

## Thin film for mechanics and energy



Alexandre Pradon

- alexandre.pradon@universite-paris-saclay.fr
- Office: PUIO A107

université  
PARIS-SACLAY



## Ability development

- Knowledge :
  - Thin film definition and interest
  - Thin film growth on a substrate
  - Plasma introduction
- Skills :
  - Characterization technics
  - Synthesis
  - Oral presentation
- Attitude :
  - Autonomy
  - Team work
  - Punctuality, scientific rigor



## Planning

Session	Target
Session 1 – 10/11/2023	Thin film introduction
Session 2 – 10/11/2023	Thin film growth conditions 1/2
Session 3 – 13/11/2023	Thin film growth conditions 2/2 and plasma introduction
Session 4 – 13/11/2023	Kick-off for your synthesis project
Session 5 – 17/11/2023	Synthesis project (IUT Orsay)
Session 6 – 17/11/2023	Synthesis project (IUT Orsay)
Session 7 – 01/12/2023	Synthesis project (IUT Orsay)
Session 8 – 01/12/2023	Synthesis project (IUT Orsay)
Session 9 – 05/12/2023	Characterization technics (oral presentation)
Session 10 – 06/12/2023	Evaluation
Session 11 – 15/12/2023	Oral presentation of your synthesis project

## Oral presentation in session 9

### Homework, group of 3 students

#### Goals:

- 3 minutes oral presentation about a characterization technic:
  - 1) Quick description of the technic
  - 2) What kind of information is obtained
  - 3) Pros and uses for thin film application
- Ability assessment (evaluation chart provided)

#### Choose your group/technic!

Four-terminal sensing, ellipsometry, AFM, UV-vis or IR spectroscopy , XPS, SIMS, Auger

## Oral presentation in session 9

### Evaluation chart:

Compétence	Compétence ciblée	compétence marquée	compétence assurée	compétence acceptable	compétence peu développée	compétence très peu développée
s'approprier	sélectionner les bonnes informations	Plusieurs sources bien référencées depuis divers supports (publications, livres, page web)	Plusieurs sources bien référencées essentiellement sur un type de support	1-2 sources seulement, bien référencées pour développer son argumentaire	une ou deux sources seulement et mal référencées dans sa présentation	Aucune source citée dans sa présentation
réaliser	rigueur et méthode	Présentation claire avec des illustrations (se suffit sans oral) et enchaînement cohérent	Présentation avec illustrations mais peu cohérent (oral nécessaire)	Présentation sans illustrations mais cohérent (oral nécessaire)	Présentation sans illustration mais lisible (oral nécessaire)	Présentation sans illustration et peu lisible (oral nécessaire)
valider	respect des délais	XXXXXXXXXXXXXX	Rendu en avance	Rendu le jour même	Rendu avec 1 jour de retard	Nécessité d'être relancé(e), devoir rendu dans la semaine
Travailler en équipe	Répartition de la prise de parole	XXXXXXXXXXXXXX	XXXXXXXXXXXXXX	Tous les membres de l'équipe prennent la parole	XXXXXXXXXXXXXX	Une seule personne présente les slides
communiquer	argumenter en utilisant des notions et le vocabulaire scientifique adaptés	Croisement des informations de plusieurs auteurs et argumenter avec des termes précis	Croisement des informations de plusieurs auteurs sans employer de termes spécifiques	Croisement des informations mais argumentaire peu convaincant ou imprécis	Argumentation sans croiser les sources entre elles	Aucun argumentaire
	synthétiser	entre 3min et 3min15	entre 3min15 et 3min30	entre 3min30 et 3min45	entre 3min5 et 4 minutes	Temps > 4min
	aisance à l'oral	Ne regarde jamais ses notes et s'adresse au public avec une très bonne aisance	Regarde peu ses notes et s'adresse au public avec une bonne aisance	Regarde peu ses notes et s'adresse au public avec peu d'aisance	Regarde régulièrement ses notes et s'adresse au public avec peu d'aisance	Ne regarde que ses notes sans regarder le public

5

## Bibliography

### Books:

- Handbook of thin-film deposition process and techniques, K. SESHAN
- Handbook of chemical vapor deposition (CVD), principles, technology and applications, H. PIERSON
- Handbook of thin-film technology, H. FREY, H. KHAN
- Fabrication engineering at the micro and nanoscale, S. CAMPBELL

### Publications:

- T.I : La R&D a encore un rôle à jouer dans le solaire photovoltaïque, J. SPAES
- T.I : Circuits en couches minces - Couches minces traditionnelles, M. MASSÉNAT
- T.I : Couches minces optiques et filtrage interférentiel - Champs et multicouches, synthèse, résonances et modes..., C. AMRA, C. GRÈZES-BESSET
- T.I : Refroidissement des turbines à gaz - Techniques et efficacité, Bruno FACCHINI, Luca INNOCENTI
- T.I : Plasmas froids de décharge – Applications et diagnostics, A-M. POINTU, J. PERRIN, J. JOLLY
- T.I : Gaz ionisés et plasmas, P. FAUCHAIS
- T.I : Dépôts sous vide par procédés plasma – Principes, E. BERGMANN

### Conferences:

- Texture, Architecture et Morphologie des matériaux : des leviers pour de nouvelles propriétés et de nouvelles applications, J-M. TARASCON
- Synthèse de films minces par pulvérisation magnétron : de la PVD à l'IPVD de S. KONSTANDINIDIS

## What about thin film in other lectures?

---

### During your 3<sup>rd</sup> year:

- Materials science
  - ❖ Materials structure
- Materials mechanics II
  - ❖ Elasticity
  - ❖ Strength of materials
  - ❖ Experimental mechanics

### During your 4<sup>th</sup> year:

- Technological issues in materials science
  - ❖ Materials and radiation
  - ❖ Microelectronics
- Industrial issues in materials science
  - ❖ Corrosion
  - ❖ Thermal treatment
  - ❖ 3D printing
- Materials and characterization
  - ❖ Characterization technics

### And for this final year:

- Materials for energy, coating, ...

## Thin film introduction

## Thin film introduction

---

### Team work

1<sup>st</sup> step: Your opinion on different questions



→ 10 minutes per question

## Thin film introduction

---

### Team work

2<sup>nd</sup> step: Summary of different answers

- Read all answer for your initial question
- Brainstorming in your group
- Final answer at your question
- Poster, mind map, ...

→ 15-20 minutes for this step

## Thin film introduction

1<sup>st</sup> question: Definition of a thin film (thickness, properties, ...).

- Thickness between  $10^{-9}$  at  $10^{-5}$  m.
- Several properties (insulating or conductive, biocompatible, mechanical resistance, optic)



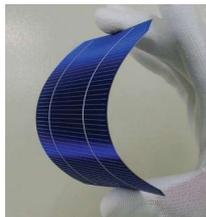
nano-objet → Careful about properties modification

- Several synthesis methods
- Many applications

## Thin film introduction

2<sup>nd</sup> question: Several applications

PV



ornament



Optic



Battery



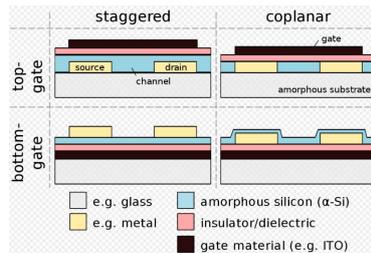
## Thin film introduction

### 2<sup>nd</sup> question: Several applications

#### Thermal barrier



#### Electronic



#### Biomedical



## Thin film introduction

### 3<sup>rd</sup> question: Pros to use thin film

- Many application
- Decrease of components size
- Surface treatment / coating  
→ Possibility to change surface properties
- Improve intrinsic surface properties

## Thin film introduction

---

4<sup>th</sup> question: How thin film can be deposited on a substrate

- Physical or chemical methods
- Need atoms to get the suitable thin film → source
- Transfer these atoms into the surface of the substrate
- Adhesion of atoms at the surface → substrate
- Thin film growth

## Thin film introduction

---

5<sup>th</sup> question: Check on parameters

- Technical specification:
  - Thin film = low thickness (surface treatment)
  - Thin film homogeneity = quality check
  - Properties check → Characterization technics
- Check during the synthesis (*in-situ*)
- Check after the synthesis (*ex-situ*)

# Thin film introduction

---

## Summary

- Thin film = low thickness
- Many applications due to different properties
  - Energy (PV, battery), barrier, optic, électronique, ...
- Great outcomes:
  - Size component reduced, change on the substrate properties, ...
- Several synthesis methods (Physical or Chemical)
  - Depend on the technical specification
- Characterization technics
  - SEM, TEM, XRD, AFM, ...

## Thin film growth conditions

## Thin film growth conditions

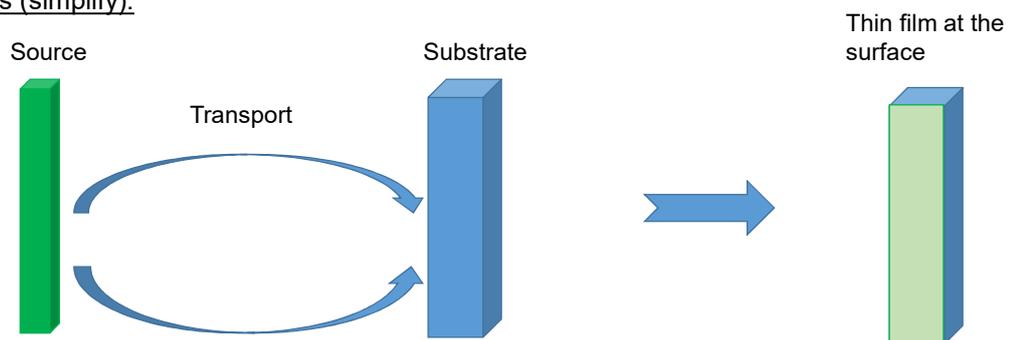
### Seen previously:

- Thin film = low thickness
- Many applications due to different properties
  - Energy (PV, battery), barrier, optic, électronique, ...
- Great outcomes:
  - Size component reduced, change on the substrate properties, ...
- Several synthesis methods (Physical or Chemical)
  - Depend on the technical specification
- Characterization technics
  - SEM, TEM, XRD, AFM, ...

### What are the thin film growth conditions??

## Thin film growth conditions

### Process (simplify):



- 1) The source provide atoms for the thin film
- 2) Atoms are carried to the substrate
- 3) Start of the thin film growth

**Question 1 :**  
**Mecanisms/steps?**

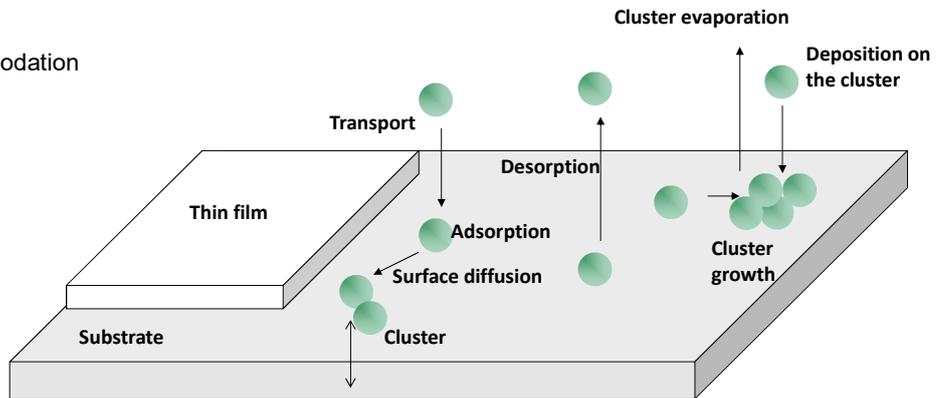
# Thin film growth conditions

## Thin film growth steps:

Careful: Heterogeneous condition with interface creation

## Few steps:

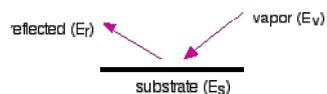
- 1) Thermal accommodation
- 2) Bonding
- 3) Surface diffusion
- 4) Nucleation
- 5) Cluster growth
- 6) Combination
- 7) growth



# Thin film growth conditions

## 1) Thermal accommodation:

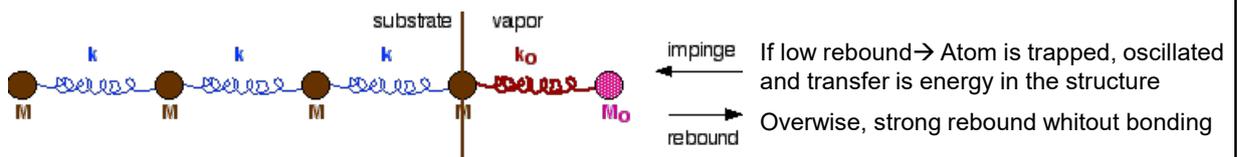
- > To stay at the surface → loss of thermal energy
- It means  $E = k_B \cdot T$  (relationship between T and energy)
- Coefficient of thermal accommodation ( $\alpha_T$ )



$$\alpha_T = \frac{E_v - E_r}{E_v - E_s} = \frac{T_v - T_r}{T_v - T_s} \quad \alpha_T = 0 \Rightarrow E_v = E_r \Rightarrow \text{elastic collision (no energy loss)}$$

$$\alpha_T = 1 \Rightarrow E_r = E_s \Rightarrow \text{all excess energy lost}$$

- > Energy transfer into the atomic structure (1D model from B. McCarroll and G. Ehrlich, J. Chem. Phys. 38, 523 (1963))
- Bonds like springs!



Atoms trapped when  $E_v < 25 \times E_{\text{desorb}}$  and  $E_v < 25-100 \text{ eV} \rightarrow E_{\text{desorb}} = 1-4 \text{ eV}$   
 → Most atoms are trapped (very fast)

## Thin film growth conditions

### 2) Bonding:

#### Question 2: Rank bonds from lowest to highest energy

##### - Two categories:

- Physisorption (physical adsorption)  
« Van der Waals » type  
Weak bonds (secondary): 0.01 eV

- Chemisorption (chemical adsorption)  
Chemical bonds  
Strong bond (primary): 1-10 eV

##### - Atoms trapped at the surface

Competition between atoms either:

- Adsorbed (deposition) :  $\omega$  (atoms/cm<sup>2</sup>.sec)
- Desorbed (free energy of desorption :  $\Delta G_{\text{desorp}}$ )  
 $T_s$  = substrate temperature  
 $\nu_0$  = desorption frequency for adsorbed atoms  
 $\tau_s$  = remaining time at the surface

Diffusion at the surface not taken into account

$$\nu_d = \nu_0 e^{-\Delta G_{\text{desorp}}/kT_s}$$

$$\tau_s = 1/\nu_d = 1/\nu_0 e^{\Delta G_{\text{desorp}}/kT_s}$$

## Thin film growth conditions

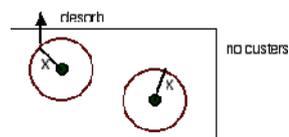
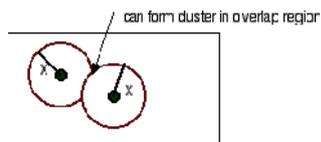
### 3) Diffusion at the surface :

$$X \approx \sqrt{D_s \tau_s}$$

$\tau_s$  = remaining time at the surface

X = distance max for diffusion

If the cluster is stable, forming the thin film

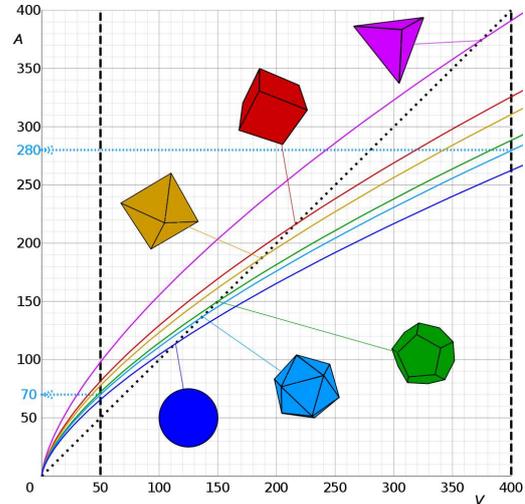


## Thin film growth conditions

### 4) Nucleation: *Why a spherical geometry?*

Purpose of the particle in order to be stable?

- Decrease of the energy  $\Delta G$
- Meaning surface energy as low as possible
- Ratio area/volume as low as possible
- Spherical geometry!!



## Thin film growth conditions

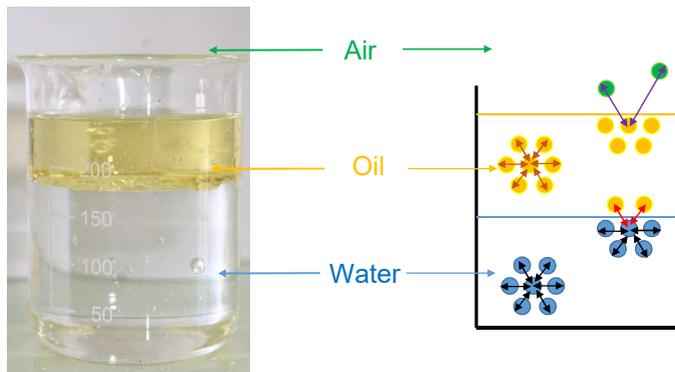
### 4) Nucleation: the surface energy



## Thin film growth conditions

### 4) Nucleation: the surface energy

Explanation: attraction/repulsion forces



#### 1) Interaction water-water

- Same interaction/atoms
- Resultant of the forces = zero
- No surface

#### 2) Interaction water-oil

- Different atoms = different interaction
- Resultant of the forces  $\neq$  zero
- New surface

#### 3) Interaction oil-oil

- Same interaction/atoms
- No surface

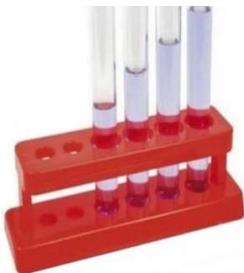
#### 4) Interaction oil-air

- Different atoms = different interaction
- New surface

## Thin film growth conditions

### 4) Nucleation: the surface energy

Exemples



Capillarity  
(meniscus)



Lotus effect

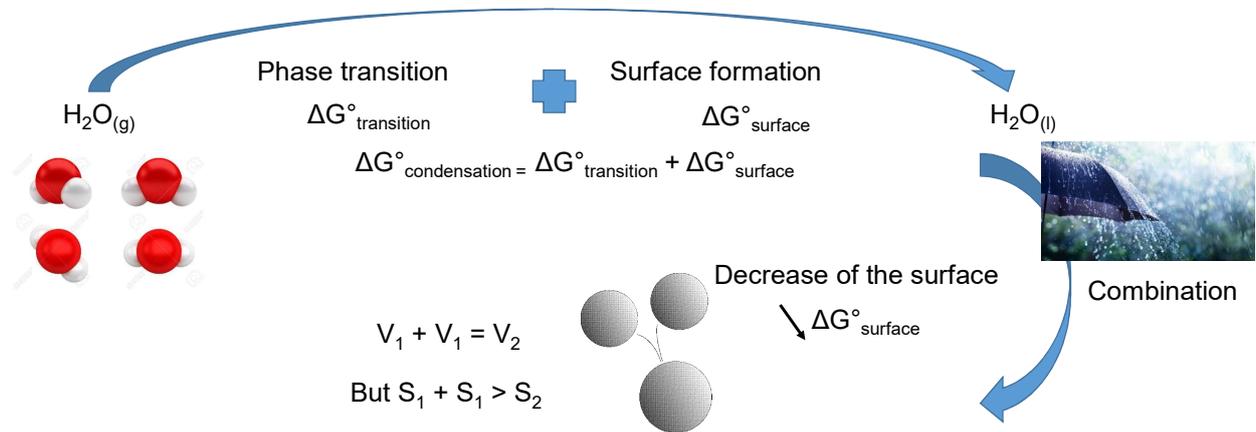


Gerridé

## Thin film growth conditions

### 4) Nucleation: Homogeneous phase exemple

Surface energy! Exemple with water droplets from the rain:



## Thin film growth conditions

### 4) Nucleation: Homogeneous phase exemple

In general:

Two terms: phase transition + surface energy

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma$$

radius of liquid phase  $\Delta G_v$  change in free energy per unit volume  $\Delta G_{\text{surf}} = 4\pi r^2 \gamma$  surface energy per unit area.

et 
$$\Delta G_v = \frac{kT}{\Omega} \ln \frac{P_s}{P_v}$$

- $\Omega$  atomic volume,  $P_s$  pressure on the top of the liquid/solid and  $P_v$  vapour pressure
- Driving force due to supersaturation  $\rightarrow$  Solid creation!
- $P_v > P_s \rightarrow \Delta G < 0$  and  $\Delta G_{\text{surf}} > 0$

## Thin film growth conditions

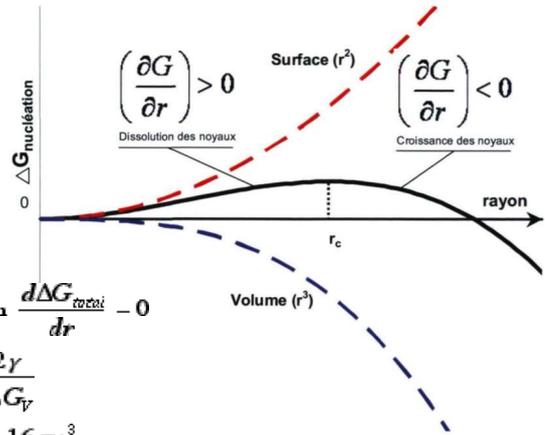
### 4) Nucleation: Homogeneous phase exemple

Evolution of the total free energy:

$$\Delta G_{\text{total}} = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma$$

Nucleus formation  $\rightarrow$  Increase of G (instable)

- $\triangleright$  If  $r < r^*$ , decrease of the nucleus (to decrease G)
- $\triangleright$  If  $r > r^*$ , growth of the nucleus (to decrease G)



Question 4 : Determination of  $r^*$  (or  $r_c$ )?

find  $r^*$  from  $\frac{d\Delta G_{\text{total}}}{dr} = 0$

get  $r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V}$

and  $\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_V)^2}$

## Thin film growth conditions

### 4) Nucleation: Homogeneous phase exemple

Estimation of nucleation rate  $\dot{N}$ :

$$\dot{N} = N^* A^* \omega$$

With:

$N^*$  = critical nucleus concentration (nucleus/cm<sup>3</sup>) /  $A^*$  = critical surface of nucleus /  $\omega$  = flow of sticking atoms (atm/cm<sup>2</sup>.sec)

$$N^* = n_s e^{-\frac{\Delta G^*}{kT}}$$

$n_s$ : density of possible nucleation sites (= density of atoms in vapor)  
 $e^{-\frac{\Delta G^*}{kT}}$ : probability of nucleation (barrier for vapor going to critical nucleus)

$$A^* = 4\pi (r^*)^2$$

$$\omega = \frac{\alpha(P_v - P_s)N_A}{\sqrt{2\pi MRT}}$$

from kinetic theory of gasses

$P_v$  = vapor pressure of supersaturated vapor  
 $P_s$  = vapor pressure above liquid nucleus  
 $N_A$  = Avagadro's number  
 $M$  = atomic weight  
 $\alpha$  = sticking coefficient = #sticking / #impinging

Leading to

$$\dot{N} = \left[ n_s e^{-\frac{\Delta G^*}{kT}} \right] 4\pi (r^*)^2 \left[ \frac{\alpha(P_v - P_s)N_A}{\sqrt{2\pi MRT}} \right]$$

## Thin film growth conditions

### 4) Nucleation in heterogeneous phase:

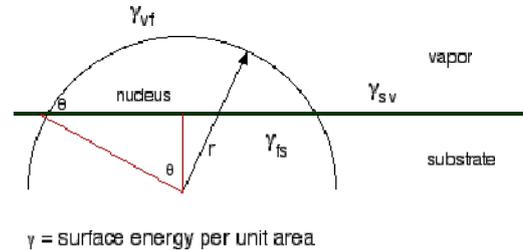
2 process competition for clusters:

a)  $\Delta G_v$  per volume unit < desorption rate  
 → Less desorption

b) Surface energy > atomic energy  
 → Dispersion of cluster in order to reduce energy

Capillarity model (heterogeneous nucleation):

- Addition of the substrate
- Nucleus: spherical cap ≠ sphere



$\gamma$  = surface energy per unit area

Variation of total free energy for cluster growth:

$$\Delta G = a_3 r^3 \Delta G_v + a_1 r^2 \gamma_{vf} + a_2 r^2 \gamma_{fs} - a_2 r^2 \gamma_{sv}$$

↑ negative     
 ↙ ↘ positive     
 ↘ substrate-vapor interface is lost by formation of nucleus

surface area of nucleus =  $a_1 r^2$

$$a_1 = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta)$$

contact area of film =  $a_2 r^2$

$$a_2 = \pi r^2 \sin^2 \theta$$

volume of nucleus =  $a_3 r^3$

$$a_3 = \frac{\pi r^3 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)}{3}$$

## Thin film growth conditions

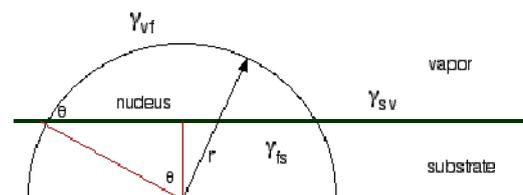
### 4) Nucleation in heterogeneous phase:

Capillarity model:

Variation of total free energy for cluster growth:

$$\Delta G = a_3 r^3 \Delta G_v + a_1 r^2 \gamma_{vf} + a_2 r^2 \gamma_{fs} - a_2 r^2 \gamma_{sv}$$

↑ negative     
 ↙ ↘ positive     
 ↘ substrate-vapor interface is lost by formation of nucleus



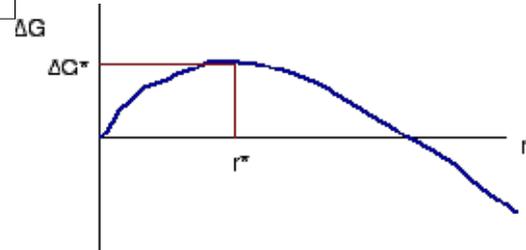
$\gamma$  = surface energy per unit area.

$$r^* = \frac{-2(a_1 \gamma_{vf} + a_2 \gamma_{fs} - a_2 \gamma_{sv})}{3a_3 \Delta G_v}$$

$$\Delta G^* = \frac{4(a_1 \gamma_{vf} - a_2 \gamma_{fs} - a_2 \gamma_{sv})^3}{27a_3^2 \Delta G_v^2}$$

$r^*$  Critical size of nucleus (few atoms)

$\Delta G^*$  : Critical free energy



## Thin film growth conditions

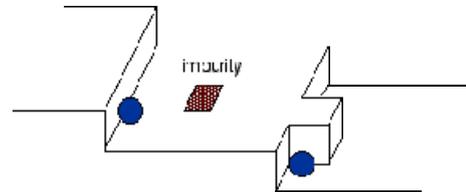
### 4) Nucleation in heterogeneous phase:

#### Nucleation sites:

➤ Non exactly planar substrate

Ex: Steps, corner, etc...

→ Sites where  $E_{\text{desorp}} >$  longer residence time



#### Nucleation rate:

Same approach as nucleation in homogeneous phase

$$\dot{N} = \sqrt{2\pi} r^* a_0 \sin \theta \frac{PN_A}{\sqrt{MRT}} n_s e^{(E_{\text{desorp}} - E_s - \Delta G^*)/kT}$$

$r^*$ : Critical radius of nucleus  
 $a_0$ : radius of implanted atoms  
 $n_s$ : Adsorption site density  
 $\Delta G^*$ : Critical free energy  
 $E_s$ : Surface diffusion energy  
 $E_{\text{desorp}}$ : Desorption energy

## Thin film growth conditions

### 5) Cluster growth:

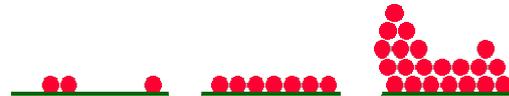
#### 1) 3D cluster growth (Volmer - Weber)

Atoms more linked between them than substrate  
 And/or slow diffusion



#### 2) Mix growth (Stranski - Krastanov)

At the beginning, layer by layer growth  
 Then 3D cluster growth  
 (energetic modification)



#### 3) 2D layer by layer growth (Frank - van der Merwe)

Generally best crystallinity quality  
 Atoms more linked at the substrate  
 And/or fast diffusion



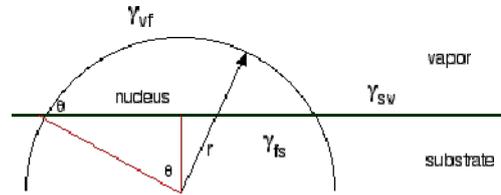
**Question 5: What governs the growth mechanism?**

## Thin film growth conditions

### 5) Cluster growth: growth modes (energetic)

Surface energy  $\gamma$  (per surface unit)

$$\gamma_{nv} = \gamma_{fs} + \gamma_{vf} \cos \theta \quad \text{Young's equation}$$



#### 1) 3D cluster growth (Volmer - Weber)

$$0 < \cos \theta < 1$$

$$\frac{\gamma_{sv} - \gamma_{fs}}{\gamma_{vf}} = \cos \theta < 1$$

$$\gamma_{sv} < \gamma_{fs} + \gamma_{vf}$$



#### 2) Mix growth (Stranski - Krastanov)

$$\gamma_{sv} \approx \gamma_{fs} + \gamma_{vf}$$



#### 3) 2D layer by layer growth (Frank - van der Merwe)

$$\theta = 0 \text{ or undefined}$$

$$\cos \theta \geq 1$$

$$\gamma_{sv} \geq \gamma_{fs} + \gamma_{vf}$$



## Thin film growth conditions

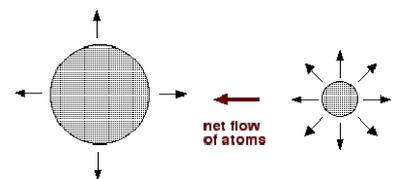
### 6) Combination:

#### 3 mechanisms

##### a) Ostwald maturation:

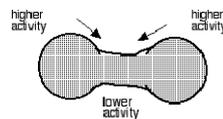
Smaller cluster more convex than bigger

Activity more important: more and more atoms going out



##### b) Sintering:

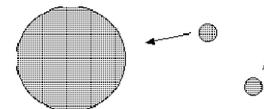
Reduction of surface energy



##### c) clusters migration:

Smaller clusters (10nm) are moving randomly

Few are absorbed by bigger (surface energy)



## Thin film growth conditions

### 7) Thin film growth:

- Depending on several parameters
  - Volume diffusion
  - Surface diffusion
  - Desorption
  - Geometry (shading effect)
- Three steps:
  - 1) Transport of chemical species in vapor phase, transfer of kinetic energy at the crystal structure: adsorbed atoms or adatoms
  - 2) Diffusion of adatoms at the surface, integration at the film structure on low energy sites of the crystal lattice or desorption.
  - 3) Position adjustment of adatoms in the lattice
- Models of growth areas (J. A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol. 12 (July/Aug 1975))
  - Model of Movchan and Demchishin (M.D.)
  - Model of Thornton (M.D.T.)

## Thin film growth conditions

### 7) Thin film growth:

- Model of Movchan and Demchishin (M.D.):  
Morphological and microstructural aspects:  
By Movchan and Demchishin (1969) on Ti, Ni, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe (evaporation/e-beam)  
Parameter «  $T/T_m$  »; T: deposition temperature, T<sub>m</sub>: melting temperature

#### Zone 1: $T/T_m < 0.25-0.3$ (M.D.)

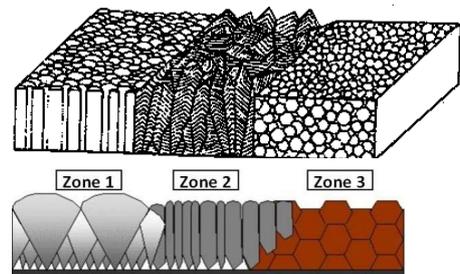
Open columnar structure: cones not much linked, domed peaks  
Porosity inter and intracolumnar, (+) with pressure increase  
High dislocation density

#### Zone 2: $0.3 < T/T_m < 0.5$ (M.D.)

Columnar structure thicker  
Grains are faceted and their size increase with  $T/T_m$

#### Zone 3: $T/T_m > 0.5$ (M.D.)

Structure close to annealed metal.  
Equiaxed grains, thick, unrelated to the substrate



## Thin film growth conditions

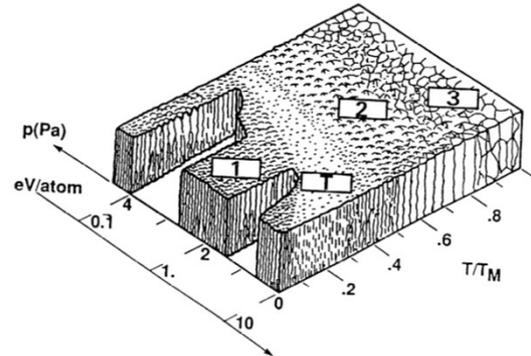
### 7) Thin film growth:

➤ Model of Thornton (M.D.T.):

Zone I:  $0.25 < T/T_M < 0.4$  (M.D.T.)

Thick structure (dense materials)

Unwell defined and elongated grains (fibrous)



Zone	$T^\circ$	Diffusion	Autres processus	Structure
1	$T < 0.25 - 0.3 T_M$	limited	.	Small grains, lot of porosity, not thick
T	$T < 0.25 - 0.4 T_M$	surface	Nucleation again during growth	Small and large grains, few porosity
2	$T < 0.3 - 0.5 T_M$	surface	Grain boundaries migration	Columnar grain
3	$T > 0.5 T_M$	Volume (+) and surface	Grain boundaries migration, recrystallization of grains	Large grains (columnar sometimes)

## Thin film growth conditions

### 7) Thin film growth:

➤ Columnar structures

usually observed

due to a limited atomic mobility

Orientation depending on the source → synthesis conditions

➤ Density

lower than dense materials (porosity)

➤ Grains size increased with

thickness of the film

substrate temperature

annealing temperature

lower deposition rate

**Question 6 : What factor(s) change the thin film growth?**

## Thin film growth conditions

7) Thin film growth: What factor(s) change the thin film growth?

- Substrate
  - not planar
  - Defects: nucleation sites
- Contamination
  - By gases or precursors or impurities from the source
  - By a contaminated substrate
  - Modification of surface energy, desorption, surface diffusion
- Particules implantation
  - Depending on the process, energy of particules between 0.2 and 200 eV
  - Implantation in films and/or substrates
  - temperature increasing (locally)
  - defects generation

high background pressure



changes  $\gamma_{sv}$  and  $\gamma_{fv}$

dirty surface

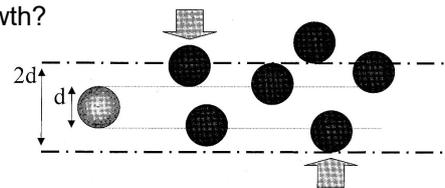


changes  $\gamma_{sv}$  and  $\gamma_{fs}$

## Thin film growth conditions

7) Thin film growth: What factor(s) change the thin film growth?

- Experimental parameters  $T_s, P$ 
  - ❖ Mean free path  $\lambda$
- Arithmetic mean of traveled distances between 2 successive crashes



Equation:

- Molecule ( $d$  as diameter) moving in straight line in gaz with concentration  $n_1 = P/kT$
- Molecules which collide = ones whose centers included in a cylinder with  $2d$  diameter

→ Mean free path  $\lambda =$  traveled distance / collision count:  $\lambda = 1/\pi n_1 d^2$

Remark 1: molecules with Maxwell-Boltzman distribution:  $\lambda = 1/(\sqrt{2}\pi n_1 d^2) = kT/(P\sqrt{2}\pi d^2)$

Remark 2:  $T$  constante →  $\lambda$  depends on  $1/P$

Remark 3: collision frequency:  $v = \bar{v}/\lambda$

Remark 4: probability to travel a  $x$  distance without collision:  $p(x) = \exp(-x/\lambda)$

Pression	$\lambda$
1 atm	$6.7 \times 10^{-6}$ cm
1 torr	$5 \times 10^{-3}$ cm
1 millitorr	5 cm
$10^{-6}$ torr	50 m
$10^{-9}$ torr	50 km

## Thin film growth conditions

7) Thin film growth: What factor(s) change the thin film growth?

❖ Incidence rate  $v$

→ Molecules count falling on a surface unit of a wall per time unit

Equation:

$dS$ : considered surface

Molecules have to be in a hemi sphere with  $r$  radius  
(for 1 seconde: time unit)

$dn$ : molecules whose speed between  $v$  et  $v+dv$ :  $dn = n_1 \cdot f(v) \cdot dv \cdot d\tau$

Molecules from volume element  $d\tau$ :  $d\tau = (dr \cdot \sin \theta) r \cdot d\theta \cdot \cos \theta \cdot r \cdot d\phi$

Falling on  $dS$  only ones in a solid angle  $d\Omega$   $d\Omega = S \cdot \cos \theta / r^2$

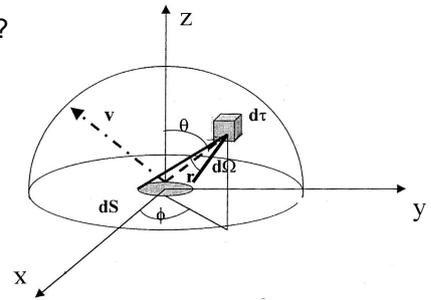
Integration:

Per surface unit:  $\frac{dn}{dS} = v = (n_1 \bar{v}) / 4$

and

$$v = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k T}}$$

With  $n_1 = P/kT$  and  $v$  known

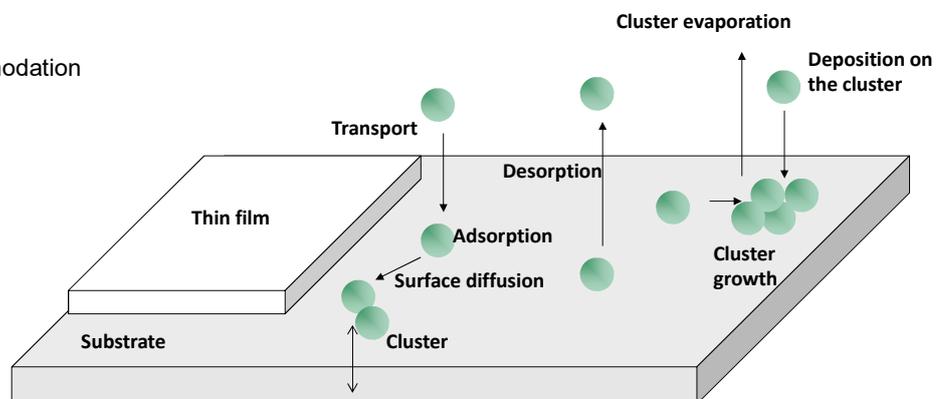


## Thin film growth conditions

Summary:

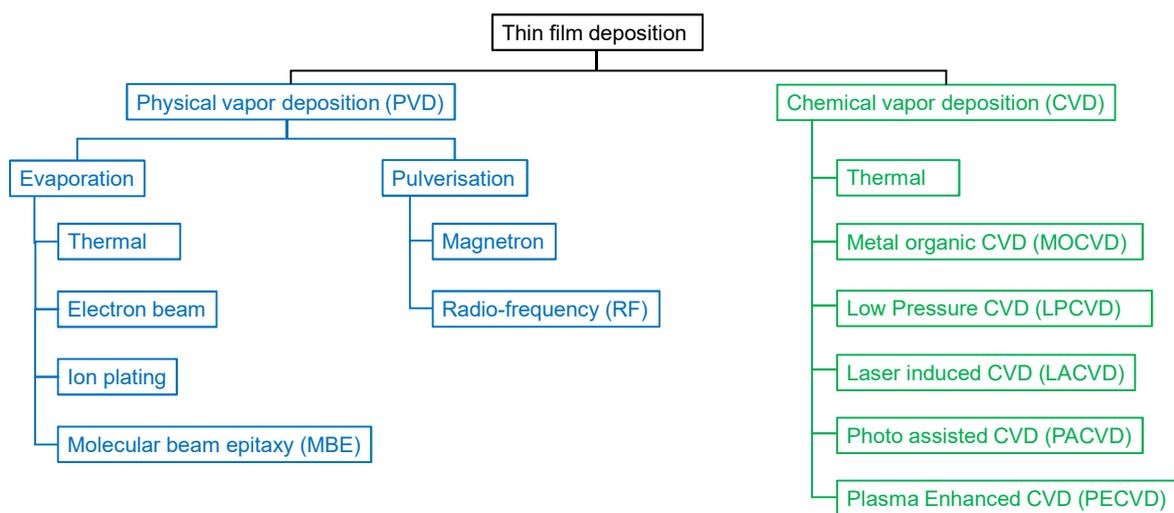
Few steps:

- 1) Thermal accommodation
- 2) Bonding
- 3) Surface diffusion
- 4) Nucleation
- 5) Cluster growth
- 6) Combination
- 7) growth



# Plasma introduction

## Thin film growth project



# Plasma introduction

Les dessins en 3D sont disponibles sur le site [www.vuotecnica.net](http://www.vuotecnica.net)

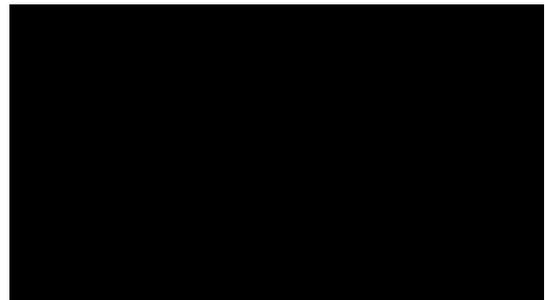
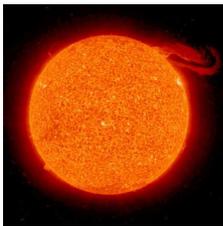
## FACTEURS DE CONVERSION DES UNITÉS DE MESURE DE LA PRESSION (VALEURS ABSOLUES)

		FACTEURS DE CONVERSION DES UNITÉS DE MESURE DE LA PRESSION (VALEURS ABSOLUES)									
		= mbar	= bar	= torr	= Inch. Hg	= psi (lbf/in <sup>2</sup> )	= atm	= Kg/cm <sup>2</sup> (at)	= mm H <sub>2</sub> O	= m H <sub>2</sub> O	= Pa (N/m <sup>2</sup> )
mbar	x	1	10 <sup>-3</sup>	0,75	2,95x 10 <sup>-2</sup>	14,5 x 10 <sup>-3</sup>	9,87 x 10 <sup>-4</sup>	1,02 x 10 <sup>-3</sup>	10,2	1,02 x 10 <sup>-2</sup>	100,0
bar	x	1000,0	1	750,0	29,53	14,6	0,987	1,02	10197,0	10,19	100000
torr	x	1,33	1,33 x 10 <sup>-3</sup>	1	3,94 x 10 <sup>-2</sup>	1,93 x 10 <sup>-2</sup>	1,316 x 10 <sup>-3</sup>	1,359 x 10 <sup>-3</sup>	13,59	1,359 x 10 <sup>-3</sup>	133,32
Inch. Hg	x	33,9	33,9 x 10 <sup>-3</sup>	25,4	1	0,491	3,34 x 10 <sup>-2</sup>	3,45 x 10 <sup>-2</sup>	345,0	0,345	3386,0
psi (lbf/in <sup>2</sup> )	x	68,9	6,89 x 10 <sup>-2</sup>	51,7	2,04	1	6,8 x 10 <sup>-2</sup>	7,03 x 10 <sup>-2</sup>	703	0,703	6897
atm	x	1013,25	1,013	760,0	30,0	14,696	1	1,033	10332	10,332	101325,0
Kg/cm <sup>2</sup> (at)	x	981	0,981	735,6	28,96	14,2	0,968	1	10000	10	98067,0
mm H <sub>2</sub> O	x	9,81 x 10 <sup>-2</sup>	9,81 x 10 <sup>-5</sup>	7,35 x 10 <sup>-2</sup>	2,89 x 10 <sup>-3</sup>	1,42 x 10 <sup>-3</sup>	9,67 x 10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>	1	10 <sup>-3</sup>	9,8067
m H <sub>2</sub> O	x	98,067	9,81 x 10 <sup>-2</sup>	73,5	2,89	1,42	9,67 x 10 <sup>-2</sup>	10	10000	1	9806,7
Pa (N/m <sup>2</sup> )	x	0,01	10 <sup>-5</sup>	7,5 x 10 <sup>-3</sup>	2,95 x 10 <sup>-4</sup>	1,45 x 10 <sup>-4</sup>	9,87 x 10 <sup>-6</sup>	1,02 x 10 <sup>-5</sup>	0,102	1,02 x 10 <sup>-4</sup>	1

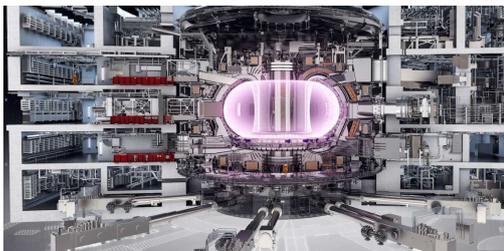
Exemple: Pour transformer 10 mbar en Torr = 10 x 0,75 = 7,5 Torr

# Plasma introduction

## Exemples



Grape in a micro-wave



ITER

# Plasma introduction

## Definition:

Gaz ionisé contenant une densité de particules chargées (ions, électrons) « suffisamment élevée »

## Concentration d'ions et d'électrons varient en fonction

- Température
- Pression
- Nature du gaz

## Augmentation de la température du gaz

- Apport d'énergie extérieure
- Concentration de charge augmente
- Mais électroneutralité du gaz conservée

## Nécessité d'une source d'énergie

- Température >> : flamme, plasma faiblement ionisé
- Champ électrique ou électromagnétique : foudre, arc électrique, tube à basse pression
- Photon énergétique (absorption) → photoionisation

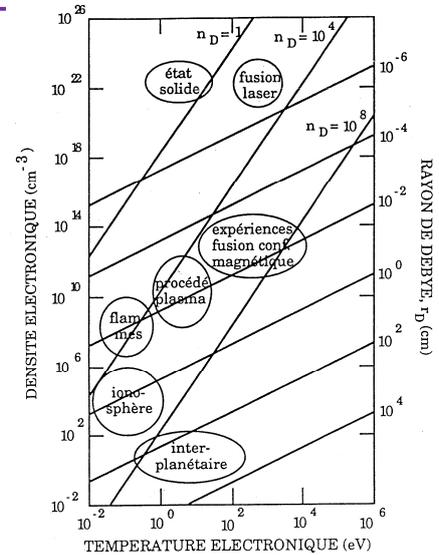


Fig.7 - Valeurs typiques de la densité électronique et de la température électronique pour certains plasmas;  $n_D$  représente le nombre d'électrons contenus dans la sphère de Debye.

# Plasma introduction

## Grandes classes de plasmas :

➤ Plasmas thermiques sous haute pression à l'équilibre thermodynamique  
 $T_e \approx T_g > 4000$  K et  $n_e \approx 10^{13}$ - $10^{16}$  cm<sup>-3</sup>

➤ Plasmas basse pression (type décharge lumineuse)  
 $P < 10$ - $100$  Torr et  $T_e/T_g \approx 10$ - $100$

Gaz à la température ambiante (ou proche)

Electrons ont une énergie cinétique élevée ( $E > 1$ eV)

Rupture liaisons interatomiques

$n_e \approx 10^8$ - $10^{12}$  cm<sup>-3</sup>

→ Non équilibre - équilibre thermodynamique

Capacité calorifique des électrons faible

Electrons cèdent de l'énergie par collisions

Évolution en fonction de la pression

Energie cédée aux neutres et ions

Températures s'égalisent → tout est à la même

température que les neutres (majoritaires)

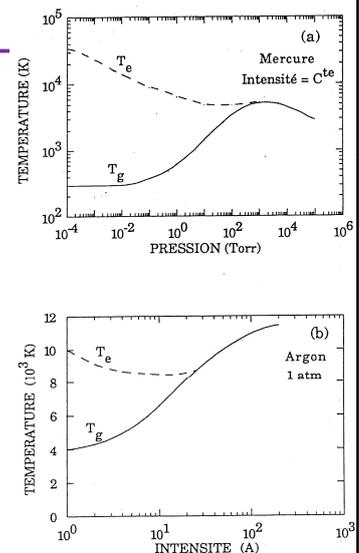
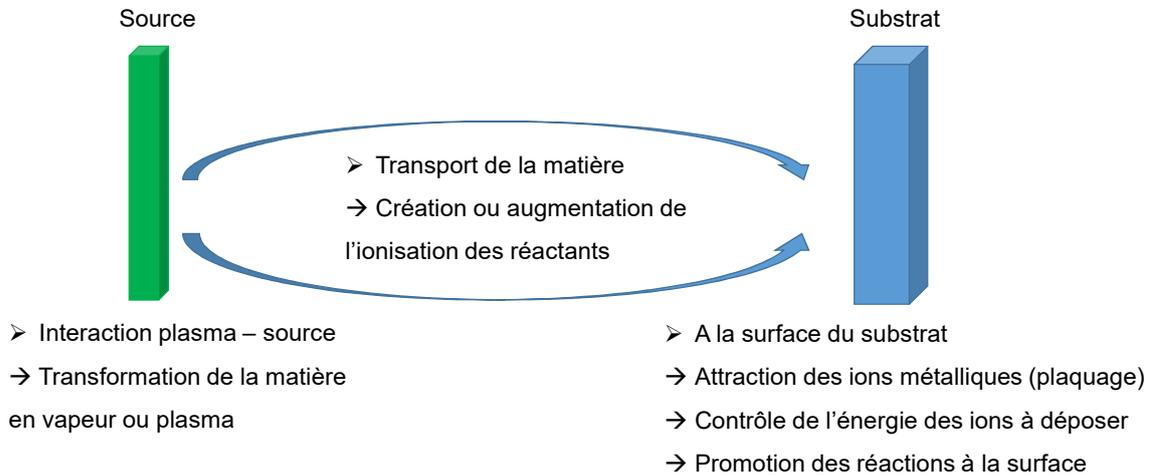


Fig. 1 - Evolution de la température des électrons,  $T_e$ , et des espèces neutres,  $T_g$ , dans une décharge d'arc: (a) avec la pression à intensité constante dans la vapeur de mercure, (b) avec l'intensité de décharge sous pression constante (1 atm) dans l'argon.

# Plasma introduction

## Intérêts des plasmas ?



# Plasma introduction

## Donc attention!

Nom du procédé	Configuration du réacteur	Milieu gazeux
Dépôt ionique ( <i>ion plating</i> : IP) et dépôt ionique réactif ( <i>reactive ion plating</i> : RIP) (2)	Source d'évaporation continue; substrats conducteurs sur la cathode, dépôt sous bombardement ionique	Ar + atomes évaporés + gaz réactif
Évaporation réactive activée ( <i>activated reactive evaporation</i> : ARE) (2)	Source d'évaporation et décharge RF	Ar + atomes évaporés + gaz réactif
Pulvérisation cathodique ou ionique ( <i>ion sputtering</i> ) et pulvérisation cathodique réactive ( <i>reactive ion sputtering</i> ) (2)	Décharge continue (conducteurs) ou RF (isolants); substrat sur l'anode; cible sur la cathode, avec ou sans structure magnétron	Ar + atomes pulvérisés + gaz réactif
Projection plasma ( <i>plasma spraying</i> ) (2)	Arc ou torche à haute pression en expansion	Ar + particules ou atomes évaporés
Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma ( <i>plasma-enhanced chemical vapor deposition</i> : PECVD)	Décharge basse fréquence, RF ou micro-onde ou plasmas délocalisés	Hydrures, halogénures, organométalliques
Polymérisation plasma ( <i>plasma polymerisation</i> )	Décharge RF	Hydrocarbures

Nom du procédé	Configuration du réacteur	Milieu gazeux
Gravure ou usinage ionique ( <i>ion etching</i> )	Décharge ou faisceau d'ions à très basse pression	Ar
Gravure chimique par plasma ( <i>plasma etching</i> : PE) (2)	Décharge basse fréquence, RF ou micro-onde; pression moyenne, faible énergie des ions sur le substrat	Halogénures + O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>
Gravure ionique réactive ( <i>reactive ion etching</i> : RIE)	Décharge basse fréquence, RF (couplage capacitif, inductif ou hélicon) ou micro-onde (RCE) (3) à basse pression avec contrôle de l'énergie des ions	Halogénures + O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>

(1) Ces procédés apparaissent en **gras** dans le texte quand ils sont cités dans le développement des paragraphes 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8.  
 (2) Un cas particulier est l'enlèvement des résines polymériques utilisées comme masques lithographiques. On parle alors de *délaquage* (*plasma stripping* ou *plasma ashing*).  
 (3) Résonance cyclotronique électronique (*electron cyclotron resonance* : ECR).

Nom du procédé	Configuration du réacteur	Milieu gazeux
Nitruration ionique	Décharge continue obstruée; pièces métalliques à traiter sur la cathode	N <sub>2</sub>
Oxydation anodique	Décharge continue; substrat à traiter sur l'anode; asservissement du courant	O <sub>2</sub>
Réduction d'oxydes ou passivation de semi-conducteurs	Décharge RF ou micro-onde ou plasmas délocalisés	H <sub>2</sub>
Fonctionnalisation et réticulation de polymères	Décharge couronne à l'atmosphère ou décharge RF ou micro-onde ou plasmas délocalisés	Air O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O CO <sub>2</sub>
Oxydation et nitruration thermique	Arcs ou torches	Air ou Ar
Traitement de poudres	Arcs ou torches	Air ou Ar
Fusion ou flammage	Arcs ou torches	Air ou Ar

## Plasma introduction

### Etapes :

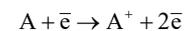
- 1) Source d'énergie : champ électrique ou électromagnétique intense
- 2) Initiation
  - Electrons accélérés seulement (malgré collisions entre eux et avec neutres)
  - Énergie des électrons augmente progressivement
  - Énergie nécessaire à l'excitation ou l'ionisation de l'atome de gaz (11,56 eV et 15,8 eV avec Ar)
- 3) Réactions d'excitation et d'ionisation
  - Nouveaux électrons
- 4) Collisions inélastiques entre les électrons et les molécules gazeuses
  - Espèces réactives comme des neutres excités, des radicaux libres, des ions
  - Génération d'autres électrons

## Plasma introduction

### Processus collisionnels intervenant dans un plasma :

#### ➤ Réactions primaires :

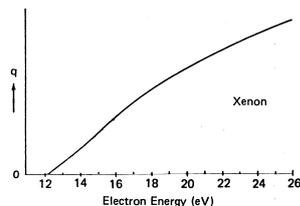
##### ❖ Ionisation :



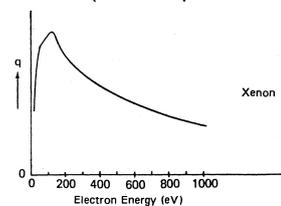
- Collisions possibles entre les électrons et atomes ou molécules
- Maintien de la décharge par processus de multiplication des électrons
- Apport d'énergie minimum égal au potentiel d'ionisation
- Prise en compte des sections efficaces

Efficacité de collision entre deux particules

D'ionisation, d'excitation, de dissociation, et de collision (cf. libre parcours moyen)...



Ionization cross-section for xenon near threshold (Rapp and Englander-Golden 1965)



Ionization cross-section for xenon, 0-1000 eV (Rapp and Englander-Golden 1965)

## Plasma introduction

Processus collisionnels intervenant dans un plasma :

➤ Réactions primaires :

❖ Ionisation :

Section efficace

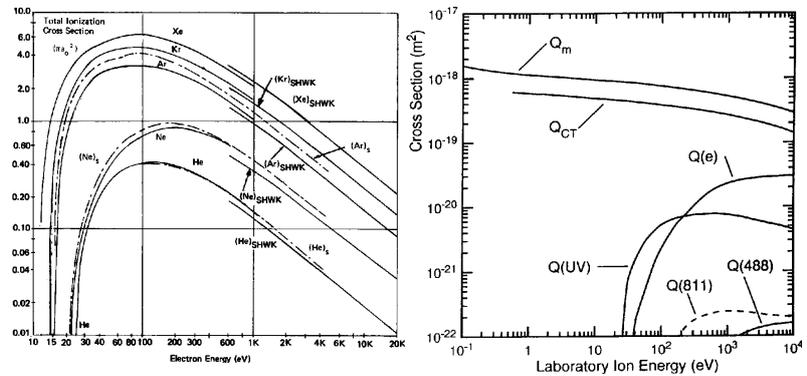


Figure 11.1 : a) section efficace d'ionisation pour l'atome d'argon dans son état fondamental  
b) de transfert de charge (QCT) dans le cas de collisions Ar-Ar+ [6].

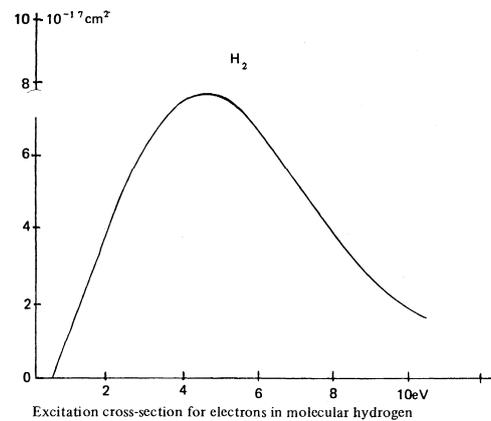
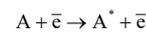
## Plasma introduction

Processus collisionnels intervenant dans un plasma :

➤ Réactions primaires :

❖ Excitation :

- Energie de l'électron supérieure au potentiel d'excitation
- Changement de niveau mais énergie < potentiel d'ionisation
- Section efficace d'excitation
- Réaction de désexcitation par photo-émission



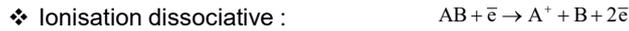
## Plasma introduction

### Processus collisionnels intervenant dans un plasma :

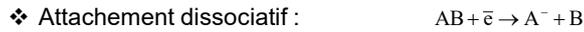
#### ➤ Réactions primaires :



Energie nécessaire pour rompre la liaison A-B



Des réactions d'ionisation dissociative et d'attachement d'électrons (éventuellement dissociatif) peuvent tout aussi bien avoir lieu en fonction de leur probabilité.



Consommation d'électrons

Fonction de l'état d'occupation des niveaux électroniques des espèces

Gaz neutre : fort improbable



Même remarque que précédemment

## Plasma introduction

### Processus collisionnels intervenant dans un plasma :

#### ➤ Réactions secondaires :

Ionisation Penning	$A_2 + B \rightarrow B + A_2 + e$ $\rightarrow B + A^+ + A + e$	Photo-détachement	$A^- + h\nu \rightarrow A + e$
Dissociation Penning	$A_2 + B^* \rightarrow 2A + B$	Recombinaison ion-ion	$B^- + A^+ \rightarrow A^* + B^*$ $B^- + A^+ + M \rightarrow AB + M$ $B^- + A^+ \rightarrow AB + h\nu$
Photo-dissociation	$AB^+ + h\nu \rightarrow A^+ + B$	Recombinaison électron-ion	$e + A_2^+ \rightarrow 2A^*$ $e + A^+ \rightarrow A^* + h\nu$ $e + A^+ + B \rightarrow A + B$ $e + A^+ \rightarrow A^* \rightarrow A^* + h\nu$ $A^{**} + B \rightarrow A^* + B^*$
Transfert de charge	$A + B^+ \rightarrow A^+ + B$	Recombinaison atomique	$2A + B \rightarrow A_2 + B$
Clustering	$A^+ + B + M \rightarrow AB^+ + M$	Dismutation	$A + BC \rightarrow AB + C$
Echange ion-atome	$A^+ + BC \rightarrow AB^+ + C$	Addition atomique	$A + BC + M \rightarrow ABC + M$
Détachement collisionnel	$A_2^- + B \rightarrow A_2 + B + e$	Transfert non réactif	$A_2 + B^* \rightarrow B + A_2^*$ $\rightarrow B + A^* + A$
Détachement associatif	$A^- + A \rightarrow A_2 + e$	Transfert réactif	$A_2 + B^* \rightarrow BA^* + A$ $BA^* \rightarrow B + A + h\nu$

## Plasma introduction

### Grandeurs caractéristiques :

➤ Taux d'ionisation :

Plasma réel - idéal

Neutres, ions +, ions -, électrons

En fait, neutres, ions +, électrons

$n_- < n_+ / 10$  (en général) et  $n_e \approx n_+$

$$\eta = \frac{n_+ + n_-}{n_+ + n_- + n_N}$$

$$\eta = \frac{n_+}{n_+ + n_N} = \frac{n_e}{n_e + n_N}$$

Ordre de grandeur (1 eV = 11600 K)

Plasmas de fusion thermonucléaires :  $\eta = 1$

Plasmas chauds et thermiques (fortement ionisés)  $\eta < 10^{-2}$

Plasmas froids (faiblement ionisés) :  $\eta < 10^{-4}$

➤ Fonction de distribution des électrons :

Plasma à l'équilibre

Aucune force externe

Fonction de distribution maxwellienne

Isotrope

Pas de vitesse de dérive

$$\frac{dn_e}{dv_e} = n_e \cdot f(v_e) = 4\pi n_e v_e^2 \cdot \left(\frac{m_e}{2k\pi T_e}\right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{m_e v_e^2}{2kT_e}\right)$$

## Plasma introduction

### Grandeurs caractéristiques :

➤ Fonction de distribution des électrons :

- Plasma à l'équilibre :

Expressions des vitesses

$$\bar{v}^e = \sqrt{\frac{8kT_e}{\pi m_e}}$$

$$v_{m,e} = \sqrt{\frac{2kT_e}{m_e}}$$

$$\bar{v}_r^e = \sqrt{\frac{3kT_e}{m_e}}$$

Energie cinétique

$$E_{c,e} = \frac{3}{2} kT_e$$

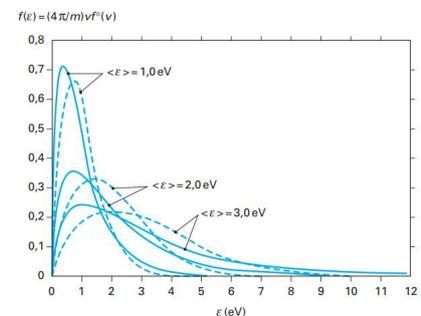
- Plasma hors équilibre :

Force externe

(plasma basse pression créé à partir d'un champ électrique)

Fonction de distribution Druyvesteyn  $\approx$  Maxwellienne

Mais ici  $T_e \gg T_i \approx T_N$

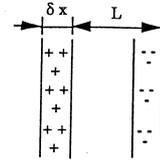


# Plasma introduction

## Grandeurs caractéristiques :

### ➤ Electroneutralité Macro/micro :

- Phénomène mis en jeu
- Séparation des charges dans le plasma sous l'action du champ électrique
- Electrons légers : répondent plus vite que les ions (+ lourds)
- Bilan : non neutralité électrique locale (mais macroscopique neutre)



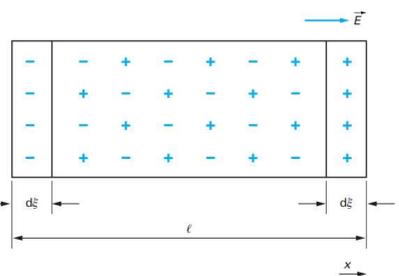
- Longueur ou rayon de Debye  $\lambda_D = \sqrt{\frac{kT_e \cdot \epsilon_0}{n_e \cdot e^2}}$

# Plasma introduction

## Grandeurs caractéristiques :

### ➤ Fréquence plasma :

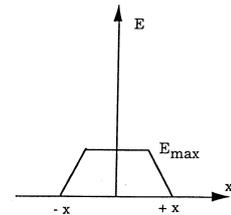
- Origine
- Perturbation électrique
  - Déplacement des électrons : désertion locale en électrons
  - Tranche + et tranche -
  - Champ électrique local  $div E = \frac{1}{\epsilon_0} \rho_{el}$   $\rho_{el} = -e \cdot n_e \frac{d\xi}{dx}$
- Après la perturbation
  - Force d'attraction des électrons par les ions +
- Nouvelle perturbation



Equation de propagation  $m_e \frac{d^2 \xi}{dt^2} = q \cdot E$  soit  $m_e \frac{d^2 \xi}{dt^2} - \frac{e^2}{\epsilon_0} n_e \xi = 0$

Mouvement d'oscillation  $\frac{\xi}{\xi_0} = \cos(\omega_p^e \cdot t + \varphi)$  avec  $\omega_p^e = \sqrt{\frac{n_e \cdot e^2}{\epsilon_0 \cdot m_e}}$

**Pulsation**



## Plasma introduction

### Grandeurs caractéristiques :

#### ➤ Fréquence plasma :

- Pulsation angulaire du mouvement sinusoïdal  $\omega = 2\pi \cdot f$

→ Electronique  $f_p^e$

Electrons soumis à un champ E (fréquence f) oscille à  $f_p^e$  :

$$\omega_p^e = \sqrt{\frac{n_e \cdot e^2}{\epsilon_0 \cdot m_e}} ; f_p^e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{n_e \cdot e^2}{\epsilon_0 \cdot m_e}}$$

Si  $f < f_p^e$  : électrons suivent le champ alternatif

Si  $f > f_p^e$  : électrons immobiles : ne suivent que la composante DC

→ Ionique  $f_p^i$

Ions soumis à un champ E (fréquence f) oscille à  $f_p^i$  :

Si  $f < f_p^i$  : ions suivent le champ alternatif (RF + DC)

Si  $f > f_p^i$  : ions immobiles : ne suivent que la composante DC

$$f_p^i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{n_i \cdot e^2}{\epsilon_0 \cdot m_i}}$$

**Thin film interests?**

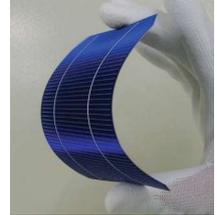
## Thin film interests?

---

### Exemple n°1: PV

Thin film interesting for PV application?

- 1) Flexible
- 2) half transparent → window integration
- 3) Cost reduction
- 4) Versatility of materials



But... lower yield

Parameters to control?

Thin film thickness, element diffusion, thin film homogeneity

## Thin film interests?

---

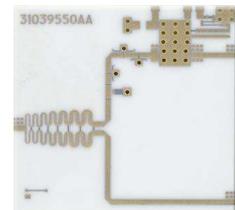
### Exemple n°2: electronics

Two kind of integrated electronic circuits:

- 1) Monolithic (active substrate)
- 2) Heterolithic (passive substrate)

Thin film interesting for electronic circuits?

- 1) Possible to deposit on a flexible substrate
- 2) Low temperature process
- 3) Lower cost
- 4) Quality and fine lines/isolation



## Thin film interests?

### Exemple n°2: electronics

Used for:

- 1) Interconnexion elements
- 2) Passive / active / optic / magnétic / chemical and biological components
- 3) Sensors

Parameters to control?

Thin film thickness, element diffusion, thin film homogeneity, conductivity

## Thin film interests?

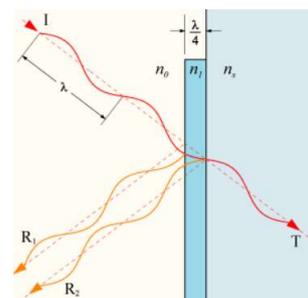
### Exemple n°3: anti reflection application

Physic principle:

→ Destructive interference

Thin film interesting for anti reflection application?

- 1) Possible to use different materials → possible to get different reflection index
- 2) Different thickness
- 3) Thin film → transparent



## Thin film interests?

### Exemple n°3: anti reflection application

Used for:

- 1) Optics (glasses, camera lenses, ...) → TP YAG from last year!!
- 2) Photolithography
- 3) Screens

Parameters to control?

Thin film thickness

## Thin film interests?

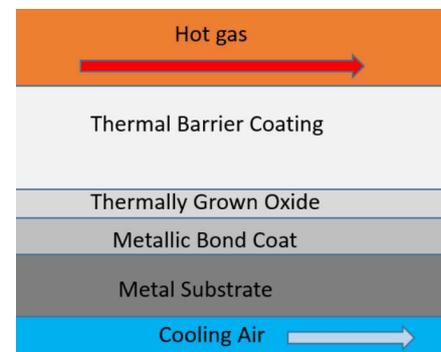
### Exemple n°4: thermal barrier (ceramic coating)

Physic principle:

Isolation of substrate from hot gas

Thin film interesting for thermal barrier?

- 1) Low thickness → lower weight
- 2) Several thin films → 1 thin film = 1 purpose
- 3) Surface protection



## Thin film interests?

---

### Exemple n°4: thermal barrier (ceramic coating)

Used for:

- 1) Aeronautics
- 2) Automotive (F1)
- 3) Turbine

Parameters to control?

Low defects, homogeneity of several thin film, decrease of stress

## Thin film interests?

---

### Summary

- Several applications:

Energy, electronics, optics, mechanics, ...

- Several interests:

- Modification of substrate properties (surface)
- Size reduce
- Versatility of materials
- Cost reduction in few applications

- Parameters to control:

Thickness, homogeneity, stress, ...

# Synthesis project

## Planning

Session	Target
Session 1 – 10/11/2023	Thin film introduction
Session 2 – 10/11/2023	Thin film growth conditions 1/2
Session 3 – 13/11/2023	Thin film growth conditions 2/2 and plasma introduction
Session 4 – 13/11/2023	Kick-off for your synthesis project
Session 5 – 17/11/2023	Synthesis project (IUT Orsay)
Session 6 – 17/11/2023	Synthesis project (IUT Orsay)
Session 7 – 01/12/2023	Synthesis project (IUT Orsay)
Session 8 – 01/12/2023	Synthesis project (IUT Orsay)
Session 9 – 05/12/2023	Characterization technics (oral presentation)
Session 10 – 06/12/2023	Evaluation
Session 11 – 15/12/2023	Oral presentation of your synthesis project

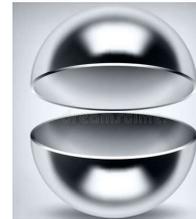
## Synthesis project

### Criteria to select a technic

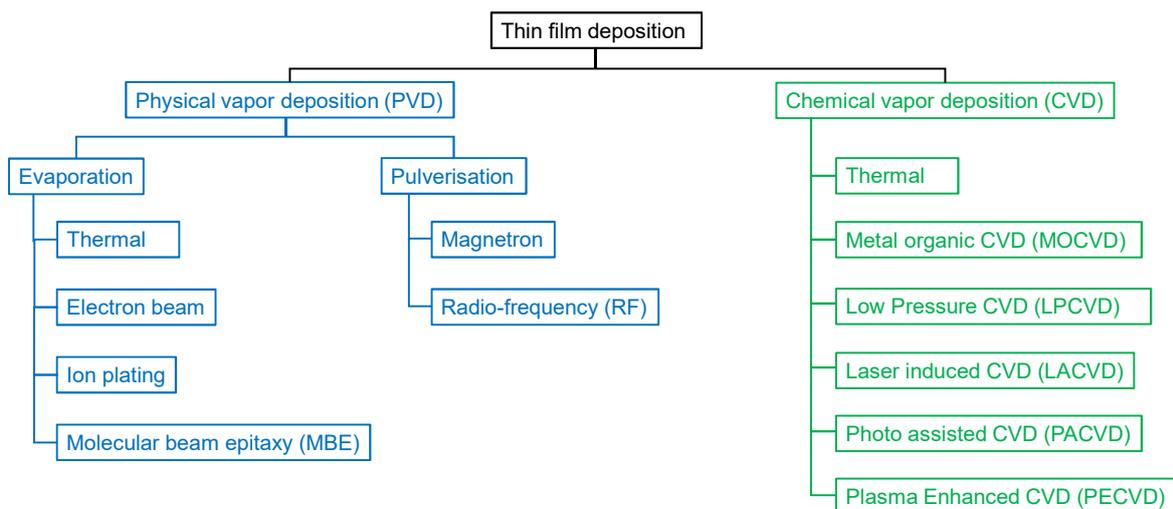
- Material to deposit → Cu
- **Deposition rate**
- Adhesion of the film on the substrate (steel)
- Purity of the source
- **Cost**
- **Substrate**

### 5 conditions = 5 groups

- 1) Hollow tube, thin film outside
- 2) Hollow tube, thin film inside
- 3) Cylindrical part with step
- 4) Hollow sphere, thin film outside
- 5) Hollow sphere, thin film inside



## Synthesis project



## Synthesis project

### Expectations:

- Oral presentation
  - Timing : 12 min only !!
  - Everyone has to speak
- What I want to hear/see?
  - The subject with difficulties
  - A possible solution to solve it
  - Explain how your solution work
  - Pros and cons for your technics compare to the other
  - A conclusion
- We will discuss after your presentation

## Synthesis project

### Evaluation criteria:

Compétence	Compétence ciblée	compétence marquée	compétence assurée	compétence acceptable	compétence peu développée	compétence très peu développée
S'approprier	sélectionner les bonnes informations	Plusieurs sources bien référencées depuis divers supports (publications, livres...)	Plusieurs sources bien référencées essentiellement sur un type de support	1-2 sources seulement, bien référencées pour développer son argumentaire	une ou deux sources seulement et mal référencées dans sa présentation	Aucune source citée dans sa présentation
	Enoncer une problématique	XXXXXXXXXXXXXX	XXXXXXXXXXXXXX	Ont identifié les contraintes imposées par le sujet	Ont repris simplement les objectifs de la fiche	N'ont pas fait d'introduction du sujet
réaliser	rigueur et méthode	Présentation claire avec des illustrations (se suffit sans oral) et enchaînement cohérent	Présentation avec illustrations mais peu cohérent (oral nécessaire)	Présentation sans illustration mais cohérent (oral nécessaire)	Présentation sans illustration mais lisible (oral nécessaire)	Présentation sans illustration et peu lisible (oral nécessaire)
Valider	Respect des délais	12 min ± 30s	11' < t < 11'30 12'30 < t < 13'	10'30 < t < 11' 13' < t < 13'30	10' < t < 10'30 13'30 < t < 14'	t < 10' t > 14'
Communiquer	Argumenter en utilisant des notions et le vocabulaire scientifique adaptés	Croisement des informations de plusieurs auteurs et argumenter avec des termes précis	Croisement des informations de plusieurs auteurs sans employer de termes spécifiques	Croisement des informations mais argumentaire peu convaincant ou imprécis	Argumentation sans croiser les sources entre elles	Aucun argumentaire
	aisance à l'oral	Ne regarde jamais ses notes et s'adresse au public avec une très bonne aisance	Regarde peu ses notes et s'adresse au public avec une bonne aisance	Regarde peu ses notes et s'adresse au public avec peu d'aisance	Regarde régulièrement ses notes et s'adresse au public avec peu d'aisance	Ne regarde que ses notes sans regarder le public
Travailler en équipe	Répartition de la prise de parole	XXXXXXXXXXXXXX	XXXXXXXXXXXXXX	Tous les membres de l'équipe prennent la parole	XXXXXXXXXXXXXX	Une seule personne présente les slides
	Développer son esprit critique	Anime la discussion et évaluation identique	Anime la discussion et évaluation cohérente	Peu de prises de parole et évaluation cohérente	Peu de prises de parole et évaluation un peu éloignée	Pas de prises de parole et évaluation très éloignée

## Synthesis project

---

Three movies to start

[https://www.youtube.com/watch?v=T\\_BXMzB8tiw&list=PLSGws\\_74K019HFW3ZBnzV-FDf\\_\\_XQi7UN&index=11](https://www.youtube.com/watch?v=T_BXMzB8tiw&list=PLSGws_74K019HFW3ZBnzV-FDf__XQi7UN&index=11)

Or look on youtube :

« surface engineering of nanomaterials »  
→ Lectures 11, 12 and 13

Author : Dr. Kaushik Pal

**Différentes techniques pour  
caractériser une couche mince**

## Différentes techniques pour caractériser une couche mince

---

Rappel séance précédente :

- Des paramètres à gérer :  
Épaisseur de la couche, homogénéité, contraintes, ...

Comment vérifier ces paramètres?

Plusieurs techniques peuvent être employées!

## Différentes techniques pour caractériser une couche mince

---

### Propriétés électriques

Quelques propriétés à déterminer :

conductivité/résistivité selon l'application, constante/perte diélectrique, polarisation du film, permittivité

Techniques utilisées :

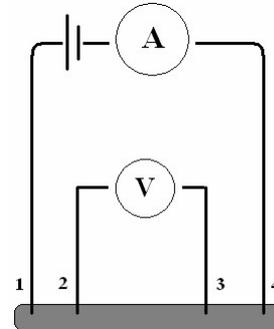
méthode des 4 pointes, cavité hyperfréquence, analyseur d'impédance, méthode capacitive à plaques parallèles, méthode en cavité résonante, caractéristique I-V, C-V, P-V, AFM, PFM, ESM

## Différentes techniques pour caractériser une couche mince

### Méthode des 4 pointes

#### Principe de la mesure :

- 1) Aligement des 4 pointes sur la couche mince
  - 2) Courant passe entre les pointes 1 et 4
  - 3) Tension mesurée entre les pointes 2 et 3
- Résistance déterminée sur cette partie
- 4) Résistivité obtenue par intégration



#### Grandeur déterminée :

Résistivité de la couche mince

#### Avantage pour la couche mince :

Méthode non destructive (contrôle possible)

## Différentes techniques pour caractériser une couche mince

### Propriétés thermiques

Quelques propriétés à déterminer :

Coefficient d'expansion, conductivité thermique, température de fusion, volatilité et pression de vapeur saturante

Techniques utilisées :

Méthode flash, mesure calorimétrique, méthode  $3\omega$ , méthode mirage, SThM, thermoréfectance picoseconde

## Différentes techniques pour caractériser une couche mince

### Méthode flash

#### Principe de la mesure :

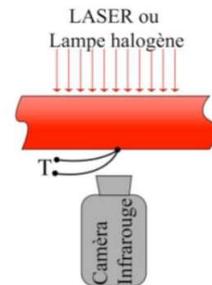
- 1) Irradiation d'une face de la couche mince par une source lumineuse
- 2) Echauffement de la surface éclairée ainsi que de l'autre coté
- 3) Mesure de la température de l'autre coté  
→ Mesure du temps pour atteindre  $T_{\max 1/2}$
- 4) Détermination de la diffusivité thermique  
→ Conductivité thermique calculée

#### Grandeur déterminée :

Conductivité thermique

#### Avantage pour la couche mince :

Méthode non destructive (contrôle possible), utilisable uniquement pour des couches minces



## Différentes techniques pour caractériser une couche mince

### Propriétés mécaniques

Quelques propriétés à déterminer :

contrainte intrinsèque et résiduel, anisotropie, adhésion, dureté, densité, élasticité, fracture, ductilité

Techniques utilisées :

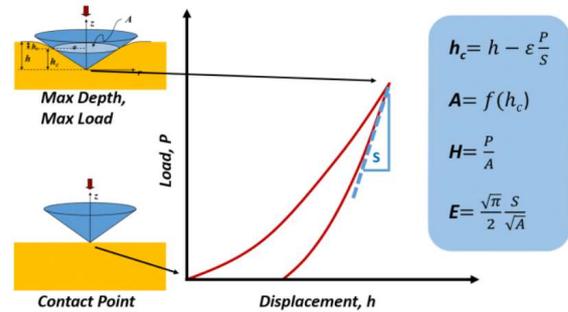
Mesure de courbure (réflectométrie optique, profilométrie mécanique), DRX, nano-indentation, rayures (scratch test), interférométrie, microflexion

## Différentes techniques pour caractériser une couche mince

### Nano-indentation

#### Principe de la mesure :

- 1) Echantillon placé sous un nano-indenteur
- 2) Pénétration de l'indenteur dans la couche mince
  - Courbe de charge vs profondeur
- 3) Détermination de différentes grandeurs
  - Dureté, module d'Young, ...

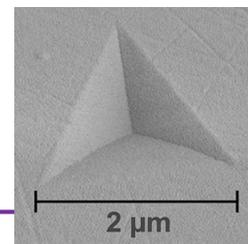


#### Grandeur déterminée :

Dureté, module d'Young, fluage ...

#### Avantage pour la couche mince :

Equivalence du test d'indentation classique, possibilité de couplage avec des techniques électriques

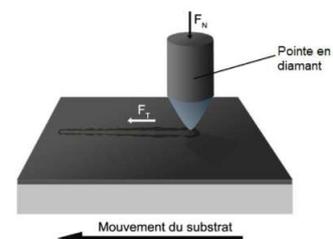


## Différentes techniques pour caractériser une couche mince

### Scratch test

#### Principe de la mesure :

- 1) Echantillon placé sous une pointe (diamant)
- 2) Application d'une force croissante sur la pointe
  - Pénétration de plus en plus importante
- 3) En parallèle, déplacement du substrat
  - mesures de l'émission acoustique, la profondeur de pénétration et la force de friction



#### Grandeur déterminée :

Charge critique → propriétés d'adhérence, de frottement, de résistance à l'usure et à la fatigue

#### Avantage pour la couche mince :

Contrôle qualité sur l'adhérence couche mince/substrat

# Différentes techniques pour caractériser une couche mince

## Propriétés morphologiques

Quelques propriétés à déterminer :

crystallinité, épaisseur, densité de défaut structurelle, planéité, microstructure, topographie de surface, orientation des cristallites

Techniques utilisées :

DRX, RBS, ellipsométrie, MEB, profilométrie optique, MET, AFM

# Différentes techniques pour caractériser une couche mince

## Ellipsométrie

Principe de la mesure :

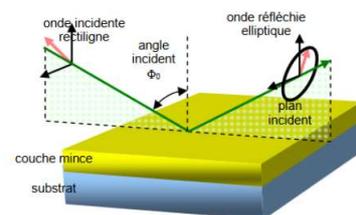
- 1) Rayon lumineux polarisé rectilignement sur la surface
- 2) Réflexion sur l'échantillon  
→ Modification de la polarisation du faisceau
- 3) Analyse de la polarisation du faisceau réfléchi

Grandeur déterminée :

Épaisseur de la couche mince, indice optique, rugosité

Avantage pour la couche mince :

Non destructive, suivi *in-situ* possible (croissance de la couche)



## Différentes techniques pour caractériser une couche mince

---

### AFM

#### Principe de la mesure :

- 1) Pointe de l'AFM (cantilever) placé à la surface de l'échantillon  
→ Interaction avec la couche mince (attraction/ répulsion)
- 2) Balayage de la pointe sur la surface  
→ Topographie obtenue

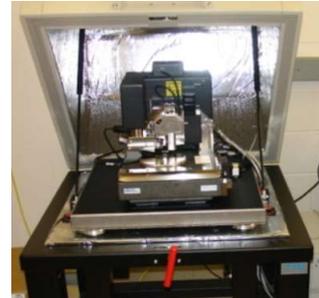
#### Grandeur déterminée :

Grande versatilité avec différents modes

- Topographie de la surface, étude de champ magnétique, électrique, comportement piézo, ...

#### Avantage pour la couche mince :

Non destructive, bonne résolution



## Différentes techniques pour caractériser une couche mince

---

### Propriétés optiques

Quelques propriétés à déterminer :

indice de réfraction, absorption, biréfringence, caractéristiques spectrales, dispersion

Techniques utilisées :

Micro densitomètre, réfractomètre d'Abbé, spectroscopie de m-lines, spectroscopie UV, IR

## Différentes techniques pour caractériser une couche mince

---

### Spectroscopie UV-Visible

#### Principe de la mesure :

- 1) Emission d'une source de lumière UV-Visible
- 2) Irradiation sur la surface de la couche mince  
→ Mesure en transmission (si transparent) ou en réflexion
- 3) Courbe obtenue avec variation de la longueur d'onde



#### Grandeur déterminée :

Seuil d'absorption optique, énergie de gap, indice de réfraction, ...

#### Avantage pour la couche mince :

Méthode non destructive, facile à mettre en place, grandeurs accessibles rapidement

## Différentes techniques pour caractériser une couche mince

---

### Propriétés magnétiques

Quelques propriétés à déterminer :

champs coercitif, perméabilité

Techniques utilisées :

Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM), Effet Kerr Magnéto-optique (MOKE)

## Différentes techniques pour caractériser une couche mince

### Effet Kerr Magnéto-optique

#### Principe de la mesure :

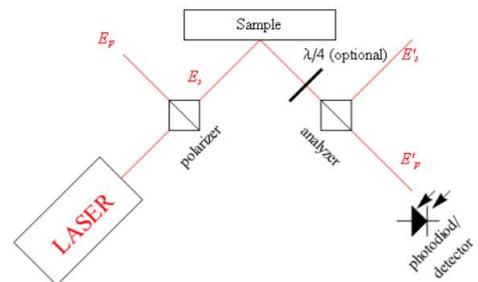
- 1) Emission d'une lumière polarisée sur la couche mince
- 2) Etude des rayons réfléchis
  - Modification de la polarisation du rayon incident par le champ magnétique
  - Variation de l'intensité du faisceau par un analyseur
- 3) Traitement du faisceau réfléchi en image

#### Grandeur déterminée :

Cartographie des domaines magnétiques

#### Avantage pour la couche mince :

Méthode non destructive, étude complète de la surface



## Différentes techniques pour caractériser une couche mince

### Propriétés chimiques

Quelques propriétés à déterminer :

Composition/impureté, réactivité avec le substrat, stabilité thermodynamique, résistance à la corrosion/érosion, toxicité, hygroscopicité

Techniques utilisées :

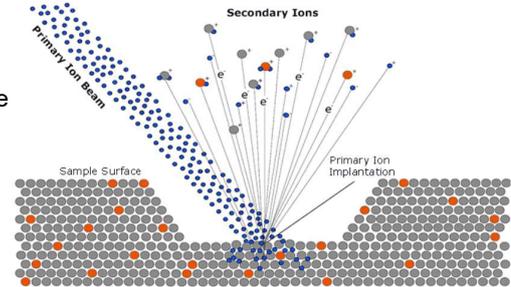
SIMS, RBS, XPS, Auger, EDS, courbe de polarisation (corrosion), EIS, tribocorrosion

## Différentes techniques pour caractériser une couche mince

### SIMS

#### Principe de la mesure :

- 1) Bombardement de la cible par un faisceau d'ion primaire  
→ Ionisation de la cible + émission d'ion secondaire
- 2) Analyse des ions secondaire issus de la cible par un spectromètre de masse  
→ Composition élémentaire de la surface



#### Grandeur déterminée :

Composition de la couche mince, profil en fonction de la profondeur

#### Avantage pour la couche mince :

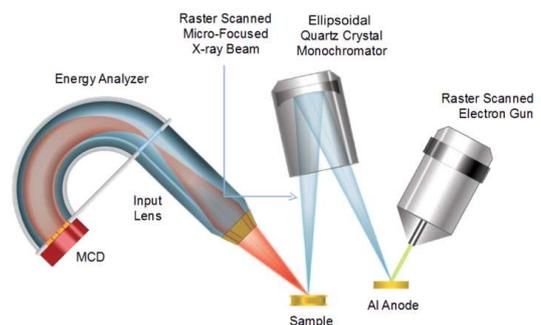
Mesure très sensible

## Différentes techniques pour caractériser une couche mince

### XPS

#### Principe de la mesure :

- 1) Irradiation de la couche mince par des rayons X
- 2) Ionisation des atomes  
→ Photoémission d'un électron de cœur (photoélectron)
- 3) Détection en fonction de la longueur d'onde



#### Grandeur déterminée :

Composition de la couche mince, détection d'impureté, détermination du degré d'oxydation

#### Avantage pour la couche mince :

Méthode non destructive, bonne précision sur la pureté

## Différentes techniques pour caractériser une couche mince

### Auger

#### Principe de la mesure :

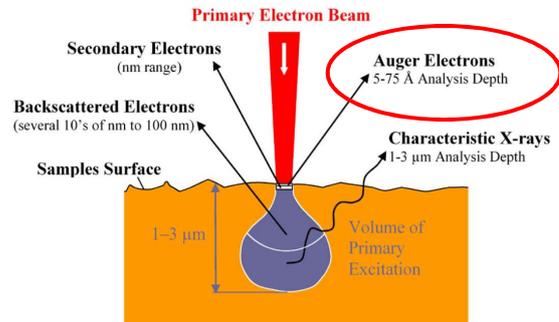
- 1) Echantillon bombardé par un faisceau d'électrons  
→ Un électron de cœur peut être éjecté (trou)
- 2) Remplissage du trou par un autre électron de cœur
- 3) Un électron de la couche externe est éjecté  
→ Electron Auger, capté par un détecteur

#### Grandeur déterminée :

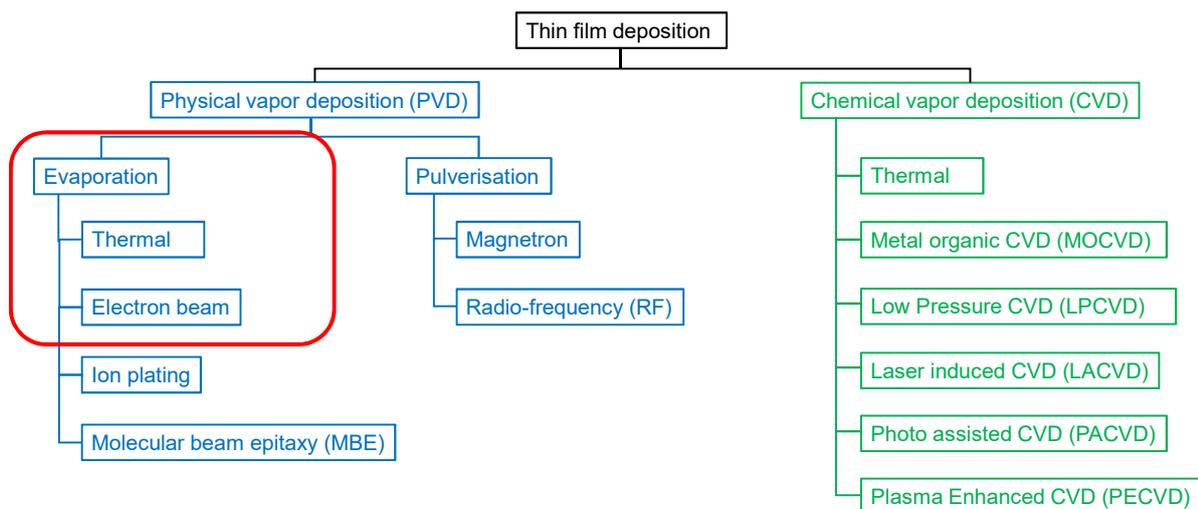
Composition chimique de la surface (surtout pour les éléments légers), cartographie possible

#### Avantage pour la couche mince :

Cartographie de l'échantillon, analyse non destructive



## Synthesis project



# PVD - Evaporation

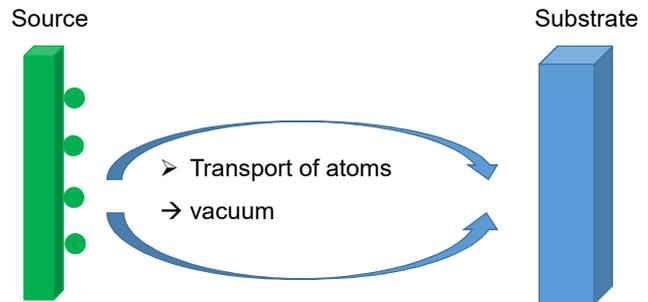
## Principle

- 1) Evaporation of the source
  - heating = thermal
  - electron beam

Also:

- High frequency (induction)
- Laser

- 2) Transport of atoms
- 3) Condensation on the substrate
- 4) Thin film growth



Formest technic!

# PVD - Evaporation

## Mean free path $\lambda$

$$\lambda = k.T / \sqrt{2\pi} \cdot P \cdot d^2$$

The mean free path depends on:

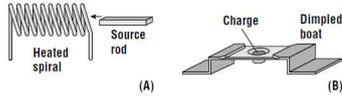
- La température dans l'enceinte (T)
- Le diamètre de la particule (d)
- La pression

Pression	$\lambda$
1 atm	$6.7 \times 10^{-6}$ cm
1 torr	$5 \times 10^{-3}$ cm
1 millitorr	5 cm
$10^{-6}$ torr	50 m
$10^{-9}$ torr	50 km

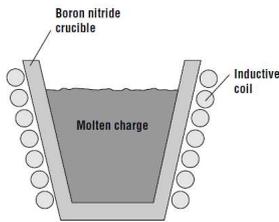
# PVD - Evaporation

## Exemple de système pour l'évaporation

### Thermique

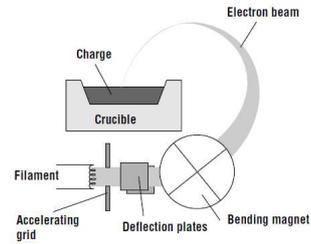


### Haute fréquence



*Fabrication engineering at the micro and nanoscale, S. CAMPBELL*

### Electron beam



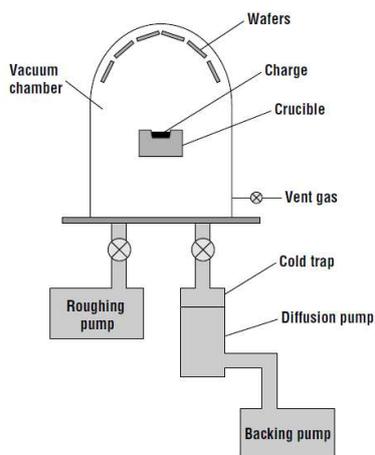
*Fabrication engineering at the micro and nanoscale, S. CAMPBELL*

### Avantages/inconvénients

Chauffage	Avantages	Inconvénients
Thermique	Pas de radiation	Contamination
Electron beam	Faible contamination	Radiation
Haute fréquence	Pas de radiation	Contamination
Laser	Pas de radiation, faible contamination	Cher

# PVD - Evaporation

## Exemple d'enceinte



*Fabrication engineering at the micro and nanoscale, S. CAMPBELL*

Vide nécessaire!

→ 2 pompes pour y arriver

Primaire

→ De 1 à 10<sup>-3</sup> mbars



<https://polyestershoppen.fr/>

Secondaire

→ De 10<sup>-3</sup> à 10<sup>-7</sup> mbars



<http://guide.directindustry.com/>

# PVD - Evaporation

## Limitations

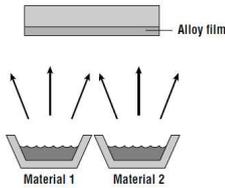
➤ Alliages  
Problème de stœchiométrie  
(≠composants, ≠ températures)

➤ Composés chimiques (oxydes, nitrures, ...)  
Problème de stœchiométrie  
(≠ pression de vapeur des constituants)

Solution



Plusieurs sources (chauffées à ≠ températures)!



*Fabrication engineering at the micro and nanoscale, S. CAMPBELL*

Mais difficile de contrôler la vitesse de dépôt

Solution



Evaporation réactive

→ Introduction d'un gaz (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, ...)  
Mais diminution du libre parcours moyen...

# PVD - Evaporation

## Vitesse de dépôt

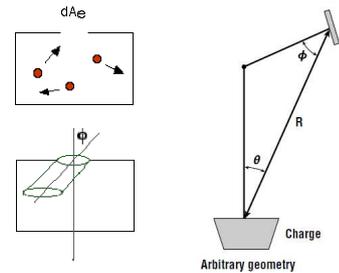
→ Projection de  $dA_s$  sur la sphère de rayon  $r$  :  $dA_s \cdot \cos(\theta)$   
 $\theta$  = rotation de  $dA_s$  par rapport à la direction radiale  
 $dM_s$  : masse de particules rencontrant  $dA_s$   
 $M_e$  : masse totale de particules évaporées

$$\frac{dM_s}{M_e} = \frac{dA_s \cos \theta \cdot \cos \phi}{\pi r^2}$$

→ Directions des particules aléatoires  
Seules  $dA_s \cdot \cos(\theta)/4r^2$  sont dans la bonne direction !

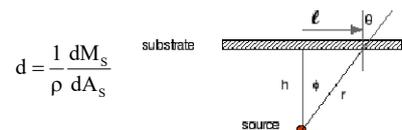
→ Intégration suivant le temps et la source  
Distribution dépend de  $r$  et  $\theta$  et de la position par rapport à la verticale  $\phi$

$dM_s/dA_s$  dépend de  $r$ ,  $\theta$ ,  $\phi$ , donc épaisseur  $d$  aussi !!



*Fabrication engineering at the micro and nanoscale, S. CAMPBELL*

$$\frac{dM_s}{dA_s} = M_e \frac{\cos \theta \cdot \cos \phi}{\pi r^2}$$



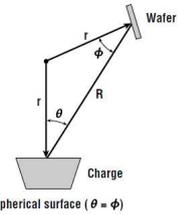
$$d = \frac{1}{\rho} \frac{dM_s}{dA_s}$$

# PVD - Evaporation

## Vitesse de dépôt

Solution : disposition planétaire  
 →  $\cos \theta = \cos \phi = r/2r_0$   
 → Indépendance en  $r, \theta, \phi$

$$\frac{dM_s}{dA_s} = M_e \frac{\cos \theta \cdot \cos \phi}{\pi r^2} = M_e \frac{1}{\pi r_0^2}$$

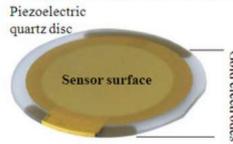


Fabrication engineering at the micro and nanoscale, S. CAMPBELL

Mais reste très dépendant de la température d'évaporation  
 → Difficile à contrôler

Solution : contrôle *in-situ* de l'épaisseur de dépôt  
 → Microbalance avec un cristal en quartz

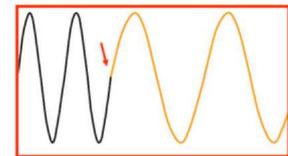
### Quartz Cristal Microbalance



Sauerbrey relation (1959)

<http://www.lrs.upmc.fr/>

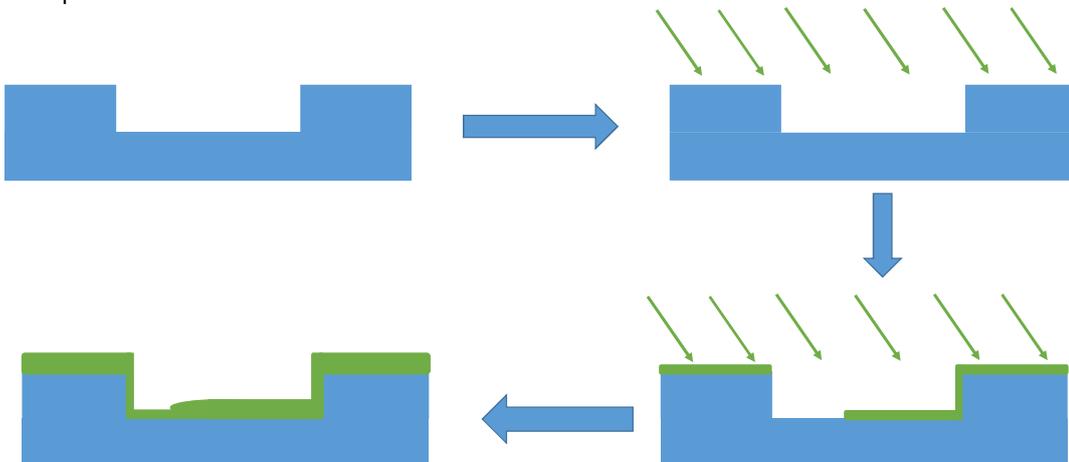
Frequency shift of an oscillating quartz ↔ Mass change



# PVD - Evaporation

## Effet d'ombre

Que se passe-t-il si substrat avec relief ?



## PVD - Evaporation

### Paramètres clés

➤ Taux de collisions dans la chambre

→ Collisions à éviter

Solution : libre parcours moyen grand = pression faible

➤ Uniformité de la couche

→ Mauvaise uniformité de surface

Solutions : Réduire la taille de l'échantillon, augmenter R, choix de la source ou des sources, rotation du substrat durant le dépôt, introduction de masques, disposition planétaire, chauffage du substrat

➤ Pureté du film

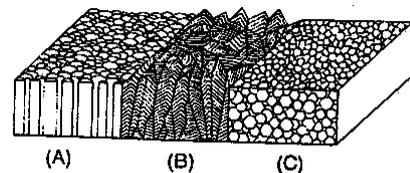
Contamination par les précurseurs (99.99999%)

Contamination par les organes de chauffage (substrat, sources)

Rôle des gaz résiduels dans la chambre (Pgaz)

➤ Densité de la couche

Voir précédemment



## PVD - Evaporation

### Des alternatives

➤ MBE

Vitesse de dépôt très lente : 0,5  $\mu\text{m/h}$  ou moins

Pression très basse :  $10^{-11}$  Torr (ultravide)

Avantages/inconvénients :

Epitaxie → qualité cristalline excellente

(+) disposition planétaire (uniformité)

(+) pas de collisions

(+) pas/peu de contamination

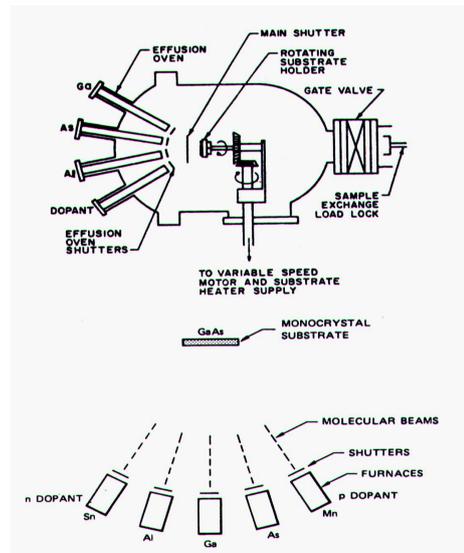
(-) coût

➤ Evaporation assistée par faisceau d'ions

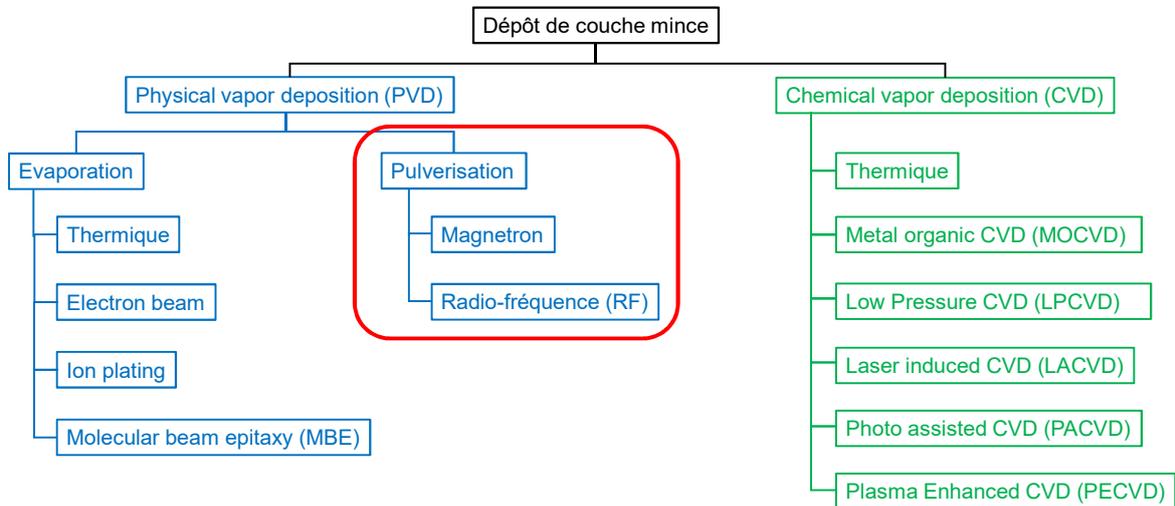
Entrainer les particules par un gaz (Ne, Kr, Ar)

Quelques eV

Ions implantés, etc...



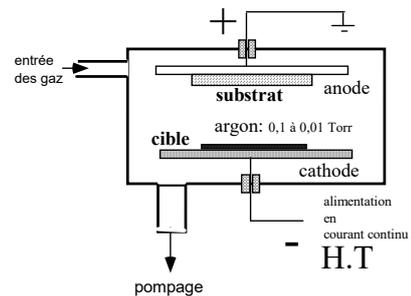
# Projet sur les méthodes de synthèses d'une couche mince



## PVD - Pulvérisation

### Principe

- Cathode  
reliée alimentation haute tension de 1 à 5 kV  
Cible : matériau à déposer
- Anode  
Placée à quelques centimètres (d'où plasma possible)  
Substrat est fixé sur l'anode
- Pression de pulvérisation  
0,1 et 0,01 Torr (gaz de décharge = argon car peu réactif)  
→ Libre parcours moyen plus petit → cible et substrat proches
- Création d'un plasma
  - 1) Soit par DC, RF, magnétron ou triode
  - 2)  $Ar^+$  accéléré sur la cible → pulvérisation
  - 3) Ejection d'atome de la cible vers le substrat → croissance



## PVD - Pulvérisation

---

### Caractéristique de la cathode (cible)

- Dépôts de tous les types de matériaux
  - Simples ou composés, réfractaires ou non, alliés ou non
  - Conducteurs ou diélectriques.
- Transfert partiel d'ion incident ( $Ar^+$ ) sur la cible
- Changement de structure de la cible
  - Ejection d'atomes de surface
  - Réorganisation de la surface
- Echauffement de la cible
  - 95 % de l'énergie incident passe dans la cible → refroidissement
  - 5 % de l'énergie incidente est emportée par les atomes éjectés (5-100 V)

## PVD - Pulvérisation

---

### Caractéristique de l'anode (substrat)

- Tous les types de substrats
  - Conducteurs ou diélectriques
- Quelques contraintes :
  - accepter une mise sous vide
  - léger échauffement (60 à 70 °C)
- Dépôt sur le substrat :
  - Atomes cible, ions, Ar et électrons sont projetés sur le substrat
  - Rappel : températures faibles
    - 50-200°C, substrat chauffant possible
    - dépôts amorphes
  - Création de la couche : Quasi-identique à celle de la cible car
    - Diffusion lente en phase solide (T basse)
    - Liquides (évaporation) se mélangent rapidement à ces pressions
  - Incorporation accidentelle de Ar (cf. Implantation ionique)

## PVD - Pulvérisation

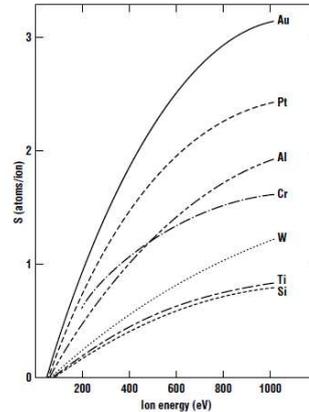
### Rendement de pulvérisation

- Calcul du rendement
- Objectif : entre 1 et 2

$$S = \frac{\text{nb atomes de la cible pulvérisés}}{\text{nb atomes pulvérisés arrivant sur le substrat}}$$

- Seuil de pulvérisation de la cible
- Dépend de l'ion incident, du matériau à pulvériser, de l'interaction ion-matériau
- Si énergie trop élevée = implantation!

Matériau cible	Seuil de pulvérisation avec différents gaz (en eV)			
	Ne	Ar	Kr	Xe
Al	13	13	15	18
Ag	12	15	15	17
Cu	17	17	16	15
Au	20	20	20	18
Cr	22	20	18	20
Fe	22	20	25	23
Ti	22	20	17	20
Ni	23	21	25	20
Mo	24	24	28	27
Ta	25	26	30	30
W	35	33	30	30



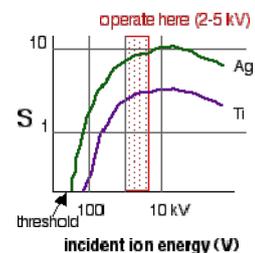
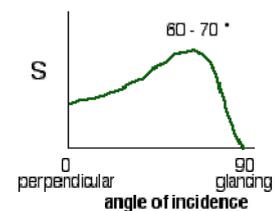
Fabrication engineering at the micro and nanoscale, S. CAMPBELL

## PVD - Pulvérisation

### Influence sur le rendement

- L'orientation de la trajectoire de l'ion par rapport à la cible
  - Systèmes de pulvérisation conventionnels
  - trajectoire des ions normale à la cible
  - Le plus efficace : 20-30°
- Du gaz utilisé
  - Masse des atomes : plus le gaz est lourd, plus il est efficace (Ne < Ar < Kr < Xe)
  - Energie incidente (pour les métaux seuil de 40 à 130 eV)
- Du matériau bombardé
  - Masse des atomes
  - Energie de liaisons
  - De l'orientation cristalline du solide bombardé

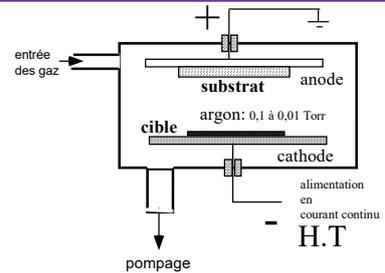
Ex : l'or ou l'argent se pulvérisent plus facilement que le nickel ou le chrome ou le titane



## PVD - Pulvérisation

### Les variantes de la pulvérisation : par DC

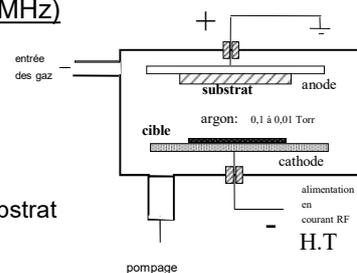
- Polarisation du substrat
  - Substrats conducteurs
  - films conducteurs ou faiblement conducteurs
  - stockage des charges sur la cathode (cible)
  - bombardement par des  $e^-$  et ions (cible et plasma)
  - Pulvérisation du film possible
  - Les neutres se déposent indépendamment du champ électrique additionnel (95% de neutres)
- Vitesses de dépôt
  - Faibles densités de plasma ( $n_e < 10^9 \text{ cm}^{-3}$ ) donc de flux d'ions de bombardement
  - Faibles : entre 1,5 et 7  $\mu\text{m/h}$
  - Augmentent avec la tension de pulvérisation



## PVD - Pulvérisation

### Les variantes de la pulvérisation : par RF (50-500 KHz et 13.56 MHz)

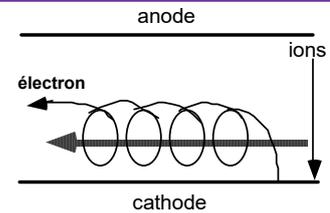
- Principes
  - Evite une accumulation de charges (courant alternatif)
  - Pulvérisation a lieu quand la charge sur la cible est (-)
  - Fréquences  $< 50 \text{ kHz}$ 
    - Electrons et ions sont mobiles dans le plasma
    - Pulvérisation alternativement de la cible et du film/substrat
  - Fréquences  $> 50 \text{ kHz}$  (majorité des cas)
    - Les ions ne suivent pas les oscillations
    - Les électrons suivent le champ → neutralisent les accumulations de charge
- Avantages
  - Possibilité de pulvériser une cible isolante
  - Les vitesses de dépôt sont directement proportionnelles à la densité de puissance RF
  - Plasma plus stable en RF qu'en DC
  - Travail à plus basse pression (jusqu'à  $10^{-3} \text{ mbar}$ )
    - Moins de collisions dans le gaz (+) Intérêt : Pression
    - Procédé plus directionnel ((-) parfois)



## PVD - Pulvérisation

### Les variantes de la pulvérisation : par magnétron

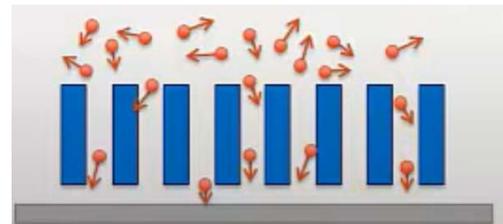
- Superposition d'un champ magnétique perpendiculaire au champ E
  - e<sup>-</sup> du plasma s'enroule autour des lignes de champ
    - Absence d'ionisation autour de la cible
    - Parcours des électrons est augmenté
    - Augmentation importante du taux d'ionisation de l'Ar au voisinage de la cathode (facteur 10)
    - Bombardement de la cible est plus intense
- Taux de pulvérisation plus important, même à de faibles pressions d'Argon (<0.5 mTorr)
- Conséquences
  - Augmentation de la vitesse de dépôt (50 fois la vitesse de DC ou RF)
  - Diminution de la température de dépôt
  - Moins de collisions donc croissance plus directionnelle
  - Moins d'électrons au niveau de l'anode (substrat), chauffage moins important



## PVD - Pulvérisation

### Effet d'ombre

- Utilisation d'un plasma
  - Beaucoup de collisions
  - Atomes (cibles) avec différents angles sur le substrat
  - Moins d'effet d'ombre!
- Utilisation d'un collimateur
  - Sélections des particules avec le bon angle

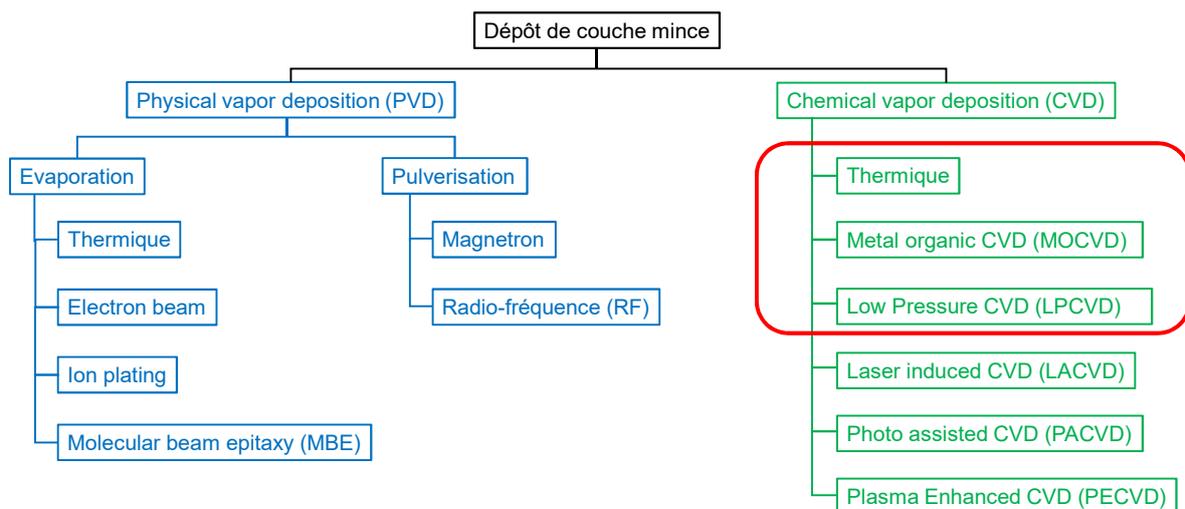


Lecture 23 (CHE323), C. MACK

## PVD - Comparaison

	Evaporation	Sputtering
<b>Rate</b>	Thousand atomic layers per second (e.g. 0.5 $\mu\text{m}/\text{min}$ for Al)	One atomic layer per second
<b>Energy atoms</b>	Low (0.1 to 0.5eV)	High (1 à 200eV)
<b>Choice of materials</b>	Limited	Almost unlimited
<b>Purity</b>	Better (no gas inclusions, very high vacuum)	Possibility of incorporating impurities (low-medium vacuum range)
<b>Substrate heating</b>	Very low	Unless magnetron is used substrate heating can be substantial
<b>Surface damage</b>	Very low, with e-beam x-ray damage is possible	Ionic bombardment damage
<b>In-situ cleaning</b>	Not an option	Easily done with a sputter etch
<b>Alloy compositions, stoichiometry</b>	Little or no control	Alloy composition can be tightly controlled
<b>X-ray damage</b>	Only with e-beam evaporation	Radiation and particle damage is possible
<b>Changes in source material</b>	Easy	Expensive
<b>Decomposition of material</b>	High	Low
<b>Scaling-up</b>	Difficult	Good
<b>Uniformity</b>	Difficult	Easy over large areas
<b>Growth</b>	Line of sight deposition	Less line of sight deposition
<b>Capital Equipment</b>	Low cost	More expensive
<b>Number of depositions</b>	Only one deposition per charge	Many depositions can be carried out per target
<b>Thickness control</b>	Not easy to control	Several controls possible
<b>Adhesion</b>	Often poor	Excellent
<b>Shadowing effect</b>	Large	Small
<b>Grain size</b>	Large	Small
<b>Film properties</b>	Difficult to control	Control by bias, pressure, substrate heat

## Projet sur les méthodes de synthèses d'une couche mince



# CVD

## Principe général de la CVD

Réactions chimiques → espèces souhaitées déposées



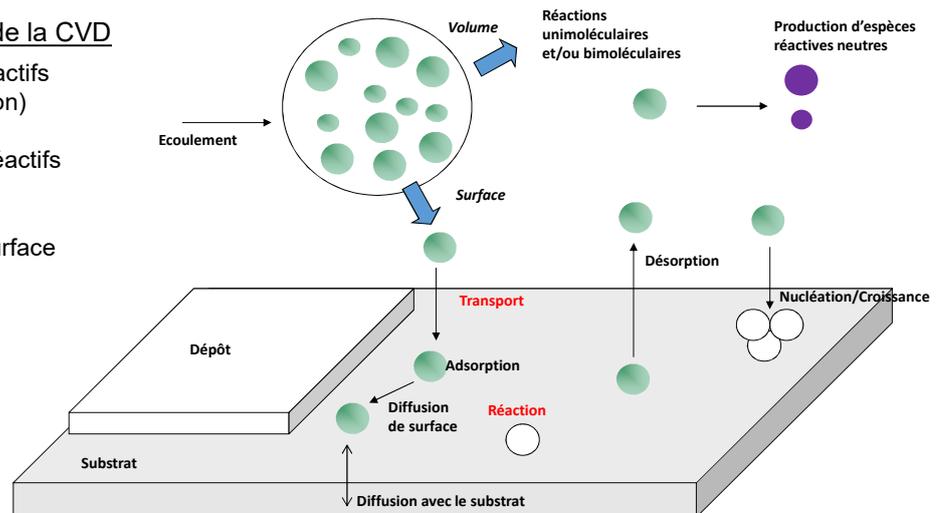
Deux possibilités :

- 1) Réactions en phase homogène (dans le gaz)
  - Solide formé puis déposé à la surface
  - Peu de contrôle sur le dépôt, peu d'homogénéité
  - A éviter!
- 2) Réactions en phase hétérogène (à la surface du substrat)
  - Solide formé directement à la surface = dépôt
  - Meilleur contrôle
  - A obtenir!

# CVD

## Principe général de la CVD

- 1) Transport des réactifs à la surface (diffusion)
- 2) Adsorption des réactifs sur la surface
- 3) Réactions à la surface
- 4) Désorption des sous-produits
- 5) Transport des sous-produits par le gaz



# CVD

## Principe général de la CVD

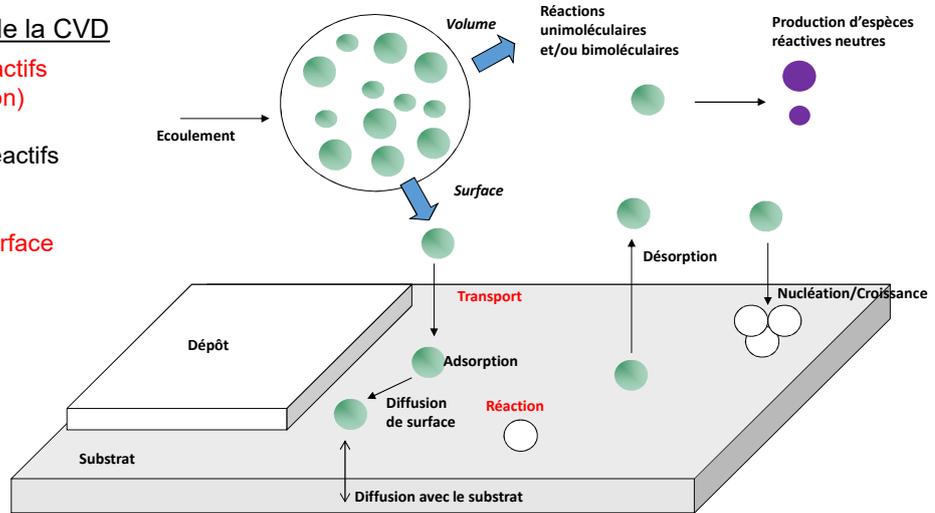
1) Transport des réactifs à la surface (diffusion)

2) Adsorption des réactifs sur la surface

3) Réactions à la surface

4) Désorption des sous-produits

5) Transport des sous-produits par le gaz



# CVD

## Nombre de Reynolds

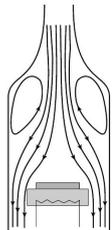
➤ Différents régimes d'écoulement  
→ Dépend du nombre de Reynolds  $Re$

$$Re = \frac{\rho LV}{\eta}$$

Avec  $\rho$  la masse volumique du gaz,  $L$  la longueur du réacteur,  $V$  la vitesse linéaire du gaz et  $\eta$  la viscosité dynamique du gaz

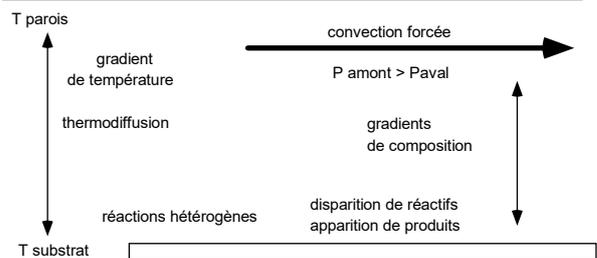
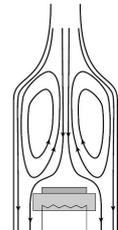
→ Si  $Re < 5400$  = flux laminaire

Flux de gaz important  
→ Basse pression



→ Si  $Re > 5400$  = flux turbulent

Flux de gaz faible  
→ Forte pression

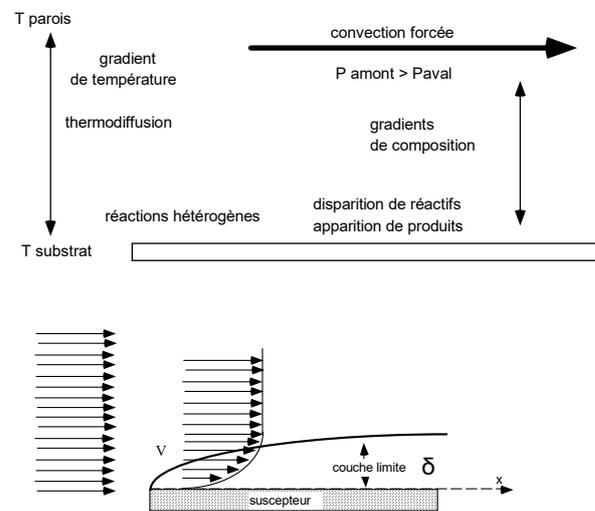


# CVD

## Convection → couche limite

- Convection naturelle  
Gradient de température + pesanteur
- Convection forcée → Mouvement du gaz
  - Dans le gaz, molécules influencées par :
    - Forces de friction (viscosité)
    - Forces d'inertie (pression)
  - Au niveau du substrat
    - Forces de friction (viscosité) = vitesse nulle
    - Couche limite de vitesse
    - Epaisseur de la couche limite  $\delta$

$$\frac{\delta}{x} = \frac{5}{\sqrt{Re}}$$



# CVD

## Etapes limitantes (cas le plus simple)

- 1) Transport des réactifs à la surface (diffusion)  
→ Loi de Fick!

$$J_1 = D \frac{dc}{dx} \approx \frac{D_g}{\delta} (C_g - C_s) = h_g (C_g - C_s)$$

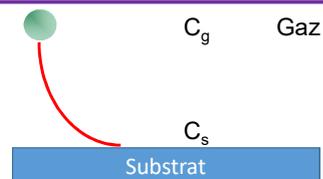
Avec  $D_g$  le coefficient de diffusion (réactifs),  $\delta$  l'épaisseur de la couche limite et  $h_g$  le coefficient de transfert de masse

- 2) Réactions à la surface → Réaction du 1<sup>er</sup> ordre (supposé limitante)

$$J_2 = ksCs$$

A l'équilibre :  $J_1 = J_2 \rightarrow C_s = \frac{h_g C_g}{h_g + ks}$

→  $J_1 = J_2 = ks \frac{h_g C_g}{h_g + ks} = kTCg$  avec  $k_T = \frac{h_g ks}{h_g + ks}$



## CVD

### Détermination de la vitesse de dépôt $v$

→ Formule simple :  $v = \frac{J}{N}$  Avec  $N$  nb atomes/cm<sup>3</sup>

Ce qui donne :  $v = \frac{J}{N} = \frac{k_T C_g}{N} = \frac{k_T}{N} \left( \frac{1}{kT} \right) P_g$

$$k_T = \frac{h_g k_s}{h_g + k_s}$$

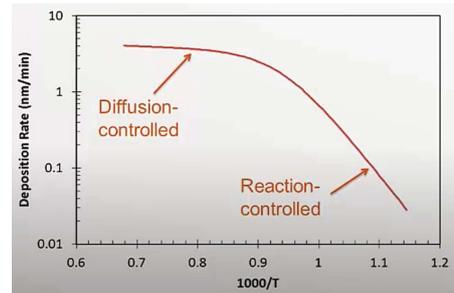
→ Deux régimes :

1) A haute température →  $k_s \gg h_g \rightarrow k_T \approx h_g \rightarrow$  Diffusion

2) A basse température →  $k_s \ll h_g \rightarrow k_T \approx k_s \rightarrow$  Réaction

→ Il faut savoir dans quel régime on est!

→ Influence sur le design du réacteur!

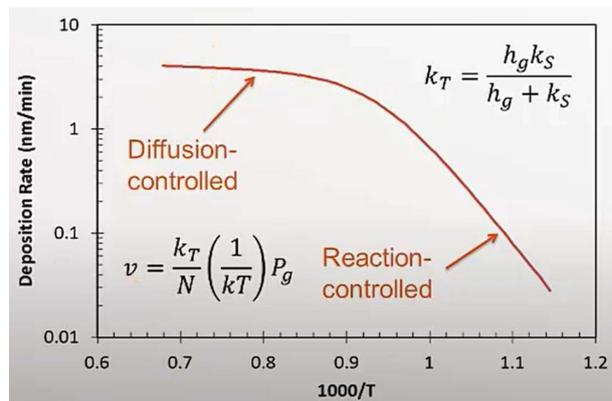


Lecture 24 (CHE323), C. MACK

## CVD

### Design du réacteur

- Régime contrôlé par la diffusion
  - Pas d'influence de la température
  - Influence du flux du gaz
 → Réacteur avec un flux uniforme
  
- Régime contrôlé par la cinétique de réaction
  - Pas d'influence du flux de gaz
  - Influence de la température
 → Réacteur avec une température uniforme

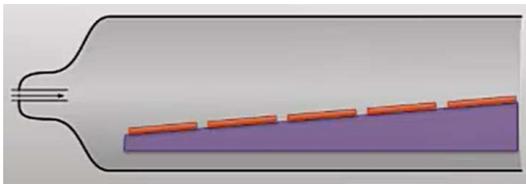


Lecture 25 (CHE323), C. MACK

# CVD

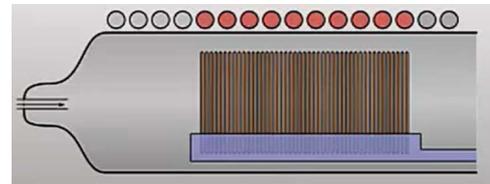
## Design du réacteur

- Régime contrôlé par la diffusion
- Réacteur avec un flux uniforme
- Réacteur à parois froides
  - Léger échauffement des substrats
  - Pas de dépôt sur les parois
  - Substrats placés avec un angle
  - $\delta$  constante



Lecture 25 (CHE323), C. MACK

- Régime contrôlé par la cinétique de réaction
- Réacteur avec une température uniforme
- Réacteur à parois chaudes (grande taille)
  - Bon contrôle de la température
  - Dépôt également sur les parois
  - Un réacteur/matériaux
  - Entretien (très)régulier



Lecture 25 (CHE323), C. MACK

# CVD

## Quelques réactions types

- Pyrolyse – décomposition thermique  $\rightarrow AB_{(g)} \Rightarrow A_{(s)} + B_{(g)}$

Exemple : dépôt de silicium à partir de Silane (650°C) :  $SiH_{4(g)} \Rightarrow Si_{(s)} + 2H_{2(g)}$

- Réduction  $\rightarrow AX_{(g)} + H_{2(g)} \Leftrightarrow A_{(s)} + HX_{(g)}$

Exemple : dépôt de tungstène (300°C) :  $WF_6(g) + 3H_{2(g)} \Leftrightarrow W_{(s)} + 6HF_{(g)}$

Remarque : température plus faible vs. pyrolyse + réaction réversible = peut-être utilisée pour nettoyer

- Oxydation  $\rightarrow AX_{(g)} + O_{2(g)} \Leftrightarrow AO_{(s)} + [O]X_{(g)}$

Exemple : dépôt de silice à partir de Silane et dioxygène (450°C) :  $SiH_{4(g)} + O_{2(g)} \Rightarrow SiO_{2(s)} + 2H_{2(g)}$

Remarque : température plus faible vs. pyrolyse

- Réactions associatives (carburation, nitruration)  $\rightarrow AX_{(g)} + NH_{3(g)} \Leftrightarrow AN_{(s)} + HX_{(g)}$

Exemple : dépôt de nitrure de bore :  $BF_3(g) + NH_3(g) \Rightarrow BN_{(s)} + 3HF_{(g)}$

# MOCVD

## Particularité de la MOCVD (Metal Organic CVD)

Apport de la matière → gaz

Précurseur pour la MOCVD : métallorganiques

- Métal carbonyle
  - Métal de transition d
    - 3d (Sc, Ti, ...)
    - 4d (Y, Zr, ...)
    - 5d (Hf, W, ...)
  - Groupement C=O
    - Le plus simple :  $M(CO)_x$
    - Complexes carbonyles (halogène)
- Molécules à liaisons métal-carbone

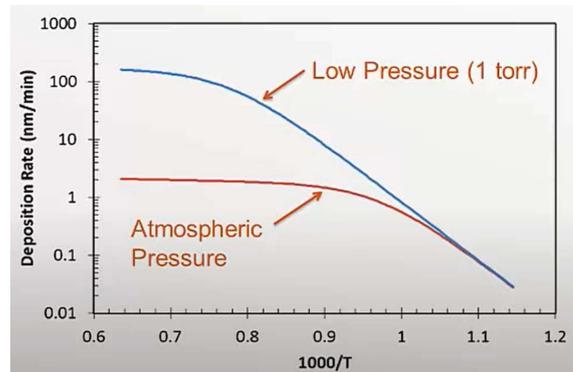
Compound	MP °C	BP °C	Sp. Gr.	Color & Form	Structure	Comments
MONONUCLEAR						
$V(CO)_6$	65	dec.		Black crystal	Octahedral	Yellow-orange in solution, volatile, very unstable
$Cr(CO)_6$	164	dec. 180	1.77	White crystal	Octahedral	Volatile
$Fe(CO)_5$	-20	103	1.42	Yellow liquid		Poisonous
$Ni(CO)_4$	-25	43	1.32	Colorless liquid		Very toxic
$Mo(CO)_6$	150	dec. 180		White crystal	Octahedral	Volatile
$Ru(CO)_5$	-22			Colorless liquid		Very volatile

Compound	Formula	Type	MP°C	BP°C	Vapor Pressure mm
Trimethyl gallium	$(CH_3)_3Ga$	Alkyl	-15	5	64@0°C
Triethyl gallium	$(C_2H_5)_3Ga$	Alkyl	-82	143	18@48°C
Dimethyl mercury	$(CH_3)_2Hg$	Alkyl	96		
Cyclopentadienyl mercury	$(C_5H_5)_2Hg$	Cyclic			
Trimethyl indium	$(CH_3)_3In$	Alkyl	88	134	1.7@20°C
Triethyl indium	$(C_2H_5)_3In$	Alkyl	-32	184	3@53°C
Diethyl magnesium	$(C_2H_5)_2Mg$	Alkyl			
Cyclopentadienyl magnesium	$(C_5H_5)_2Mg$	Cyclic	176		
Ter-butyl phosphine	$(C_4H_9)_3P$	Alkyl			285@23°C
Triethyl phosphorus	$(C_2H_5)_3P$	Alkyl			10.8@20°C

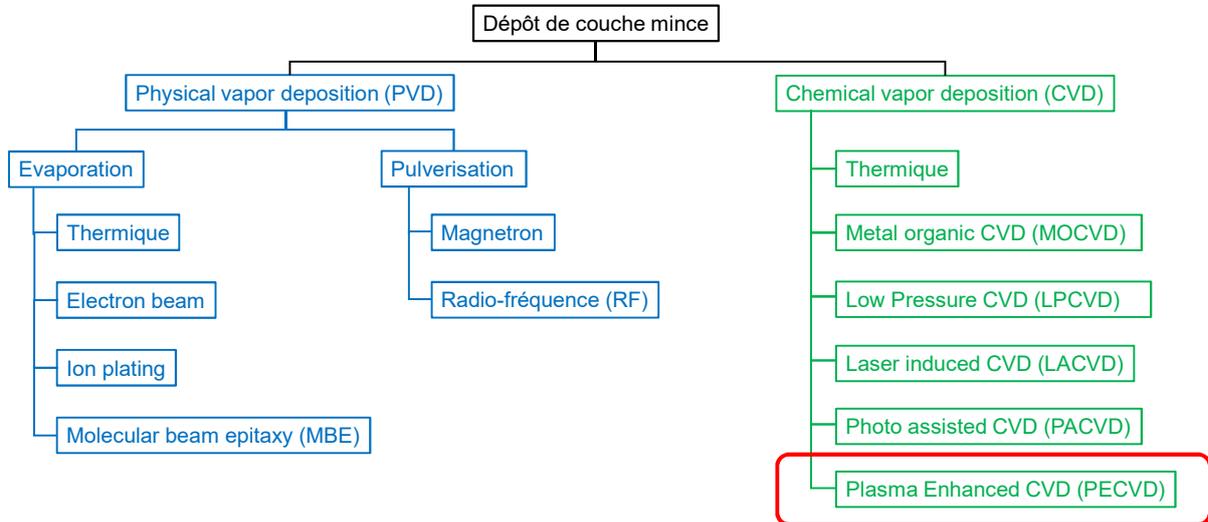
# LPCVD

## Particularité de la LPCVD (Low Pressure CVD)

- Plus facile de contrôler la température que le flux
  - Régime contrôlé par la cinétique de réaction
  - Vitesse de dépôt lente à  $P_{atm}$
- Solution : descendre la pression
  - Objectif : Régime contrôlé par la réaction
  - Plus haute température possible
  - Vitesse de dépôt plus importante
- Avantages supplémentaires
  - Meilleure uniformité du film
  - Meilleure isotropie de croissance
    - Surfaces complexes (tranchées, steps, ...)
    - Moins de défauts



## Projet sur les méthodes de synthèses d'une couche mince



## PECVD

### Plasma Enhanced CVD

- Problème avec LPCVD :
  - Température élevée pour vitesse de dépôt élevée
  - Certains substrats ne peuvent pas être utilisés !
- Il faut de l'énergie → Plasma
  - Basse température + énergie du plasma
  - Energie transmise aux réactifs
  - Vitesse de dépôt élevée
- Amélioration de la diffusion des espèces adsorbées
  - Bonne uniformité du film

# PECVD

## Quelques caractéristiques

- Fortes densités d'espèces réactives
- Électrons et/ou ions « gelés »

Collisions avec des électrons	$M + e^- \rightarrow M^+ + 2e^-$	ionisation dissociation
	$MX + e^- \rightarrow M + X + e^-$	ionisation dissociative
	$MX + e^- \rightarrow M^+ + X + e^-$	ionisation dissociative
	$MX + e^- \rightarrow M^+ + X + 2e^-$	ionisation dissociative
	$M + e^- \rightarrow M^*$	attachement d'électron
Collisions avec des espèces métastables ou excitées	$MX + e^- \rightarrow M^+ + X$	attachement d'électron
	$M + e^- \rightarrow M^* + e^-$	excitation
	$M^* \rightarrow M + h\nu$	photoémission
Collisions avec des atomes, radicaux, ions, neutres	$M^* + X \rightarrow M + X^+ + e^-$	ionisation Penning
	$M^* + JY \rightarrow M + J^+ + Y + e^-$	ionisation Penning
	$M^* + M^* \rightarrow M^+ + M + e^-$	ionisation Penning
	$M + X \rightarrow M^+ + X + e^-$	transfert d'électron
	$M + X \rightarrow M^+ + X^-$	transfert de charge
	$M^+ + JY \rightarrow MJ^+ + Y$	
	$M^+ + X \rightarrow MX^+$	
	$M^+ + X \rightarrow MX$	recombinaison

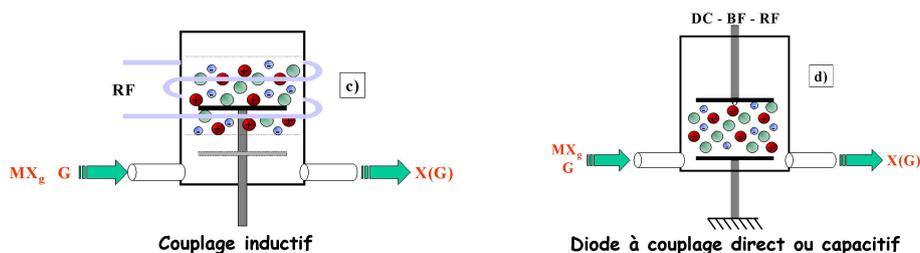
CONFIGURATION COURANTE	onde de surface	couplage capacitif	
fréquence (F)	2,45 GHz	13,56 MHz	50-500 KHz
structure d'excitation	externe : surfaguide	interne : électrodes	
substrat	communément à la masse	autopolarisé (Vdc)	
<b>ELECTRONS</b>			
densité de plasma (ne)	$10^{11} - 10^{13} \text{ cm}^{-3}$	$ne < 10^{11} \text{ cm}^{-3}$	
fréquence plasma électronique (Fpe)	$Fpe < F$ : "électrons gelés"	$Fpe \gg F$	
Te	Te faible (hors excitateur)	Te élevée	
<b>IONS</b>			
fréquence plasma ionique (Fpi)	$Fpi \ll F$	$Fpi < F$	$Fpi ># F$
énergie des ions	$E_{max} = V_{plasma} < 50 \text{ eV}$	$E_{max} = V_{plasma} - V_{dc}$	

139

# PECVD

## Réacteurs faisant intervenir l'action des ions

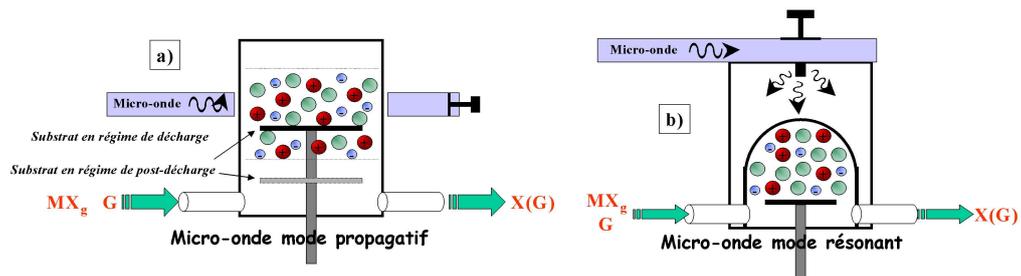
- Configuration typique
  - Électrodes internes
  - Pressions plutôt basses (<0,1 Torr)
- Couplage inductif ou capacitif
  - Ions gelés ou non (suivant la fréquence)
  - Parois et substrat soumis à un bombardement ionique



# PECVD

## Réacteurs faisant intervenir l'action des ions

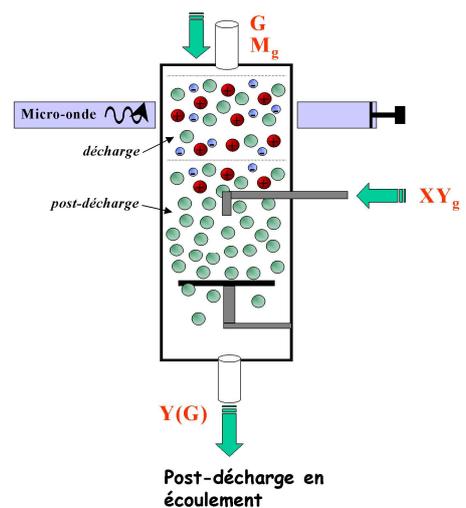
- Ondes de surface (réacteurs micro ondes)
  - Densité électronique plus importante (mais énergie des électrons faible)
  - Ionisation, excitation et dissociation des gaz plus importantes (si seuil est faible)



# PECVD

## Réacteurs ne faisant pas intervenir l'action des ions

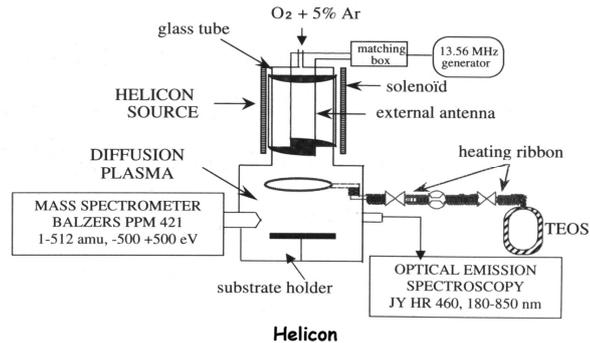
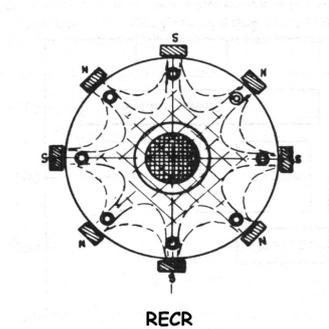
- Configuration typique
  - Pressions plutôt élevées ( $>0,1$  Torr)
  - Réduction du rôle des ions (collisions)
  - Augmentation de la vitesse de dépôt
  - Suppression des électrodes internes
- Réacteurs en configuration post décharge
  - Découplage d'une partie des paramètres
  - Suppression du bombardement ionique
  - Exaltation de la vitesse de dépôt



# PECVD

## Réacteurs à plasmas HDP : basse pression sous champ magnétique

- Configuration typique
  - Pressions très basses
  - Confinement du plasma : action conjugué champ électrique + champ magnétique
  - Densité de charges élevée



# PECVD

## Bilan

- Basse pression ( $P < 100 \text{ Torr} - 1 \text{ Torr} - 10^{-3} \text{ Torr}$ )
- Fortes vitesses de dépôts ( $v_{\text{dépôt}} \# \text{ qq } 10 \mu\text{m/h}$ )
- Basses températures de substrat accessibles ( $300 \text{ K} < T < 1000 \text{ K}$ )
- Obtention de films métastables, amorphes avec de nouvelles propriétés
- Possibilité de nettoyer, pré-traiter "in-situ" la surface
  - Désoxydation
  - Adhérence (ex: nitruration)

	RF Capacitif	ICP	Hélicon	ECR	DECR
pression (Pa)	10	0,13	0,27	0,27	0,3
$n_e$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$10^{10}$	$3 \times 10^{11}$	$3 \times 10^{11}$	$3 \times 10^{11}$	
degré ionisation	$10^{-5}$	$10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$10^{-3}$
$V_p - V_f$ (V)	50-100	20	15-30	20-30	15
densité de courant ( $\text{mA/cm}^2$ )	0,5		9	8	2
puissance totale consommée	100	1500	1500	1450	1500