'énergie de surface du cristal du Cu, le plan de Cu (111) possède une énergie de surface plus faible par rapport à celle du plan Cu (001). Par conséquent, les atomes du Cu sont arrangés préférentiellement avec l'orientation $\langle 111 \rangle$ pour minimiser l'énergie de surface. Ce phénomène est en accord avec le travail expérimental précédent [21].

Après le processus de recuit, les structures atomiques du film sont présentées dans les Fig 5.8-(b), (d) et (f). Les résultats montrent que les structures atomiques du film obtenu par les taux de dépôt de 10 at/ps et 5 at/ps sont changés d'une structure amorphe à une structure cristalline avec une orientation de $\langle 111 \rangle$. Cela signifie que le processus de recuit pourrait être responsable de l'amélioration de la qualité cristalline du film. En plus, nous pouvons voir également que les atomes de *hcp* sont disparu et se transforme en structure *cfc* (voir Fig 5.8-(e)). Ce phénomène peut être attribué à la haute mobilité des adatoms renforcée par la haute température du processus de recuit. Pendant ce processus, les atomes déposées acquièrent une énergie thermique supplémentaire qui leurs permet de diffuser sur la surface du substrat, et par conséquent d'améliorer la qualité cristalline du film.

Pour comprendre cet effet qualitativement, nous avons utilisé la fonction de distribution radiale (RDF). Les courbes de la fonction pour différents taux de dépôt sont présentées dans les Fig 5.9-(a) et (b) avant et après le processus de recuit respectivement. D'après la Fig 5.9-a, nous pouvons voir que les pics de RDF ne présentent aucun ordre à longue portée pour les deux valeurs du taux de dépôt (10 at/ps et 5 at/ps). Ce résultat montre que le film

possède une structure amorphe. Mais pour un taux de dépôt de 1 at/ps, nous observons que les pics de RDF présentent un ordre à longue portée avec l'apparition de second, troisième, et quatrième proches voisins, ce qui indique que le film du Cu a une structure cristalline. En revanche, après le recuit thermique la Fig 5.9-b indique que les pics de RDF pour les deux valeurs de taux de dépôt (10 at/ps et 5 at/ps) présentent un ordre à longue portée avec l'apparition des pics de proches voisins. Ce résultat montre que le film se transforme d'une structure amorphe à une structure cristalline.

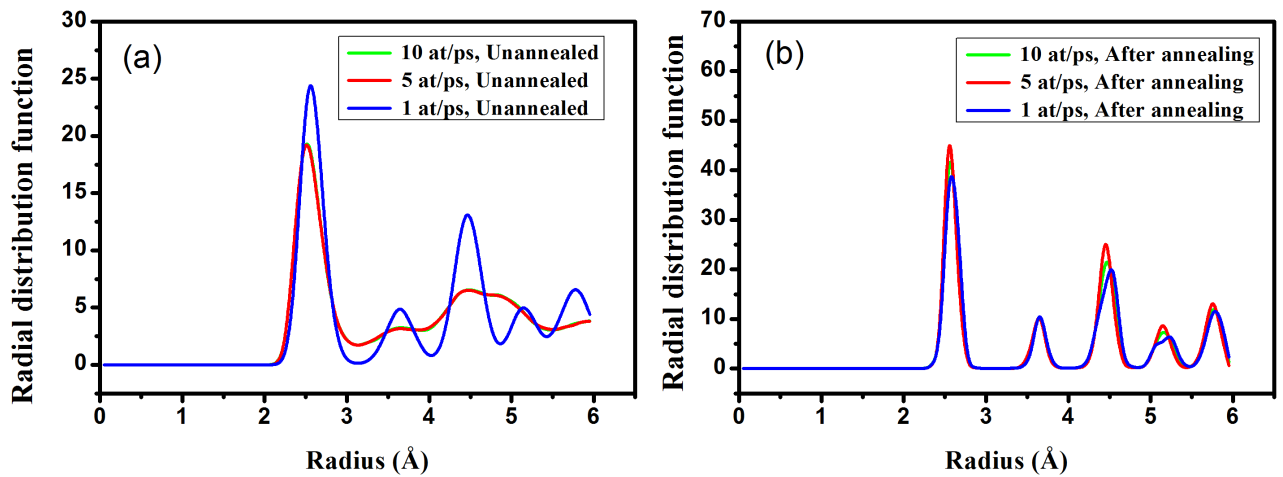


FIGURE 5.9 – Fonction de distribution radiale du film à une température du substrat de 600 K et différents taux de dépôt : (a) avant le processus de recuit, (b) après le processus de recuit.

Après l'analyse de la structure du film, nous avons également étudié la variation de pourcentage d'atomes du Cu ayant une structure cfc pour différents taux de dépôt et température du substrat. Dans les Fig 5.10-(a) et (b), nous présentons les courbes du pourcentage avant et après le processus de recuit respectivement. Avant le processus de recuit, nous observons qu'à un taux de dépôt de 10 at/ps, le pourcentage des atomes avec une structure cfc augmente avec la température du substrat. Pour un taux de dépôt de 5 at/ps, nous avons observé le même comportement dans la gamme de température de (400K - 800K). En plus, lorsque le taux de dépôt est de 1 at/ps, le pourcentage des atomes du Cu avec la structure *cfc* est plus grand que celle trouvée à un taux de dépôt de 10 at/ps et de 5 at/ps dans la gamme de (300 K - 600 K). Mais quand la température du substrat dépasse 600 K, le pourcentage diminue significativement.

Après le processus de recuit (voir Fig 5.10-b), les résultats révèlent que le pourcentage des atomes du Cu avec la structure cfc pour les deux taux de dépôt de (10 at/ps et 5 at/ps) devient plus grand que celle trouvée avant le processus de recuit. Nous avons trouvé également

une diminution dans le pourcentage lorsque le taux de dépôt est de 1 at/ps et pour les valeurs de températures de 400 K et 500 K. Cette diminution peut être expliquée par l'apparition d'une autre configuration atomique dans le film à la fin du processus du recuit. De plus, nous pouvons remarquer que la haute qualité cristalline du film peut être obtenue avec une température du substrat de 600 K après le processus de recuit indépendamment des taux de dépôt.

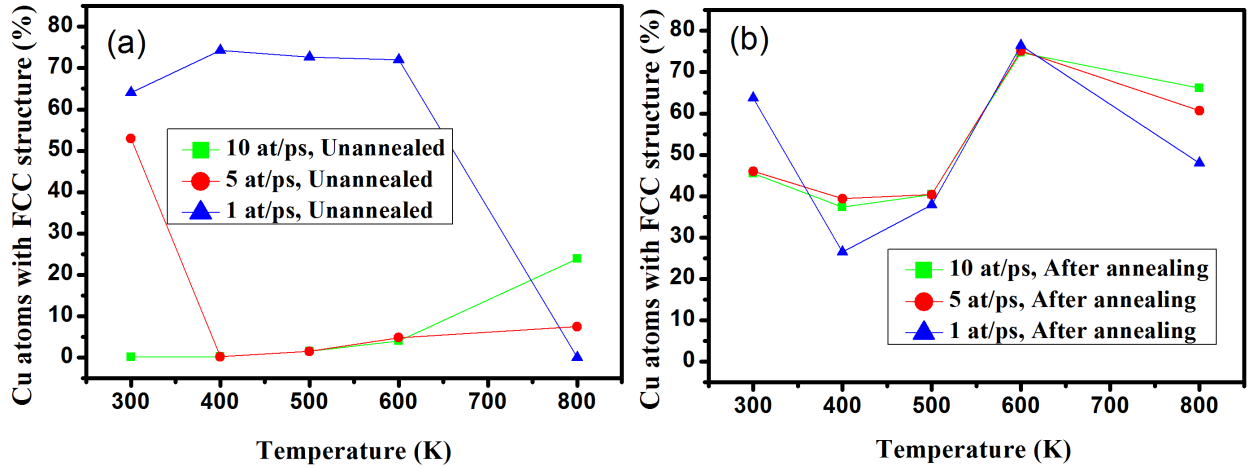


FIGURE 5.10 – Le pourcentage des atomes du Cu avec une structure cfc pour différents taux de dépôt et température du substrat : (a) avant le processus de recuit, (b) après le processus de recuit.

5.4 Conclusion

Dans ce travail, les processus de croissance et de recuit thermique du film mince du Cu déposés sur le substrat de Si (001) ont été étudiés en utilisant la méthode de DM combiné avec la méthode de MEAM. Dans cette étude, les paramètres de dépôt incluant la température du substrat, taux de dépôt et le recuit thermique sont pris en considération pour étudier leurs effets sur les propriétés morphologiques et structurales du film. En faisant varier ces paramètres, le mode de croissance, l'interface du Cu/Si, la rugosité de surface et la structure du film sont discutés en détail. Nos résultats de simulation montrent que le taux de dépôt a un effet remarquable sur le mode de croissance des atomes du Cu sur le substrat. Nous avons trouvé qu'à un taux de dépôt de 1 at/ps, les atomes du Cu se croissent suivant un mode bidimensionnel (couche par couche), mais lorsque le taux de dépôt augmente à 10 at/ps, la croissance du film suit un mode de type 3D. De plus, la déposition des atomes

sur le substrat montre l'apparition du phénomène de l'inter-diffusion à l'interface du Cu/Si. Les résultats révèlent que le nombre d'atomes du Cu pénétrant dans les couches atomiques du substrat à un taux de dépôt de 10 at/ps est plus grand que celle pénétrée à un taux de dépôt de 1 at/ps. Nous avons également analysé la rugosité de surface avant et après le recuit thermique. La surface du film devient plus lisse après le recuit thermique. En outre, l'analyse de RDF montre qu'avant le processus de recuit, le film a une structure amorphe pour les taux de (10 at/ps et 5 at/ps) et une structure cristalline pour un taux de dépôt de 1 at/ps. Par contre, après le processus de recuit la structure du film est changée d'un état amorphe à un état cristallin.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

L'objectif de ce travail était d'étudier les propriétés morphologiques et structurales des couches minces du Cu déposées sur un substrat de Si. Afin d'atteindre cet objectif, nous avons utilisé la méthode de dynamique moléculaire pour modéliser la croissance des atomes du Cu sur le substrat Si à l'échelle atomique. Dans notre simulation, le choix du potentiel interatomique est crucial pour prédire avec fiabilité les propriétés du système. Pour cette raison, nous avons opté pour le potentiel interatomique de type *EAM*, *Tersoff* et *MEAM*. Ces méthodes ont montré une bonne adaptation aux systèmes atomiques. Pour une meilleure description des résultats obtenus, nous avons utilisé plusieurs techniques de caractérisation structurales pour analyser les couches minces du Cu, notamment ; l'analyse par paires liées (CNA), la fonction de distribution radiale (RDF) et la fonction qui décrit la rugosité de surface (root-mean-square roughness : RMS).

Dans ce travail, nous avons pu expliquer de façon satisfaisante la cinétique de la croissance des atomes Cu sur le substrat de Si(001) en utilisant trois types de processus de croissance. Le premier correspond à une croissance des atomes de Cu suivant une direction perpendiculaire à la surface du substrat. Dans le deuxième processus, nous avons modélisé la technique de la déposition sous des angles obliques (oblique angle deposition). Dans le dernier, nous avons introduit le processus de recuit thermique à la fin de la croissance du film. Ces différents processus nous ont permis de mieux comprendre le comportement de la croissance des atomes de Cu sur le Si et aussi de fournir plus d'information concernant les propriétés du film mince de Cu formé. En effet, ces propriétés sont fortement liées aux paramètres de croissance (température du substrat, énergie et angle d'incidence des atomes, taux de dépôt). Pour ce fait, dans chaque processus nous avons suivi et contrôlé l'évolution de la croissance du film mince de Cu en fonction des paramètres de dépôt.

Dans la première étape, nous avons commencé par la croissance des atomes de Cu avec une direction perpendiculaire au substrat. Dans ce cas, nous avons étudié l'effet de l'énergie d'incidence et la température du substrat sur la morphologie, la rugosité, l'interface du Cu/Si et la structure du film. Les résultats montrent que la croissance du film dépend clairement de l'énergie d'incidence et de la température du substrat. Quand l'énergie d'incidence est plus faible, nous avons observé la formation d'une phase d'inter-diffusion à l'interface du Cu/Si avec une épaisseur limitée aux premières couches supérieures du substrat. Dans ce cas le mode de croissance est considéré quasi-épitaxiale. Par contre, lorsque l'énergie augmente, l'épaisseur de la phase d'inter-diffusion augmente. De plus, cette augmentation permet de diminuer la rugosité de surface du film. Nous avons observé le même comportement par l'augmentation de la température du substrat. Ces résultats sont causés par la haute mobilité des atomes déposées sur la surface du substrat. Cela indique que les atomes reçoivent une énergie supplémentaire qui leur permet de diffuser vers les sites préférables dans la surface. En addition, l'analyse de la structure du film par RDF montre que la structure du film se transforme d'une structure cristalline à faible énergie d'incidence vers une structure amorphe à haute énergie d'incidence.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié la croissance des couches minces du Cu par la technique de dépôt sous des angles obliques, en mettant l'accent sur les différents mécanismes atomiques mis en jeu durant la formation de la microstructure du film. Par cette technique, le flux des atomes arrive sous un angle oblique à la surface du substrat, ce qui permet d'affecter le processus de croissance et par conséquent la formation du film. Il est donc nécessaire, de comprendre le comportement des atomes déposées en variant l'angle d'incidence. Dans ce cas, la dépendance entre les angles d'incidence et les propriétés morphologiques et structurales du film sont analysées et discutées en détail. En effet, pour des angles d'incidence faibles (0° - 45°), la déposition des atomes de Cu sur le substrat forme un film mince uniforme et compact avec une surface lisse. Par contre, à des angles plus élevés (60° - 85°), les atomes du Cu génèrent un film poreux avec le développement des structures colonnaire incliné vers la direction du flux de dépôt. A ces angles, la morphologie de la surface devient plus rugueuse. De plus, l'analyse de l'interface montre la présence d'inter-diffusion entre le film déposé et les couches atomiques du substrat. Le résultat révèle que les angles d'incidence ont peu d'effet sur la phase d'inter-diffusion et que la pénétration des atomes du Cu dans le substrat est limitée aux premières couches supérieures du substrat. De plus, la densité du film est

diminuée quand l'angle d'incidence dépasse 60° . Cette observation est due à l'augmentation de la concentration des vides dans le cas des angles plus élevé. Enfin, après le processus de croissance, nous avons analysé la contrainte résiduelle du film. Les résultats montrent que le film se transforme d'un état de compression sous des faibles angles à un état de traction lorsque l'angle de déposition dépasse 60° .

Dans la dernière partie, nous avons introduit un autre processus après la formation du film mince du Cu qui est le processus de recuit thermique. Dans cette étude, nous avons expliqué l'importance de ce processus sur la cristallisation du film ainsi que l'amélioration de l'état de surface. Nous avons également, contrôlé l'effet de la température du substrat et le taux de dépôt lors de la croissance du film. Dans cette étape, nous avons commencé par la formation du film avant d'entamer la phase du processus de recuit. Les résultats obtenus, montrent qu'avec un taux de dépôt élevé de 10 at/ps, les atomes du Cu croissent suivant un mode de croissance de type 3D (croissance en îlots). Dans ce cas, nous avons observé que les couches atomiques qui constituent le film présentent un arrangement désordonné, ce qui montre que le film a une structure amorphe. Mais lorsque le taux de dépôt diminue à 1 at/ps, le mode de croissance change à un mode de type 2D (le film se forme en mode de couche par couche). Dans ce cas, les couches atomiques du film montrent un arrangement ordonné et le film présente une structure cristalline. Durant la déposition du film, nous avons également observé le phénomène d'inter-diffusion entre les atomes du film et les atomes du substrat au niveau de l'interface. Le résultat montre que le taux de pénétration des atomes du film dans la surface du substrat augmente avec le taux de dépôt et la température du substrat. De plus, la rugosité de la surface du film avec un taux de dépôt de 10 at/ps est inférieure devant celle obtenu à un taux de dépôt de 1 at/ps. D'autant plus, après la formation du film, nous avons performé le processus de recuit. Les résultats montrent que ce processus affecte fortement les propriétés microstructurales du film. Nous avons observé une amélioration considérable de réorganisation des atomes dans les couches du film ainsi que la rugosité de la surface. Les résultats montrent qu'après le recuit, les couches atomiques se transforment d'un état désordonné à un état ordonné. Cela est dû à la haute température du processus de recuit, ce qui permet aux atomes de diffuser facilement dans la surface du substrat. En addition, nous avons analysé la structure du film par RDF à partir duquel, On a montré qu'avant le processus de recuit, le film présente une structure amorphe à des taux de dépôt de (10 at/ps, 5 at/ps) et une structure cristalline à un taux de dépôt de 1 at/ps. Par contre, après le

recuit, nous avons observé que la structure du film se transforme à une structure cristalline de *cfc*.

En résumé, la présente thèse contribue à la compréhension des comportements structuraux et morphologiques des couches minces du Cu déposés sur un substrat de Si(001). Par l'utilisation de la méthode de dynamique moléculaire, nous sommes arrivés à fournir une meilleure explication de ce phénomène, à l'échelle atomique. Nous avons pu également, simuler plusieurs processus de croissance afin de comprendre la relation entre les paramètres de dépôt et les propriétés du film mince.

Ce travail en perspective devrait servir à l'expérimentateur à une optimisation fine des processus d'élaboration du film et à la conception des couches minces du Cu avec des propriétés structurales et morphologiques faisables. Les résultats obtenus sont très motivants afin d'étendre nos études et contribuer au développement de ce domaine des matériaux tant à l'échelle scientifique qu'à l'échelle industrielle. Par la suite, nous souhaitons de compléter en les études de l'interface sur les autres surfaces, puis nous étudions les propriétés physique (mécaniques, électriques, optiques) des couches minces de Cu déposé sur le substrat du Si.

RÉFÉRENCES

- [1] Mikio Taguchi, Ayumu Yano, Satoshi Tohoda, Kenta Matsuyama, Yuya Nakamura, Takeshi Nishiwaki, Kazunori Fujita, and Eiji Maruyama. 24.7% record efficiency hit solar cell on thin silicon wafer. *IEEE Journal of photovoltaics*, 4(1) :96–99, 2013.
- [2] Oscar Borrero-López, Mark Hoffman, Avi Bendavid, and Phil J Martin. Mechanical properties and scratch resistance of filtered-arc-deposited titanium oxide thin films on glass. *Thin Solid Films*, 519(22) :7925–7931, 2011.
- [3] Luca Pilia, Michele Serri, Michio M Matsushita, Kunio Awaga, Sandrine Heutz, and Neil Robertson. Giant magnetoresistance in a molecular thin film as an intrinsic property. *Advanced Functional Materials*, 24(16) :2383–2388, 2014.
- [4] C Foucher, B Guilhabert, N Laurand, and MD Dawson. Wavelength-tunable colloidal quantum dot laser on ultra-thin flexible glass. *Applied Physics Letters*, 104(14) :141108, 2014.
- [5] Edward Dechaumphai, Dylan Lu, Jimmy J Kan, Jaeyun Moon, Eric E Fullerton, Zhao-wei Liu, and Renkun Chen. Ultralow thermal conductivity of multilayers with highly dissimilar debye temperatures. *Nano letters*, 14(5) :2448–2455, 2014.
- [6] Jean-Marc Joubert, Wisline St-Fleur, Julia Sarthou, Antonin Steckmeyer, and Benjamin Fournier. Equilibrium characterization and thermodynamic calculations on highly alloyed refractory steels. *Calphad*, 46 :55–61, 2014.
- [7] Donald M Mattox. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. William Andrew, 2010.
- [8] Karl Jacobi. Chemical composition and morphology of silicon surfaces. In *Handbook of Thin Film Process Technology*, pages G2–G2. Institute of Physics Publishing, 2001.

- [9] Rointan F Bunshah. Handbook of hard coatings, editor noyes publication, 2001.
- [10] Peter M Martin. *Handbook of deposition technologies for films and coatings : science, applications and technology*. William Andrew, 2009.
- [11] A Pimpinelli and J Villan. Physique de la croissance cristalline, 1999.
- [12] H Myazaki and K Hinode. Y, homma and k. mukai. *Jpn. J. Appl. Phys*, 48 :329, 1987.
- [13] Jian Li, JW Mayer, and EG Colgan. Oxidation and protection in copper and copper alloy thin films. *Journal of applied physics*, 70(5) :2820–2827, 1991.
- [14] JM Purswani, T Spila, and D Gall. Growth of epitaxial cu on mgo (001) by magnetron sputter deposition. *Thin Solid Films*, 515(3) :1166–1170, 2006.
- [15] Kah-Yoong Chan and Bee-San Teo. Atomic force microscopy (afm) and x-ray diffraction (xrd) investigations of copper thin films prepared by dc magnetron sputtering technique. *Microelectronics Journal*, 37(10) :1064–1071, 2006.
- [16] DP Tracy and DB Knorr. Texture and microstructure of thin copper films. *Journal of electronic materials*, 22(6) :611–616, 1993.
- [17] Tadahiro Ohmi. Advanced copper metallization technology for ulsi interconnects. *Solid State Technol.*, 35(4) :47–52, 1992.
- [18] Chin-An Chang. Formation of copper silicides from cu (100)/si (100) and cu (111)/si (111) structures. *Journal of applied physics*, 67(1) :566–569, 1990.
- [19] Chin-An Chang, Joyce C Liu, and Joseph Angilello. Epitaxy of (100) cu on (100) si by evaporation near room temperatures : In-plane epitaxial relation and channeling analysis. *Applied physics letters*, 57(21) :2239–2240, 1990.
- [20] BG Demczyk, R Naik, G Auner, C Kota, and U Rao. Growth of cu films on hydrogen terminated si (100) and si (111) surfaces. *Journal of applied physics*, 75(4) :1956–1961, 1994.
- [21] H Jiang, TJ Klemmer, JA Barnard, and EA Payzant. Epitaxial growth of cu on si by magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 16(6) :3376–3383, 1998.

- [22] J Echigoya, H Enoki, T Satoh, T Waki, T Ohmi, M Otsuki, and T Shibata. Thin film reaction and interface structure of cu on si. *Applied surface science*, 56 :463–468, 1992.
- [23] P Bai, GR Yang, L You, TM Lu, and DB Knorr. Room-temperature epitaxy of cu on si (111) using partially ionized beam deposition. *Journal of Materials Research*, 5(5) :989–997, 1990.
- [24] CS Liu and LJ Chen. Interfacial reactions of ultrahigh-vacuum-deposited cu thin films on atomically cleaned (111) si. i. phase formation and interface structure. *Journal of applied physics*, 74(9) :5501–5506, 1993.
- [25] Christian Emil Botez, Paul F Miceli, and PW Stephens. Temperature dependence of surface roughening during homoepitaxial growth on cu (001). *Physical Review B*, 64(12) :125427, 2001.
- [26] Yongzhi Cao, Junjie Zhang, Chao Wu, and Fuli Yu. Effect of incident angle on thin film growth : a molecular dynamics simulation study. *Thin Solid Films*, 544 :496–499, 2013.
- [27] Zhengdong Weng, Feng Zhang, Chaoqun Xu, and Jianqiu Zhou. The effect of incident energy, incident angle and substrate temperature on surface morphology and atomic distribution of niti films. *Materials & Design*, 187 :108350, 2020.
- [28] Kazumasa Yorizane and Yasunori Yamamura. Molecular dynamics studies of thin film growth by ionized cluster beam deposition. *Computational materials science*, 14(1-4) :241–247, 1999.
- [29] Krishna Seshan. *Handbook of thin film deposition processes and techniques*. William Andrew, 2001.
- [30] Sihem Abed. Elaboration et caractérisation de couches minces d’oxyde de zinc obtenues par spray pyrolyse. 2005.
- [31] Milana C Vasudev, Kyle D Anderson, Timothy J Bunning, Vladimir V Tsukruk, and Rajesh R Naik. Exploration of plasma-enhanced chemical vapor deposition as a method for thin-film fabrication with biological applications. *ACS applied materials & interfaces*, 5(10) :3983–3994, 2013.

- [32] H Albers, LTN Hilderink, E Szilagyi, F Paszti, PV Lambeck, and Th JA Popma. Reduction of hydrogen induced losses in pecvd-sio/sub x/n/sub y/optical waveguides in the near infrared. In *LEOS'95. IEEE Lasers and Electro-Optics Society 1995 Annual Meeting. 8th Annual Meeting. Conference Proceedings*, volume 2, pages 88–89. IEEE, 1995.
- [33] I Menous, L Mahiou, R Tadjine, A Touati, A Lefgoum, et al. Silicon nitride film for solar cells. *Renewable Energy*, 33(10) :2289–2293, 2008.
- [34] Henley Frank Sterling and Richard Charles George Swann. Method of forming silicon oxide coatings in an electric discharge, April 11 1972. US Patent 3,655,438.
- [35] Chien-wei Li, David Nalewajek, Martin Cheney, Jingyu Lao, Eric Eisenbraun, Min Li, Nathaniel Berliner, Mikko Ritala, Markku Leskela, Kaupo Kukli, et al. Organometallic precursors and related intermediates for deposition processes, their production and methods of use, August 18 2011. US Patent App. 12/067,285.
- [36] Gerald B Stringfellow. *Organometallic vapor-phase epitaxy : theory and practice*. Elsevier, 1999.
- [37] Larry L Hench and Jon K West. The sol-gel process. *Chemical reviews*, 90(1) :33–72, 1990.
- [38] C Jeffrey Brinker and George W Scherer. *Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press, 2013.
- [39] John B Mooney and Shirley B Radding. Spray pyrolysis processing. *Annual review of materials science*, 12 :81–101, 1982.
- [40] Abhijit Gurav, Toivo Kodas, Tammy Pluym, and Yun Xiong. Aerosol processing of materials. *Aerosol science and technology*, 19(4) :411–452, 1993.
- [41] Dainius Perednis and Ludwig J Gauckler. Thin film deposition using spray pyrolysis. *Journal of electroceramics*, 14(2) :103–111, 2005.
- [42] Jae-Kwang Kim. Supercritical synthesis in combination with a spray process for 3d porous microsphere lithium iron phosphate. *CrystEngComm*, 16(13) :2818–2822, 2014.

- [43] Mu-Rong Yang, Tsung-Hsien Teng, and She-Hung Wu. Lifepo₄/carbon cathode materials prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of power Sources*, 159(1) :307–311, 2006.
- [44] Tsung-Hsien Teng, Mu-Rong Yang, She-hung Wu, and Yi-Ping Chiang. Electrochemical properties of life_{0.9}mg_{0.1}po₄/carbon cathode materials prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *Solid State Communications*, 142(7) :389–392, 2007.
- [45] M Takahashi, J Tani, H Kido, A Hayashi, K Tadanaga, and M Tatsumisago. Thin film electrode materials li₄ti₅o₁₂ and licoo₂ prepared by spray pyrolysis method. In *IOP Conference Series. Materials Science and Engineering (Online)*, volume 18, 2011.
- [46] Brent Fultz and James M Howe. The tem and its optics. In *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, pages 63–121. Springer, 2001.
- [47] Peter Bernhard Hirsch. Electron microscopy of thin crystals, butterworths, london. , 1974.
- [48] Srinivasa M Salapaka and Murti V Salapaka. Scanning probe microscopy. *IEEE Control Systems Magazine*, 28(2) :65–83, 2008.
- [49] DW Pashley. The study of epitaxy in thin surface films. *Advances in Physics*, 5(18) :173–240, 1956.
- [50] S Guha, A Madhukar, and KC Rajkumar. Onset of incoherency and defect introduction in the initial stages of molecular beam epitaxial growth of highly strained in x ga_{1-x}as on gaas (100). *Applied Physics Letters*, 57(20) :2110–2112, 1990.
- [51] Ernst Bauer. Phänomenologische theorie der kristallabscheidung an oberflächen. i. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 110(1-6) :372–394, 1958.
- [52] Stella Q Hong, Craig M Comrie, Stephen W Russell, and James W Mayer. Phase formation in cu-si and cu-ge. *Journal of applied physics*, 70(7) :3655–3660, 1991.
- [53] WJ Ward and KM Carroll. Diffusion of copper in the copper-silicon system. *Journal of the Electrochemical Society*, 129(1) :227, 1982.

- [54] JGM Becht, FJJ Van Loo, and R Metselaar. The influence of phosphorus on the solid state reaction between copper and silicon. *reactivity of solids*, 6(1) :45–59, 1988.
- [55] D Gilles, W Bergholz, and W Schröter. Diffusion of manganese in silicon studied by deep-level transient spectroscopy and tracer measurements. *Journal of applied physics*, 59(10) :3590–3593, 1986.
- [56] Eicke R Weber. Transition metals in silicon. *Applied Physics A*, 30(1) :1–22, 1983.
- [57] AM Ektessabi. Temperature dependence of atomic mixing at the copper-silicon interface. *Thin solid films*, 236(1-2) :135–139, 1993.
- [58] RN Hall and J H_ Racette. Diffusion and solubility of copper in extrinsic and intrinsic germanium, silicon, and gallium arsenide. *Journal of Applied Physics*, 35(2) :379–397, 1964.
- [59] A Mesli, T Heiser, and E Mulheim. Copper diffusivity in silicon : A re-examination. *Materials Science and Engineering : B*, 25(2-3) :141–146, 1994.
- [60] J Reichel and S Sevcik. Neutralization of acceptors and formation of agglomerates in silicon wafers due to intrinsic point defects created by chemomechanical polishing and by quenching. *physica status solidi (a)*, 103(2) :413–420, 1987.
- [61] RW Balluffi and JM Bkakely. Special aspects of diffusion in thin films. *Thin Solid Films*, 25(2) :363–392, 1975.
- [62] M Hanbücken and G Le Lay. Formation of noble-metal-si (100) interfaces. *Surface Science*, 168(1-3) :122–132, 1986.
- [63] Fo Ringeisen, J Derrien, E Daugy, JM Layet, P Mathiez, and F Salvan. Formation and properties of the copper silicon (111) interface. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics Processing and Phenomena*, 1(3) :546–552, 1983.
- [64] H Kemmann, F Müller, and H Neddermeyer. Aes, leed and tds studies of cu on si (111) 7×7 and si (100) 2×1 . *Surface Science*, 192(1) :11–26, 1987.
- [65] T Ikeda, Y Kawashima, H Itoh, and T Ichinokawa. Surface structures and growth mode for the cu/si (110) surfaces depending on heat treatment. *Surface science*, 342(1-3) :11–20, 1995.

- [66] I Hashim, B Park, and HA Atwater. Epitaxial growth of cu (001) on si (001) : Mechanisms of orientation development and defect morphology. *Applied physics letters*, 63(20) :2833–2835, 1993.
- [67] Jürgen Hafner. Ab-initio simulations of materials using vasp : Density-functional theory and beyond. *Journal of computational chemistry*, 29(13) :2044–2078, 2008.
- [68] Bernard R Brooks, Robert E Bruccoleri, Barry D Olafson, David J States, S a Swaminathan, and Martin Karplus. Charmm : a program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations. *Journal of computational chemistry*, 4(2) :187–217, 1983.
- [69] Steve Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of computational physics*, 117(1) :1–19, 1995.
- [70] William C Swope, Hans C Andersen, Peter H Berens, and Kent R Wilson. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules : Application to small water clusters. *The Journal of chemical physics*, 76(1) :637–649, 1982.
- [71] Michael P Allen and Dominic J Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Oxford university press, 2017.
- [72] James M Haile, Ian Johnston, A John Mallinckrodt, and Susan McKay. Molecular dynamics simulation : elementary methods. *Computers in Physics*, 7(6) :625–625, 1993.
- [73] Nicholas Metropolis, Arianna W Rosenbluth, Marshall N Rosenbluth, Augusta H Teller, and Edward Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *The journal of chemical physics*, 21(6) :1087–1092, 1953.
- [74] Herman JC Berendsen, JPM van Postma, Wilfred F van Gunsteren, ARHJ DiNola, and Jan R Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of chemical physics*, 81(8) :3684–3690, 1984.
- [75] Hans C Andersen. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *The Journal of chemical physics*, 72(4) :2384–2393, 1980.

- [76] Shuichi Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of chemical physics*, 81(1) :511–519, 1984.
- [77] Avinash M Dongare and Leonid V Zhigilei. A new embedded atom method potential for atomic-scale modeling of metal-silicon systems. *Proceeding of ICCES*, 5 :1–10, 2005.
- [78] Murray S Daw and Michael I Baskes. Embedded-atom method : Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Physical Review B*, 29(12) :6443, 1984.
- [79] Frank H Stillinger and Thomas A Weber. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Physical review B*, 31(8) :5262, 1985.
- [80] Chin-Lung Kuo and Paulette Clancy. Meam molecular dynamics study of a gold thin film on a silicon substrate. *Surface science*, 551(1-2) :39–58, 2004.
- [81] Y Zhang, N Mattern, and J Eckert. Molecular dynamic simulation study of the structural anisotropy in cu50zr50 and cu64. 5zr35. 5 metallic glasses induced by static uniaxial loading within the elastic regime. *Journal of Alloys and Compounds*, 509 :S74–S77, 2011.
- [82] M Tahiri, S Trady, A Hasnaoui, M Mazroui, K Saadouni, and K Sbiaai. Structural properties of al and tial3 metallic glasses—an embedded atom method study. *Modern Physics Letters B*, 30(16) :1650170, 2016.
- [83] CC Wang and CH Wong. Structural properties of zrxcu90- xal10 metallic glasses investigated by molecular dynamics simulations. *Journal of alloys and compounds*, 510(1) :107–113, 2012.
- [84] I Matrane, E Elkoraychy, K Sbiaai, M Mazroui, and Y Boughaleb. Numerical study of self-and heterodiffusion on clean unreconstructed and missing-row reconstructed pt (110) surfaces. *physica status solidi (b)*, 253(5) :875–882, 2016.
- [85] A Kotri, E El Koraychy, M Mazroui, and Y Boughaleb. Static investigation of adsorption and hetero-diffusion of copper, silver, and gold adatoms on the (111) surface. *Surface and Interface Analysis*, 49(8) :705–711, 2017.

- [86] H Mes-adi, Y Lachtioui, K Saadouni, and M Mazroui. Morphology and surface properties of cu thin film on si (001). *Thin Solid Films*, 698 :137853, 2020.
- [87] Jun Zhang, Chong Liu, Yonghua Shu, and Jing Fan. Growth and properties of cu thin film deposited on si (0 0 1) substrate : a molecular dynamics simulation study. *Applied Surface Science*, 261 :690–696, 2012.
- [88] Akio Yasukawa. Using an extended tersoff interatomic potential to analyze the static-fatigue strength of sio2 under atmospheric influence. *JSME international journal. Ser. A, Mechanics and material engineering*, 39(3) :313–320, 1996.
- [89] Seunghwa Ryu and Wei Cai. A gold–silicon potential fitted to the binary phase diagram. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 22(5) :055401, 2010.
- [90] Murray S Daw and Michael I Baskes. Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals. *Physical review letters*, 50(17) :1285, 1983.
- [91] J Tersoff. Empirical interatomic potential for carbon, with applications to amorphous carbon. *Physical Review Letters*, 61(25) :2879, 1988.
- [92] JJPRB Tersoff. Modeling solid-state chemistry : Interatomic potentials for multicomponent systems. *Physical review B*, 39(8) :5566, 1989.
- [93] W Sekkal, B Bouhafs, H Aourag, and M Certier. Molecular-dynamics simulation of structural and thermodynamic properties of boron nitride. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 10(23) :4975, 1998.
- [94] Byeong-Joo Lee, Jae-Hyeok Shim, and MI Baskes. Semiempirical atomic potentials for the fcc metals cu, ag, au, ni, pd, pt, al, and pb based on first and second nearest-neighbor modified embedded atom method. *Physical Review B*, 68(14) :144112, 2003.
- [95] Byeong-Joo Lee and MI Baskes. Second nearest-neighbor modified embedded-atom-method potential. *Physical Review B*, 62(13) :8564, 2000.
- [96] Michael I Baskes. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities. *Physical review B*, 46(5) :2727, 1992.

- [97] Bohumir Jelinek, Sebastien Groh, Mark F Horstemeyer, Jeffery Houze, Seong-Gon Kim, Gregory J Wagner, Amitava Moitra, and Michael I Baskes. Modified embedded atom method potential for al, si, mg, cu, and fe alloys. *Physical Review B*, 85(24) :245102, 2012.
- [98] JC Zhang, C Chen, QX Pei, Q Wan, WX Zhang, and ZD Sha. Ab initio molecular dynamics study of the local atomic structures in monatomic metallic liquid and glass. *Materials & Design*, 77 :1–5, 2015.
- [99] J Dana Honeycutt and Hans C Andersen. Molecular dynamics study of melting and freezing of small lennard-jones clusters. *Journal of Physical Chemistry*, 91(19) :4950–4963, 1987.
- [100] Helio Tsuzuki, Paulo S Branicio, and José P Rino. Structural characterization of deformed crystals by analysis of common atomic neighborhood. *Computer physics communications*, 177(6) :518–523, 2007.
- [101] J Will, A Mitterdorfer, C Kleinlogel, D Perednis, and LJ Gauckler. Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 131(1-2) :79–96, 2000.
- [102] H Holleck, Schier, and V. Multilayer pvd coatings for wear protection. *Surface and Coatings Technology*, 76 :328–336, 1995.
- [103] SCDS PalDey and SC Deevi. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (ti, al) n : a review. *Materials Science and Engineering : A*, 342(1-2) :58–79, 2003.
- [104] Hermann Nienhaus, HS Bergh, Brian Gergen, A Majumdar, WH Weinberg, and EW McFarland. Ultrathin cu films on si (111) : Schottky barrier formation and sensor applications. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 17(4) :1683–1687, 1999.
- [105] CAF Vaz, SJ Steinmuller, C Moutafis, JAC Bland, and A Yu Babkevich. Structural and morphological characterisation of hybrid cu/si (0 0 1) structures. *Surface science*, 601(5) :1377–1383, 2007.

- [106] Ching-Jiung Chu and Tei-Chen Chen. Surface properties of film deposition using molecular dynamics simulation. *Surface and Coatings Technology*, 201(3-4) :1796–1804, 2006.
- [107] Liang Dong, Richard W Smith, and David J Srolovitz. A two-dimensional molecular dynamics simulation of thin film growth by oblique deposition. *Journal of Applied Physics*, 80(10) :5682–5690, 1996.
- [108] Shin-Pon Ju, Cheng-I Weng, Jee-Gong Chang, and Chi-Chuan Hwang. A molecular dynamics study of deposition rate dependence of film morphology in the sputtering process. *Surface and Coatings Technology*, 149(2-3) :135–142, 2002.
- [109] Guo Zhu, Jiangping Sun, Libin Zhang, and Zhiyin Gan. Molecular dynamics simulation of temperature effects on deposition of cu film on si by magnetron sputtering. *Journal of Crystal Growth*, 492 :60–66, 2018.
- [110] Hengfeng Gong, Wei Lu, Lumin Wang, Gongping Li, and Shixu Zhang. The effects of substrate size and temperature on the deposition of cu clusters on a si substrate. *Journal of Applied Physics*, 112(2) :024903, 2012.
- [111] Hengfeng Gong, Wei Lu, Lumin Wang, Gongping Li, and Shixun Zhang. The effect of deposition velocity and cluster size on thin film growth by cu cluster deposition. *Computational materials science*, 65 :230–234, 2012.
- [112] Lee Rongwu, Pan Zhengying, and Ho Yukun. Molecular-dynamics simulations of slow copper cluster deposition. *Physical Review B*, 53(7) :4156, 1996.
- [113] Y Qiang, Y Thurner, Th Reiners, O Rattunde, and H Haberland. Hard coatings (tin, tixall- xn) deposited at room temperature by energetic cluster impact. *Surface and Coatings Technology*, 100 :27–32, 1998.
- [114] Youqi Ke, Ferdows Zahid, V Timoshevskii, Ke Xia, D Gall, and Hong Guo. Resistivity of thin cu films with surface roughness. *Physical Review B*, 79(15) :155406, 2009.
- [115] A Savchenkov, P Shukrinov, Pingo Mutombo, J Slezák, and V Cháb. Initial stages of cu/si interface formation. *Surface science*, 507 :889–894, 2002.

- [116] Richard W Smith and David J Srolovitz. Void formation during film growth : A molecular dynamics simulation study. *Journal of applied physics*, 79(3) :1448–1457, 1996.
- [117] Kevin Robbie and MJ Brett. Sculptured thin films and glancing angle deposition : Growth mechanics and applications. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 15(3) :1460–1465, 1997.
- [118] Kevin Robbie, Michael J Brett, and Akhlesh Lakhtakia. First thin film realization of a helicoidal bianisotropic medium. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 13(6) :2991–2993, 1995.
- [119] David J Poxson, Mei-Ling Kuo, Frank W Mont, Y-S Kim, Xing Yan, Roger E Welser, Ashok K Sood, Jaehee Cho, Shawn-Yu Lin, and E Fred Schubert. High-performance antireflection coatings utilizing nanoporous layers. *MRS bulletin*, 36(6) :434–438, 2011.
- [120] RN Tait, T Smy, and MJ Brett. Modelling and characterization of columnar growth in evaporated films. *Thin Solid Films*, 226(2) :196–201, 1993.
- [121] Xudong Fan and Ian M White. Optofluidic microsystems for chemical and biological analysis. *Nature photonics*, 5(10) :591, 2011.
- [122] Po-Wei Chi, Chih-Wei Su, and Da-Hua Wei. Control of hydrophobic surface and wetting states in ultra-flat zno films by glad method. *Applied Surface Science*, 404 :380–387, 2017.
- [123] Neil J Vickers. Animal communication : when i’m calling you, will you answer too ? *Current biology*, 27(14) :R713–R715, 2017.
- [124] Tansel Karabacak, G-C Wang, and T-M Lu. Physical self-assembly and the nucleation of three-dimensional nanostructures by oblique angle deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 22(4) :1778–1784, 2004.
- [125] Liju Elias and A Chitharanjan Hegde. Electrodeposition of laminar coatings of ni–w alloy and their corrosion behaviour. *Surface and Coatings Technology*, 283 :61–69, 2015.

- [126] Paulo Pedrosa, Armando Ferreira, Jean-Marc Cote, Nicolas Martin, Mohammad Arab Pour Yazdi, Alain Billard, Senentxu Lanceros-Mendez, and Filipe Vaz. Influence of the sputtering pressure on the morphological features and electrical resistivity anisotropy of nanostructured titanium films. *Applied Surface Science*, 420 :681–690, 2017.
- [127] Philippe Stempflé, Aurélien Besnard, Nicolas Martin, Anne Domatti, and Jamal Takadoun. Accurate control of friction with nanosculptured thin coatings : application to gripping in microscale assembly. *Tribology International*, 59 :67–78, 2013.
- [128] S Lucas and P Moskovkin. Simulation at high temperature of atomic deposition, islands coalescence, ostwald and inverse ostwald ripening with a general simple kinetic monte carlo code. *Thin Solid Films*, 518(18) :5355–5361, 2010.
- [129] V Godinho, P Moskovkin, Rafael Álvarez, J Caballero-Hernández, R Schierholz, B Bera, J Demarche, Alberto Palmero, A Fernández, and S Lucas. On the formation of the porous structure in nanostructured a-si coatings deposited by dc magnetron sputtering at oblique angles. *Nanotechnology*, 25(35) :355705, 2014.
- [130] SV Kesapragada and D Gall. Anisotropic broadening of cu nanorods during glancing angle deposition. *Applied physics letters*, 89(20) :203121, 2006.
- [131] Pedro Salazar, Victor Rico, Rafael Rodríguez-Amaro, Juan P Espinós, and Agustín R González-Elipé. New copper wide range nanosensor electrode prepared by physical vapor deposition at oblique angles for the non-enzymatic determination of glucose. *Electrochimica Acta*, 169 :195–201, 2015.
- [132] Bankim J Sanghavi, Shaikh M Mobin, Pradeep Mathur, Goutam K Lahiri, and Ashwini K Srivastava. Biomimetic sensor for certain catecholamines employing copper (ii) complex and silver nanoparticle modified glassy carbon paste electrode. *Biosensors and Bioelectronics*, 39(1) :124–132, 2013.
- [133] J Zhang, JP Cheng, M Li, L Liu, F Liu, and XB Zhang. Flower-like nickel–cobalt binary hydroxides with high specific capacitance : tuning the composition and asymmetric capacitor application. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 743 :38–45, 2015.
- [134] Libo Shi, Xiang Zhu, Tingting Liu, Hongli Zhao, and Minbo Lan. Encapsulating cu

- nanoparticles into metal-organic frameworks for nonenzymatic glucose sensing. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 227 :583–590, 2016.
- [135] T Smy, D Vick, MJ Brett, SK Dew, AT Wu, JC Sit, and KD Harris. Three-dimensional simulation of film microstructure produced by glancing angle deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 18(5) :2507–2512, 2000.
- [136] Motofumi Suzuki and Yasunori Taga. Numerical study of the effective surface area of obliquely deposited thin films. *Journal of Applied Physics*, 90(11) :5599–5605, 2001.
- [137] Bradley C Hubartt, Xuejing Liu, and Jacques G Amar. Large-scale molecular dynamics simulations of glancing angle deposition. *Journal of Applied Physics*, 114(8) :083517, 2013.
- [138] Yang Liu, Yue Zhao, Yue Feng, Jiesheng Shen, Xiaoyan Liang, Jian Huang, Jiahua Min, Linjun Wang, and Weimin Shi. The influence of incident angle on physical properties of a novel back contact prepared by oblique angle deposition. *Applied Surface Science*, 363 :252–258, 2016.
- [139] Jun Zhang, Chong Liu, and Jing Fan. Comparison of cu thin films deposited on si substrates with different surfaces and temperatures. *Applied surface science*, 276 :417–423, 2013.
- [140] Tansel Karabacak, JP Singh, Y-P Zhao, G-C Wang, and T-M Lu. Scaling during shadowing growth of isolated nanocolumns. *Physical Review B*, 68(12) :125408, 2003.
- [141] MO Jensen and MJ Brett. Porosity engineering in glancing angle deposition thin films. *Applied Physics A*, 80(4) :763–768, 2005.
- [142] G Palasantzas, SA Koch, and J Th M De Hosson. Growth front roughening of room-temperature deposited copper nanocluster films. *Applied physics letters*, 81(6) :1089–1091, 2002.
- [143] Xin-Gang Liang and Bo Shi. Two-dimensional molecular dynamics simulation of the thermal conductance of superlattices. *Materials Science and Engineering : A*, 292(2) :198–202, 2000.

- [144] Zheng-Han Hong, Shun-Fa Hwang, and Te-Hua Fang. Atomic-level stress calculation and surface roughness of film deposition process using molecular dynamics simulation. *Computational materials science*, 48(3) :520–528, 2010.
- [145] Z Yu Hang and Carl V Thompson. Effects of oblique-angle deposition on intrinsic stress evolution during polycrystalline film growth. *Acta materialia*, 77 :284–293, 2014.
- [146] Grégory Abadias, Fırat Anđay, Rubenson Mareus, and Cédric Mastail. Texture and stress evolution in hfn films sputter-deposited at oblique angles. *Coatings*, 9(11) :712, 2019.
- [147] Ahcene Siad, Aurélien Besnard, Corinne Nouveau, and Philippe Jacquet. Critical angles in dc magnetron glad thin films. *Vacuum*, 131 :305–311, 2016.
- [148] Fedor V Grigoriev, Vladimir B Sulimov, and Alexander V Tikhonravov. Atomistic simulation of stresses in growing silicon dioxide films. *Coatings*, 10(3) :220, 2020.
- [149] HM Choi, Si-Kyung Choi, O Anderson, and K Bange. Influence of film density on residual stress and resistivity for cu thin films deposited by bias sputtering. *Thin Solid Films*, 358(1-2) :202–205, 2000.
- [150] Xing-bin Jing, Zu-li Liu, and Kai-lun Yao. Molecular dynamics investigation of deposition and annealing behaviors of cu atoms onto cu (0 0 1) substrate. *Applied surface science*, 258(7) :2771–2777, 2012.
- [151] Bo Wu, Jianqiu Zhou, Chen Xue, and Hongxi Liu. Molecular dynamics simulation of the deposition and annealing of nial film on ni substrate. *Applied Surface Science*, 355 :1145–1152, 2015.
- [152] Anh-Vu Pham, Te-Hua Fang, Anh-Son Tran, and Tao-Hsing Chen. Effect of annealing and deposition of cu atoms on ni trench to interface formation and growth mechanisms of cu coating. *Superlattices and Microstructures*, 139 :106402, 2020.
- [153] Zheng-Han Hong, Shun-Fa Hwang, and Te-Hua Fang. Effect of substrate temperature and deposition rate on alloyzation for co or fe onto cu (001) substrate. *Journal of Applied Physics*, 103(12) :124313, 2008.

- [154] H Savaloni, F Babaei, S Song, and F Placido. Characteristics of sculptured cu thin films and their optical properties as a function of deposition rate. *Applied Surface Science*, 255(18) :8041–8047, 2009.
- [155] Benjamin Daiber, Sidharam P Pujari, Steven Verboom, Stefan L Luxembourg, Stefan W Tabernig, Moritz H Futscher, Jumin Lee, Han Zuilhof, and Bruno Ehrler. A method to detect triplet exciton transfer from singlet fission materials into silicon solar cells : Comparing different surface treatments. *The Journal of chemical physics*, 152(11) :114201, 2020.