

Condensation et croissance des couches minces

Introduction

Quel que soit le matériau ou la méthode de dépôt, la formation d'une couche mince sur substrat commence par la nucléation d'une phase condensée à partir d'une couche d'atomes adsorbés. Dans le cas où les énergies d'interaction dépôt-substrat sont faibles par rapport aux liaisons entre atomes du dépôt, il y a formation d'une distribution discontinue de germes tridimensionnels. Le remplissage progressif de la surface de substrat résulte de l'action simultanée de deux phénomènes: la croissance des germes qui est contrôlée par un mécanisme de diffusion de surface des adatoms et la coalescences entre les germes figure 3.1.

Au moment de l'impact sur le substrat, les atomes incidents perdent leurs énergies cinétiques limitant ainsi leur capacité à diffuser dans le substrat. Comme ils sont d'abord adsorbés, ils sont connus sous le nom d'adatoms . Ces derniers se déplacent sur la surface jusqu'à atteindre l'équilibre thermique avec le substrat. Pendant leur déplacement, les adatoms interagissent entre eux; créant ainsi des nucleus appelés aussi «clusters» ou îlots qui poursuivent leur déplacement en se développant et en entrant en collision les uns avec les autres .

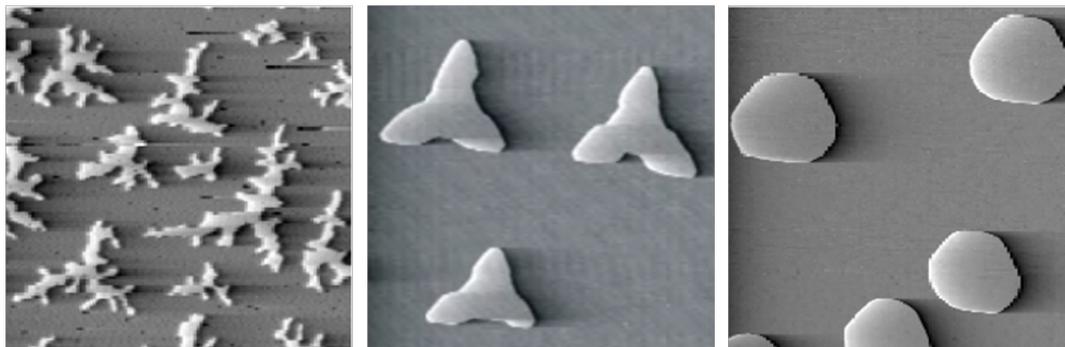


FIGURE 3.1 – Condensation et croissance des couches minces

3.1 Théorie:

3.1.1 Processus élémentaires aux surfaces:

Les processus élémentaires typiques intervenant pendant la croissance sont montrés schématiquement sur la figure 3.2. Les atomes sont déposés sur un substrat avec un flux de dépôt F (a), après l'adsorption, ils diffusent sur la surface (b) jusqu'à ce qu'ils rencontrent d'autres adatoms (c) pour former, en fonction de leur densité et des énergies de liaison, des agrégats 2D ou 3D (d). Lors de leur diffusion, ces adatoms peuvent également s'incorporer dans les marches atomiques et défauts de surface (dislocations, impuretés). Inversement, le détachement d'atomes (e) peut se produire mais la désorption d'atomes est généralement négligeable pour les métaux. Une inter-diffusion de surface peut également avoir lieu. Enfin, les adatoms peuvent diffuser le long d'îlots (f), par-dessus des îlots existants (g) et nucléer dessus. De même, les îlots formés par agrégation peuvent aussi diffuser.

Les processus élémentaires sur la surface d'un substrat, non polarisé, en contact avec les vapeurs sont les suivants:

- Le contact des espèces (atome, ion...etc.) avec la surface;
- La perte d'énergie cinétique de ces espèces par une ou plusieurs re-évaporation et leur diffusion vers un centre de nucléation (formé par exemple par un défaut de structure de la surface) pour créer un cluster.
- La croissance du cluster en trois dimensions pour devenir un îlot;
- La coalescence des îlots pour couvrir la surface entière du substrat;

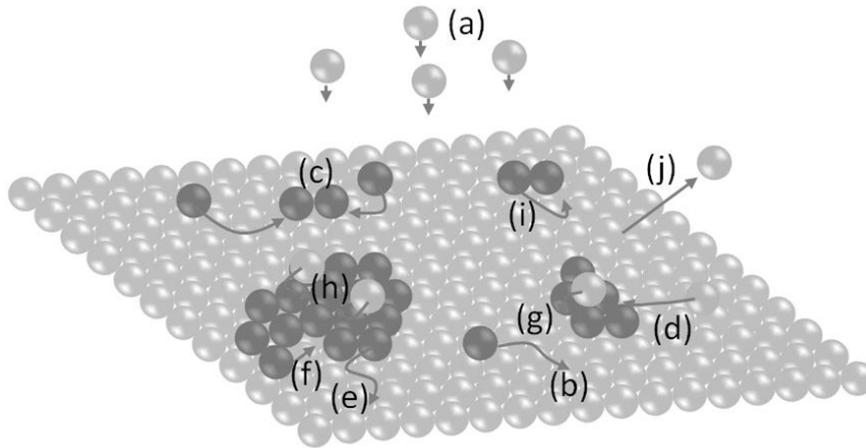


FIGURE 3.2 – Processus élémentaires typiques intervenant lors de la croissance : (a) déposition, (b) diffusion, (c) nucléation, (d) attachement, (e) détachement, (f) diffusion aux sites adjacents, (g) diffusion par étape, (h) nucléation au-dessus des îlots, (i) formation d'un dimère et (j) atome évaporé

Lorsque le substrat est polarisé (comme dans les procédés d'ion plating), on peut ajouter encore les processus suivants:

- La désorption des espèces contaminants;
- L'implantation des ions dans le substrat;
- La pulvérisation des atomes du substrat;
- La création des défauts de structure sur la surface du substrat qui peuvent devenir les sites de nucléation.

Pour comprendre la croissance des films minces, il faut s'intéresser aux processus élémentaires au niveau atomique. La figure 3.3 donne une idée schématique. Les espèces provenant du flux incident sont adsorbées, elles peuvent aussi être désorbées. La désorption étant thermodynamiquement activée est négligeable pour les métaux que l'on dépose à température ambiante ou pas trop élevée. Si les atomes restaient sur le site d'impact, la fluctuation du flux incident entraînerait une rugosité rapidement croissante. On pourrait modéliser cette croissance en colonnes atomiques (SOS : solid on solid) sans interaction soumises à un flux poissonnien d'atomes ; la rugosité serait l'écart-type de cette distribution, c'est à dire qu'elle serait proportionnelle à la racine carrée de l'épaisseur.

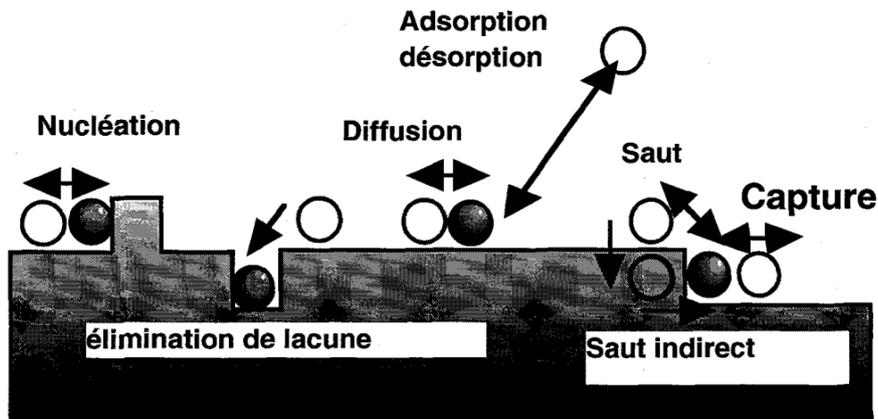


FIGURE 3.3 – Processus élémentaires lors de la croissance des couches minces.

Mais la diffusion atomique sur la surface (ad-atomes) assure une redistribution des atomes. La diffusion des ad-atomes est bien plus facile que la diffusion en volume (énergie d'activation plus faible) et même à température ambiante, elle est active pour les métaux. Cependant, il existe des mécanismes de piégeage des ad-atomes qui vont limiter l'effet de lissage de la surface par la diffusion. Ces pièges sont liés à la nature discrète du réseau cristallin : adsorption d'un ad-atome dans une ad-lacune, nucléation d'îlots de taille suffisante pour être stables (dimères, trimères etc..), capture d'un ad-atome par une marche montante ou descendante, etc. Le processus de capture par une marche peut être très dissymétrique, car lors de la descente de la marche, l'ad-atome se trouve dans une situation très "inconfortable" (figure 3.4). Cet effet (effet Schwoebel) peut, par exemple, avoir un effet stabilisant (lissant) lors de la croissance sur une surface vicinale. Illustrons ceci par un modèle unidimensionnel simplifié, emprunté à Villain [6]. Soit l_0 la taille moyenne des terrasses, et $l(x)$ la taille d'une terrasse particulière à la position x (x est une variable macroscopique contrairement à 1).

Le gradient local de hauteur de la surface par rapport à la pente moyenne peut s'écrire :

$$\nabla z = \frac{1}{l} - \frac{1}{l_0} \approx \frac{l_0 - l}{l_0^2}$$

et le flux latéral d'ad-atomes capturés uniquement par la marche montante (biais total) est égal au produit du flux surfacique incident par le déplacement moyen pour atteindre la marche montante :

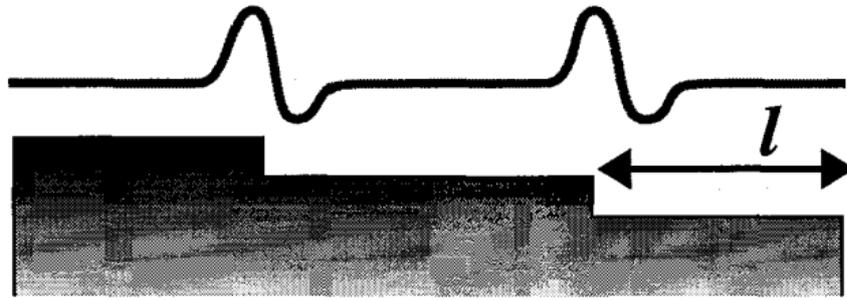


FIGURE 3.4 – Potentiel d'un ad-atome sur une surface vicinale.

$$j = \frac{f \cdot l}{2}$$

L'équation de conservation s'écrit alors :

$$\frac{\partial z}{\partial t} = f - \text{div}(j) = f + \frac{f l_0^2}{2} \nabla^2 z$$

où le signe "+" devant le deuxième terme indique le caractère stabilisant de cet effet. Cependant, ce biais à la diffusion peut être notablement réduit si un mécanisme d'échange permet à l'ad-atome de descendre une marche en poussant celui qui s'y trouve (figure 3.3); ce mécanisme présente une barrière d'énergie plus faible que la descente directe de la marche. En dehors des marches, le mécanisme d'échange peut même constituer le processus dominant assurant la diffusion.

Les barrières d'activation de tous ces processus sont les paramètres clé de la croissance, ils font maintenant l'objet de calculs numériques utilisant des potentiels d'interaction atomiques et pourront fournir les ingrédients de base pour des modèles analytiques ou pour des simulations numériques de type Monte Carlo cinétique de la croissance.

3.2 Régimes de condensation:

3.2.1 Nucléation:

(formation de germes ou de nuclei): Les particules arrivant sur la surface de substrat, elles lui cèdent de l'énergie et sont physiquement adsorbées par la surface du

substrat. Ces particules ne sont pas thermodynamiquement stables et se déplacent sur toute la surface du substrat. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment "clusters" ou "amas" appelés également "nuclei", ils sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables. On dit que le seuil de nucléation a été franchi. Cette première étape est la nucléation.

3.2.2 Coalescence (croissance du nuclei):

Les clusters (îlots) continuent à croître en nombre et en dimension en collectant les atomes qui arrivent sur lui directement ou migrent sur la surface vers lui. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de germination est franchie. Ensuite, ces clusters croissent en taille et en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de germination. Cette étape dépend d'un certain nombre de paramètres de dépôt tels que l'énergie des espèces, leur flux, l'énergie d'activation, l'énergie d'adsorption, l'énergie de désorption, la diffusion thermique et les substrats (la température, la topographie et la nature chimique). Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces adsorbées ou perpendiculaire par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire.

3.2.3 Croissance:

Dans la dernière étape, les îlots commencent à se regrouper pour former des agglomérats en réduisant la surface du substrat non recouverte, en d'autres termes, les îlots deviennent des îles, cette agglomération peut être accélérée par l'augmentation de la température du substrat qui augmentera à son tour la mobilité des surfaces des espèces adsorbées et la croissance des îles continue jusqu'à ce que la structure de la couche passe du type discontinu au type poreux. Peu à peu, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent.

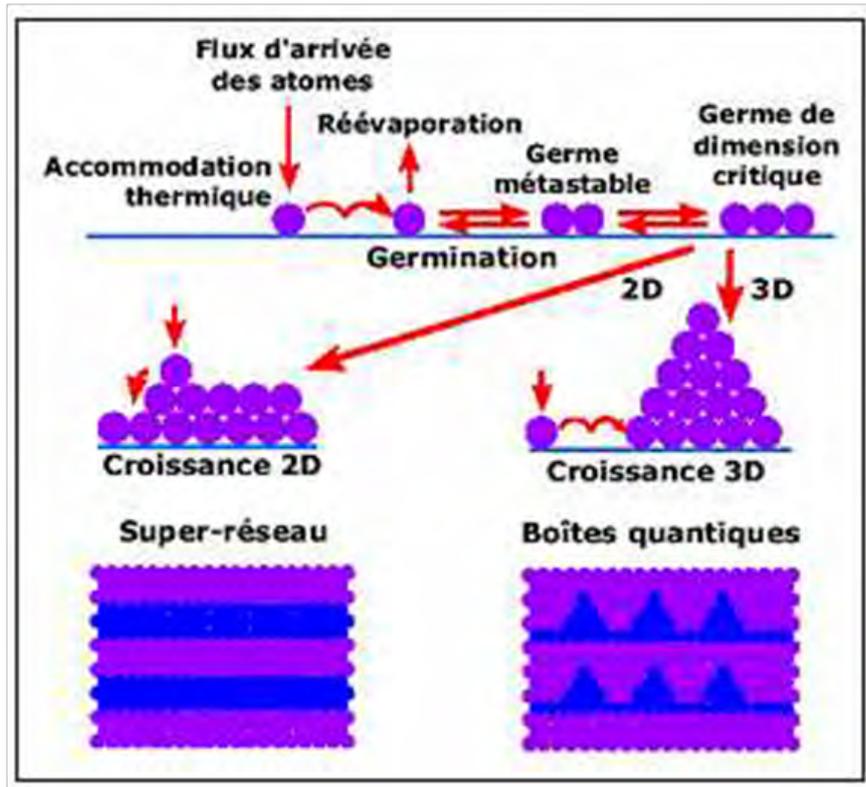


FIGURE 3.5 – Les différentes étapes de croissance d’une couche mince.

3.3 Modes de croissance:

Il existe trois modes principaux de croissance des couches minces sur des substrats comme le représente la figure 3.6. Pendant la croissance tridimensionnelle (3D), de petits groupes (appelés clusters) se forment par nucléation sur la surface de substrat. Ces clusters continuent à croître pour former des « îles » qui, en s’étendant, pour former une couche continue.

Ce type de croissance se produit lorsque les atomes formant la couche déposée sont plus solidement liés entre eux qu’avec les atomes du substrat, ce qui est par exemple les couches métallique déposées sur des isolants ou des substrats contaminés.

Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat, les modes de nucléation et de croissance d’îlots peuvent être décrits selon le mode d’assemblage de volumes élémentaires comme étant :

3.3.1 De type îles (appelé Volmer-Weber) :

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

3.3.2 De type couche (appelé Frank-van der Merwe) :

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

Ce type de nucléation se produit lorsque le dépôt a une composition similaire à celle du substrat. Exemples :

- Cd sur W (polycristallin);
- Pb sur Cu (monocristallin, surface formée par le plan (111));
- Bi sur Cu (100);
- Ga_{1-x}Al_xAs sur GaAs.

3.3.3 De type mixte (appelé Stranski-Krastanov) :

La nucléation et la croissance de Stranski-Krastanov commencent par la nucléation selon un modèle bidimensionnel, suivie par une croissance tridimensionnelle. ce mécanisme est typique du dépôt d'un métal sur un métal et des dépôts à basse température, quand la mobilité des adatoms est réduite. la première couche monoatomique est modifiée soit par réaction chimique avec le substrat (si les matériaux réagissent entre eux), soit par contraintes mécaniques. Le flux d'espèces arrivant par la suite sur le substrat rencontre une surface différente, et la croissance à un caractère tridimensionnel. les exemples de croissance S-K sont entre autres trouvés dans les dépôts suivants:

- Cu sur Ag (111). -Cu sur Mo (100), Sb sur W (110)...

Le troisième mode de croissance, nommé Stranski-Krastanov, est une combinaison des deux modes précédents : après un début de croissance bidimensionnelle, on observe un changement de mode de croissance alors que la formation d'îlots devient énergétiquement favorable.

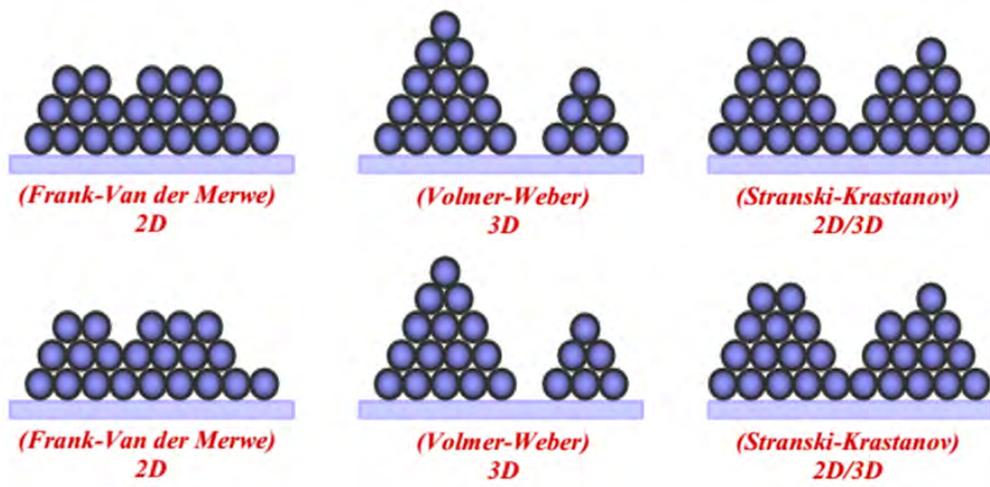


FIGURE 3.6 – Modes de croissance de couches minces.