

# Modélisation *ab-initio* des processus de diffusion lors de la croissance de films minces de nitrures métalliques : AlN et TiN

Matthieu David

Sous la responsabilité de : G. Abadias & C. Mastail  
En collaboration avec : A. Michel & F. Nita

# Contexte

- Les nitrures à base métaux de transition :

H																		IIIa			IVa	Va		He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne								
Na	Mg	IVb		Vb	VIb					VII	Ib	Al	Si	P	S	Cl	Ar								
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr								
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe								
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn								

- Essentiellement composés de métaux du groupe IVb et Vb
- Particularité : présence de liaisons métalliques, covalentes et ioniques  
→ combinaison de propriétés originales

# Contexte

- Les nitrures à base métaux de transition :



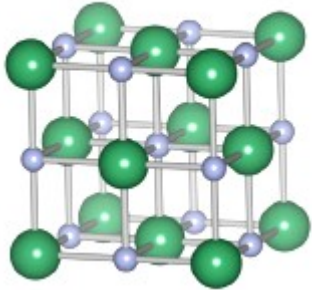
- Propriétés mécaniques → **outil de coupe dans l'industrie**
- Barrière de diffusion → microélectronique
- Biocompatible → **revêtement implant médical**

Recherche actuelle se tourne vers de nouveaux alliages pour plus de performance

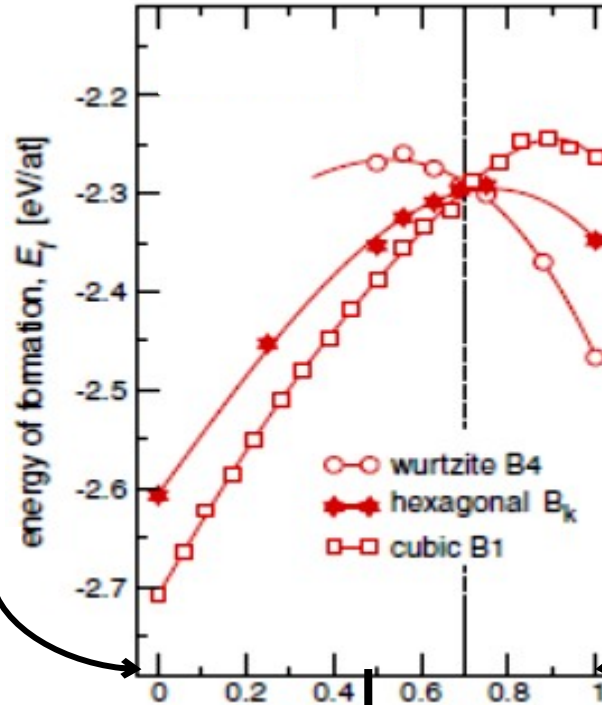
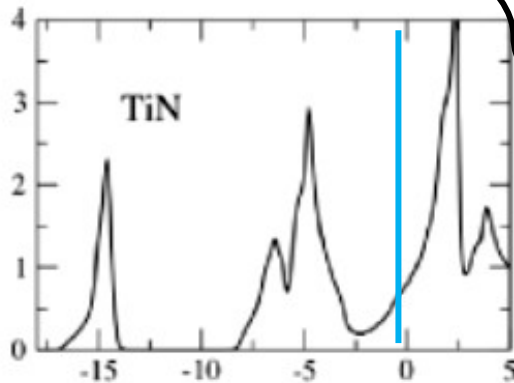
# Diagramme de phase alliage ternaire

## $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$

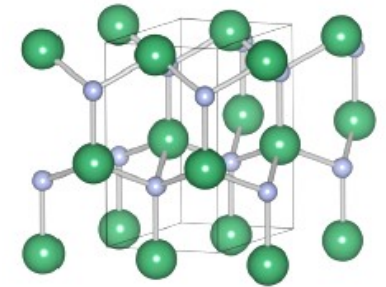
B1 (NaCl prototype)



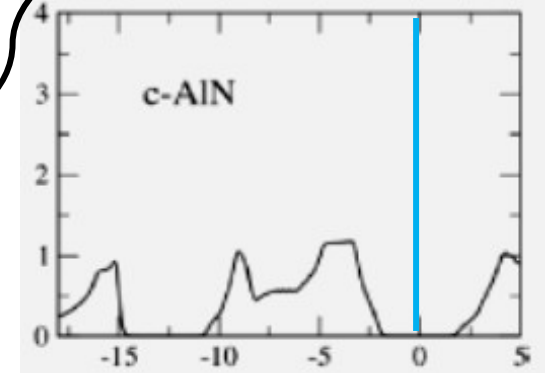
**TiN pur**



(c) B4 (w-ZnS prototype)



**AlN pur**



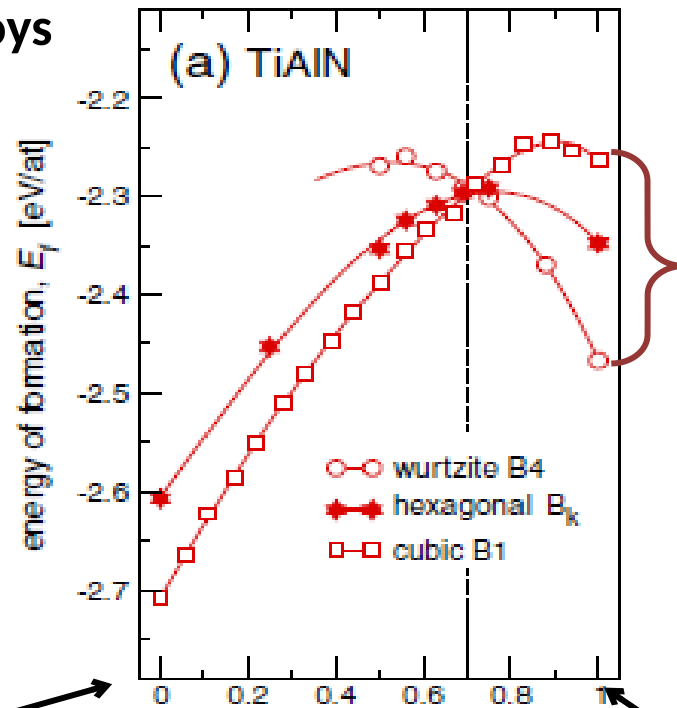
$\text{Ti}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{N}$  en couche mince est d'intérêt pour les revêtements

- Conducteur électrique
- Phase cubique B1 stable

- Isolant électrique
- Phase wurtzite B4 stable

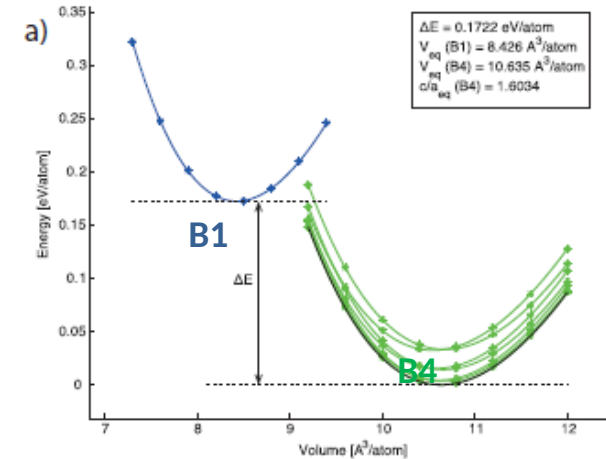
# Ternary $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ alloys

D. Holec et al., SCT 2011



TiN

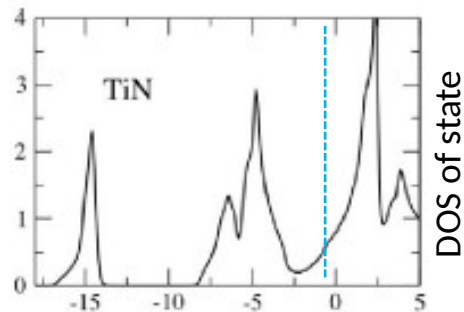
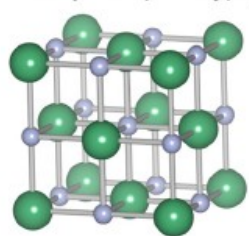
AlN



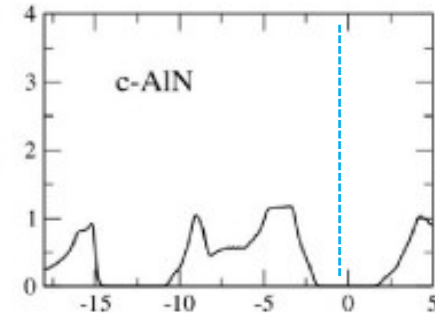
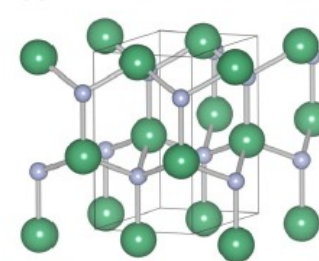
I. A. Abrikosov et al., Materials 2011

H. Lind et al., New J. Phys. (2013)

B1 (NaCl prototype)



(c) B4 (w-ZnS prototype)



- Conducteur électrique
- Phase cubique B1 stable

- Isolant électrique
- Phase wurtzite B4 stable

- Le projet MC<sup>2</sup> (5 collaborateurs européens)  
*Multiscale Computational-design of novel hard nanostructured C*

➤ Objectif : Approche multi-échelle

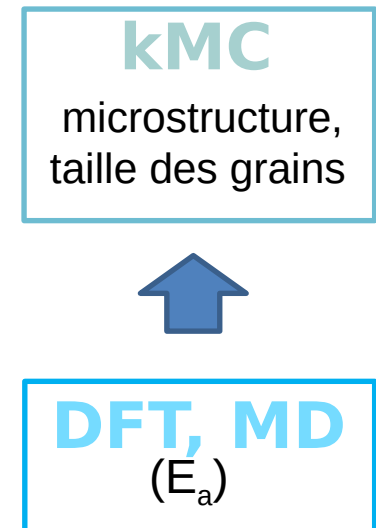
Revêtements Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N

Pour comprendre l'évolution de la microstructure des films:

- Simulation kMC (diffusion à grande échelle, croissance)
  - Besoin des énergies d'activation ( $E_a$ )
- Calcul *ab initio* (VASP)
  - Détermination des sites et des énergies d'adsorption ( $E_{ads}$ )
  - Détermination des chemins et des barrières de diffusion ( $E_a$ )

Importance de l'anisotropie de diffusion

- TiN largement étudié
- AlN: peu d'études sur la structure B1

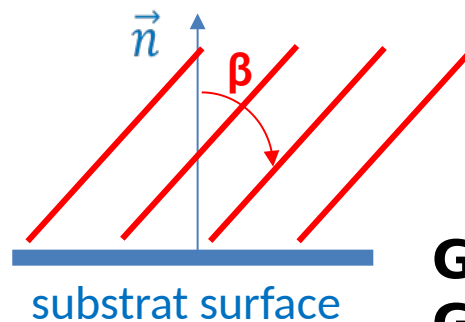
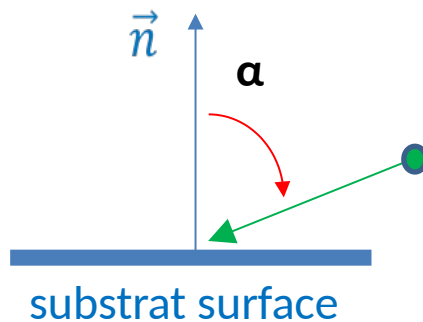
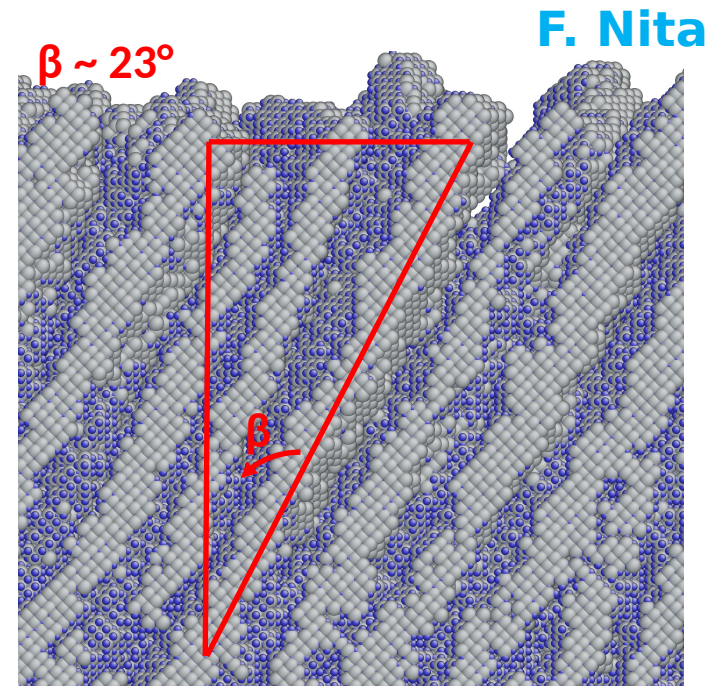
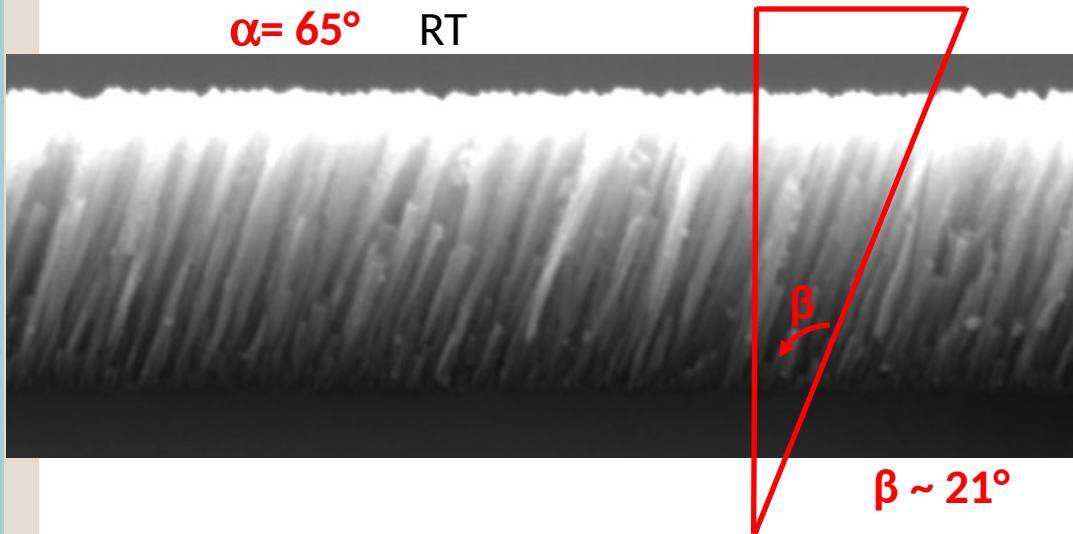


**Objectif du stage : Étude de l'adsorption et diffusion sur (011)AlN**



## Validation du code kMC pour la croissance de TiN

Prédiction de la morphologie et de la microstructure;  
Influence de l'anisotropie de diffusion



**Géométrie  
GLAD**

# PLAN

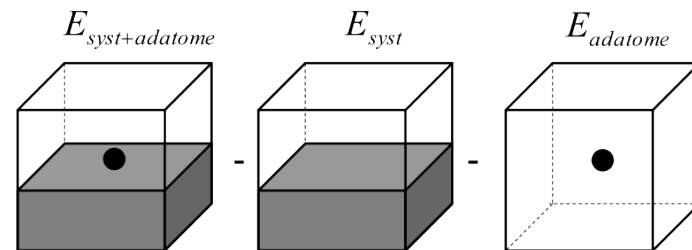
- Méthodologie
- Résultats
  - Adsorption des adatoms Al et N
  - Désorption N<sub>2</sub>
  - Evidence d'un mécanisme concerté
- Conclusion et perspectives



# Méthodologie

- Calculs VASP avec les méthodes GGA/LDA sur le cluster P'
- 2 systèmes différents : 8 atomes et 180 atomes
- **Méthodologie de validation du potentiel :**
  - Calcul du paramètre de maille  $a_0$  et du module de compressibilité  $B_0$
  - Calcul de l'énergie de surface  $\gamma_{011}$
- **Méthodologie pour les adsorptions :**
  - Définition des sites
  - Positionnement de l'adatome au dessus du site ( $\sim 2 \text{ \AA}$ )
  - Minimisation  $E(Z)$  à X et Y fixés
  - Relaxation X, Y et Z
  - Calcul de l'énergie d'adsorption

$$E_{ads} = E_{syst+adatome} - (E_{syst} + E_{adatome})$$



- **Méthodologie pour les diffusions :**
  - Méthode NEB (résultats non présentés)

# Validation du potentiel

Système = 4 atomes Al + 4 atomes N

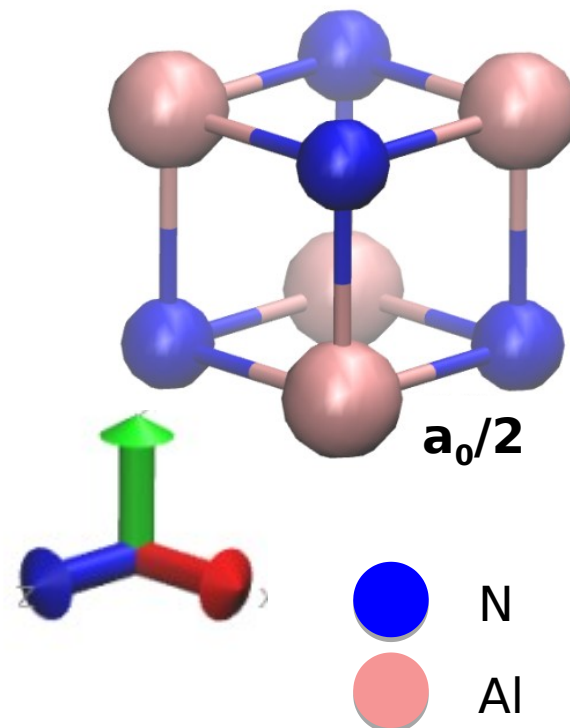
- Traitement de  $V_{xc}$  par GGA/LDA
  - utilisation de PW et PBE pour GGA
- Paramètre de maille  $a_0$
- Module de compressibilité  $B_0$  (Birch Murnaghan)

$a_0$ (Å)	$B_0$ (GPa)
4,069 <sup>PBE, PW</sup> 4,01 <sup>LDA</sup>	253 <sup>PBE, PW</sup> 277 <sup>LDA</sup>
4,07 <sup>[1]PBE</sup> 4,07 <sup>[2], PBE</sup>	252 <sup>[3], PW</sup> 254,3 <sup>[1]PBE</sup> 251 <sup>[2]PBE</sup>

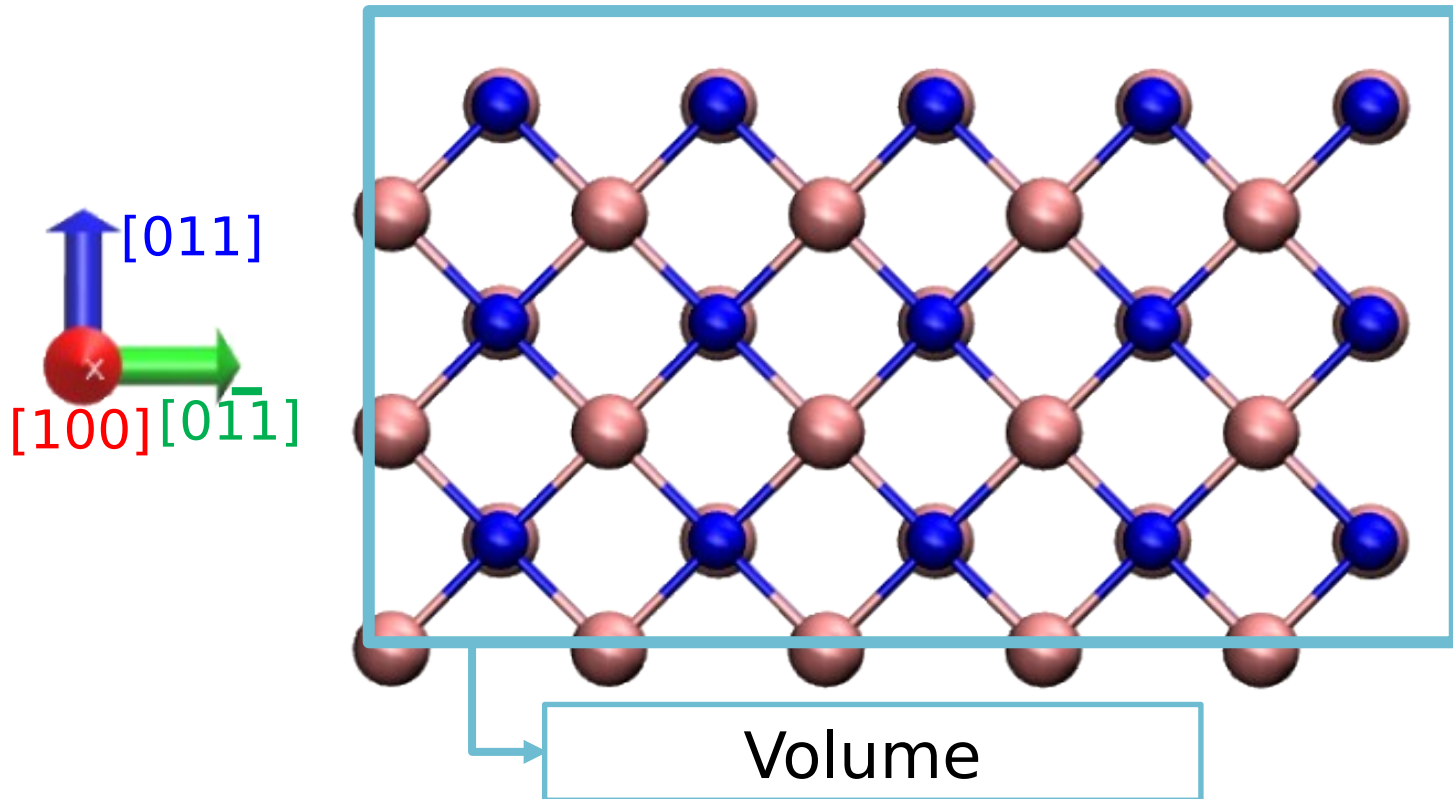
- LDA sous-estime  $a_0$  et surestime  $B_0$

## ► Choix de la méthode GGA avec le potentiel PW

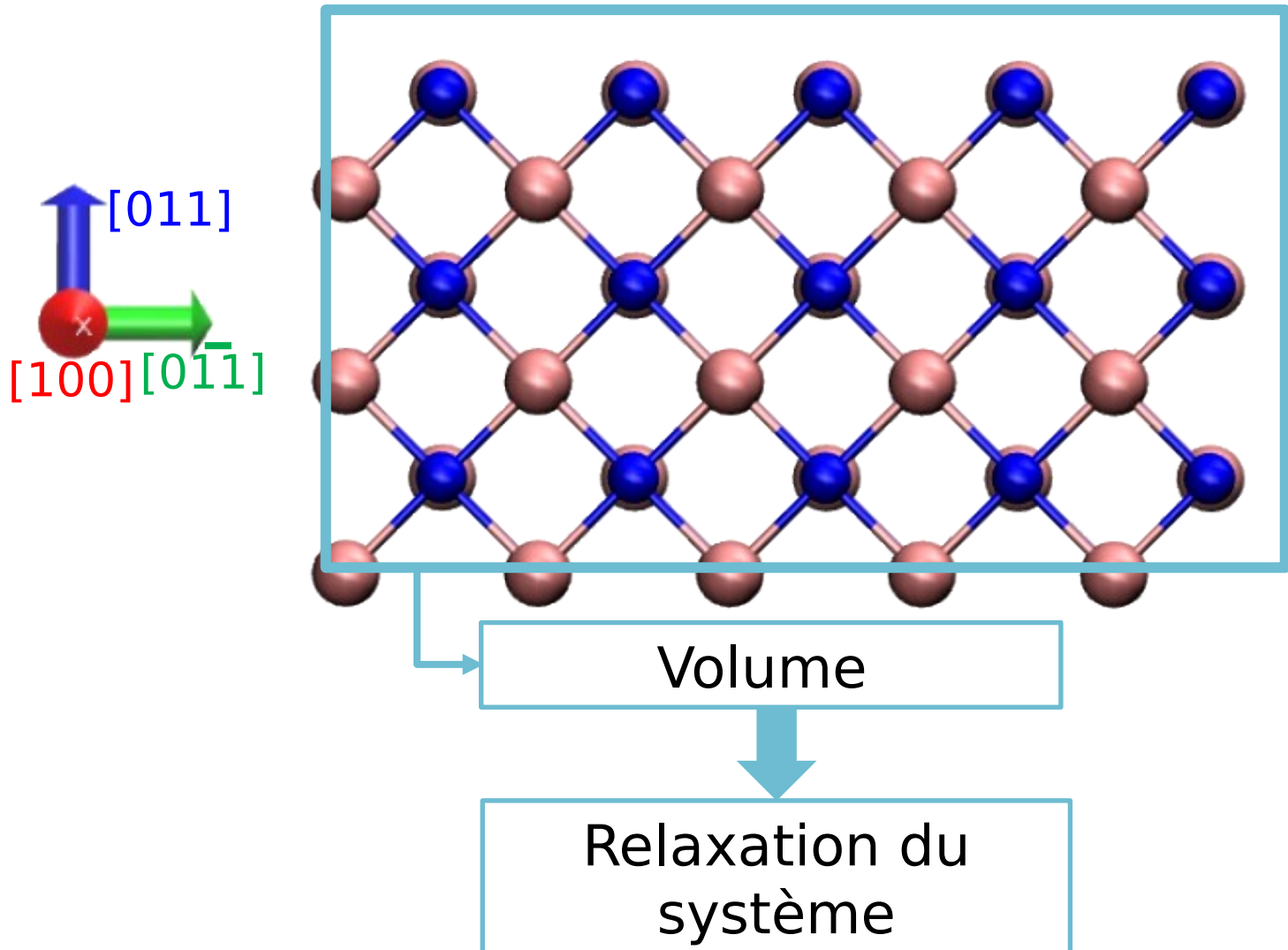
- [1] Verma, Bisht Sol. St. Sci. 12 (2010)
- [2] Wang et. al., Comp. Mat. Sci. 48 (2010)
- [3] Holec et. al., PRB 85 (2010)



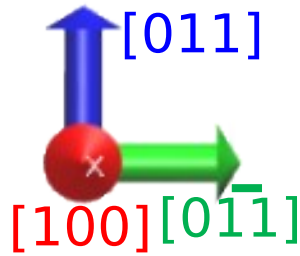
# Surface d'étude (011)AlN



# Surface d'étude (011)AlN



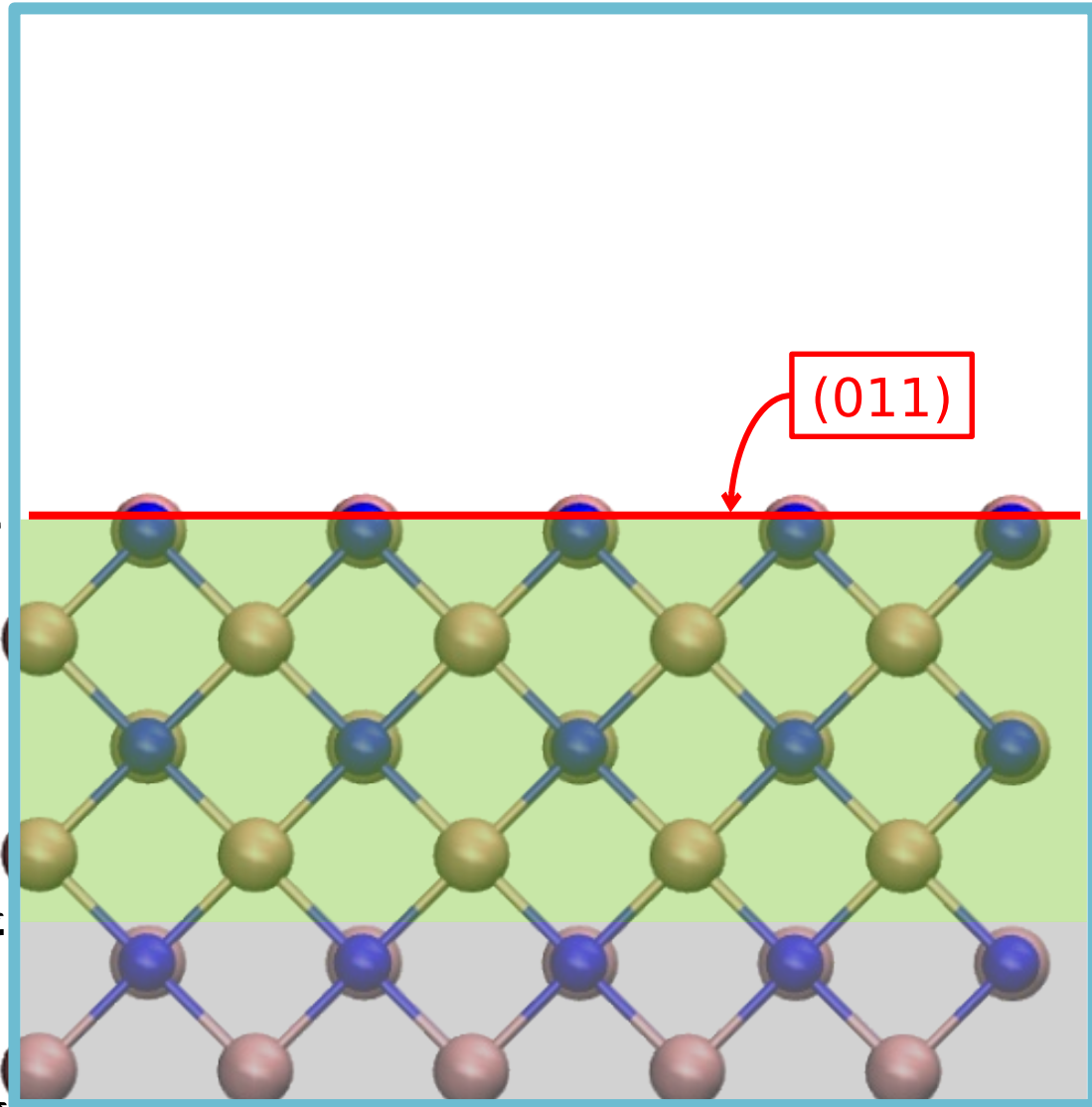
# Surface d'étude (011)AlN



Atomes non contraints

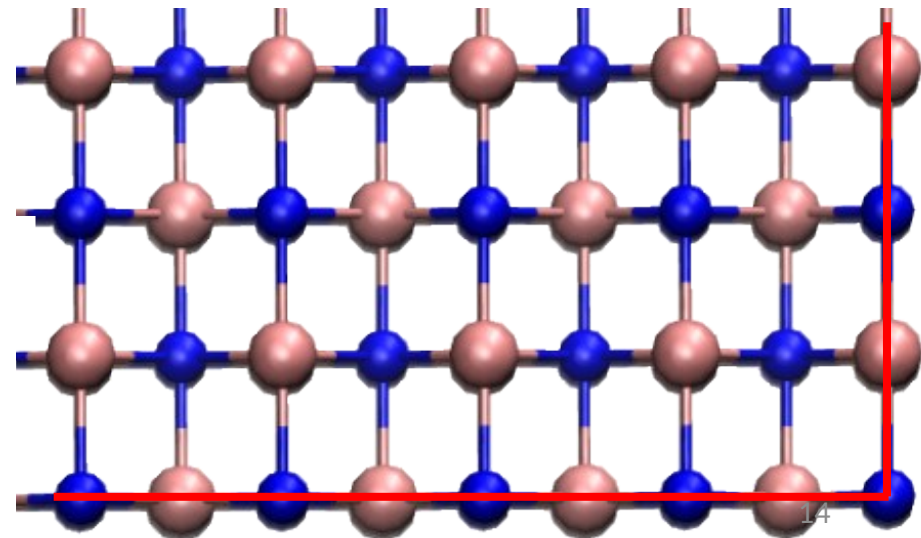
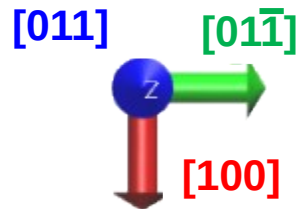
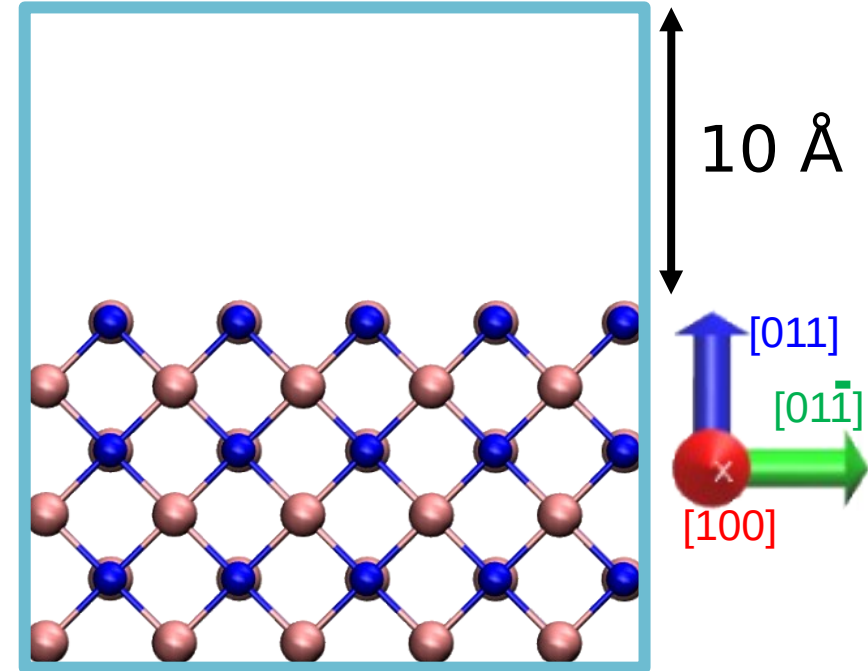
Atomes fixés

→ Reproduction du comportement en volume



10 Å

- 90 motifs AlN
- Taille : (12,2x14,4x18,6 Å)
- Surface en toit d'usine (vallée et crête)
- Observations/calculs :
  - Oscillation distance inter-plan (011) (typique plan proche surface)
  - $\gamma_{011} = 202,4 \text{ eV/Å}^2$   
( $\gamma_{011} = 194^* \text{ eV/Å}^2$ )



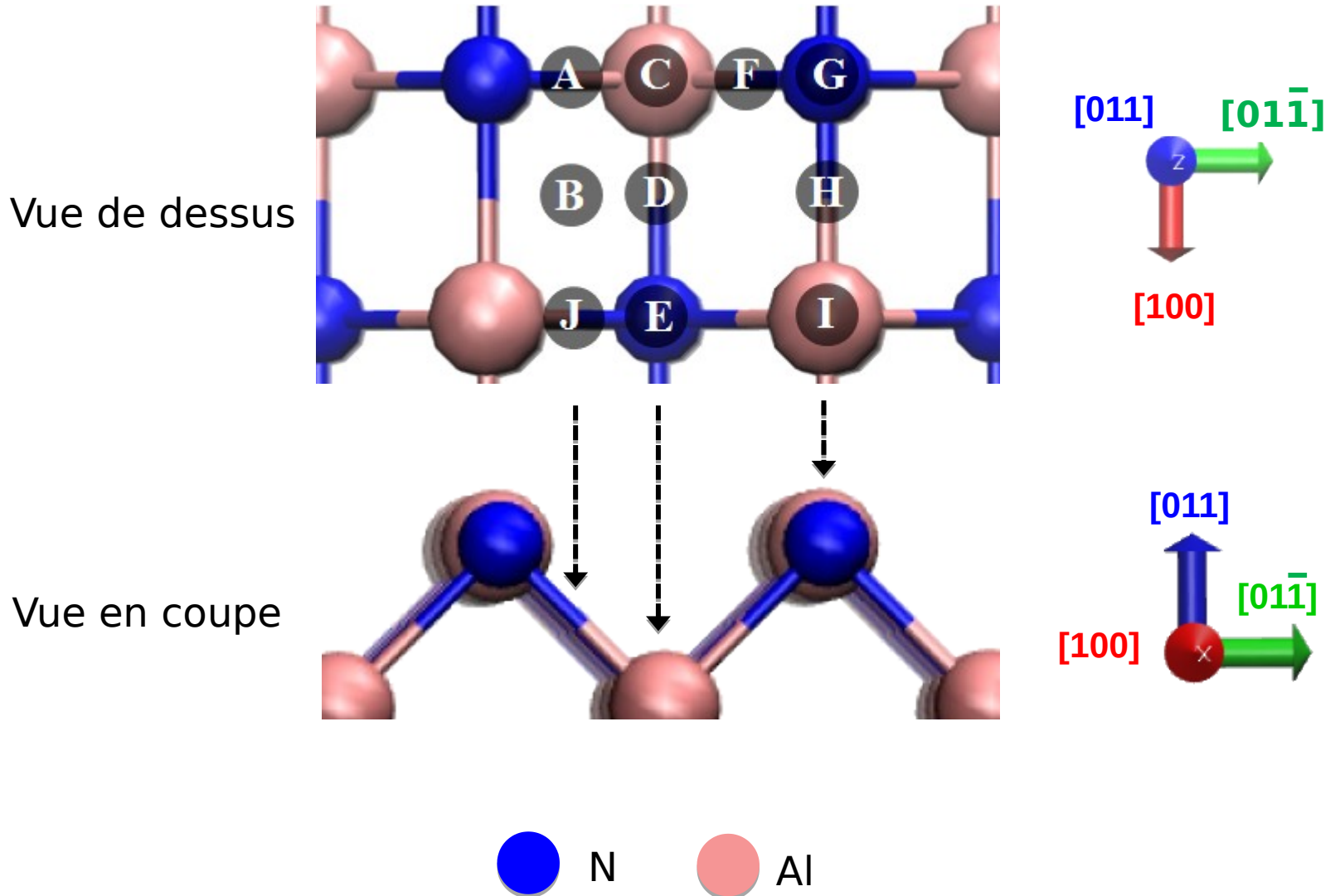
\* D. Holec et. al., Scripta Materialia (2012)

# Adsorption des adatoms Al et N

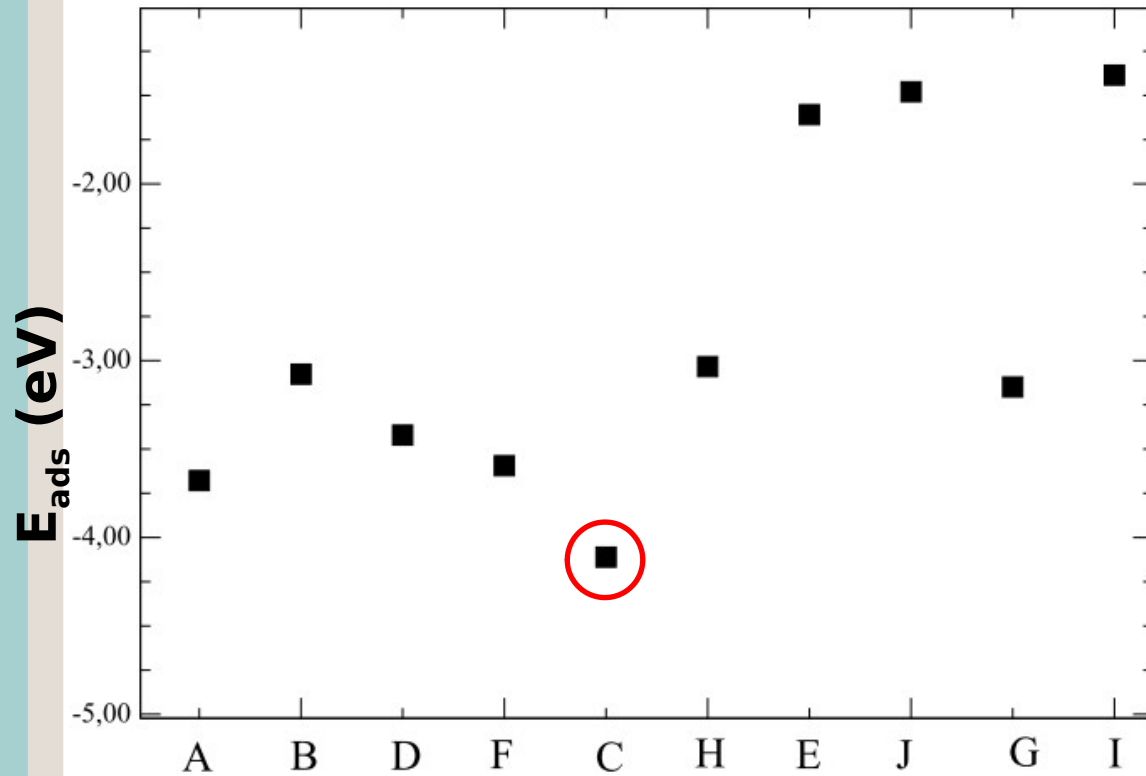
- Définition des sites d'adsorption
- Stabilité relative des sites de Al
- Stabilité relative des sites de N



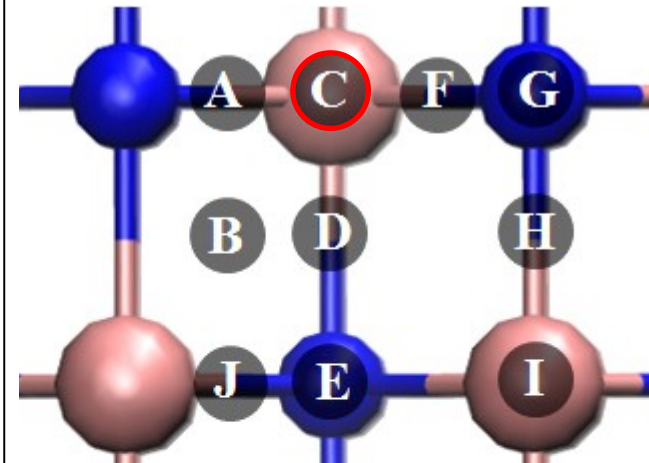
# Définition des sites d'adsorption



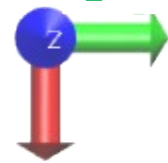
# Stabilité relative des sites de Al



Rappel des sites

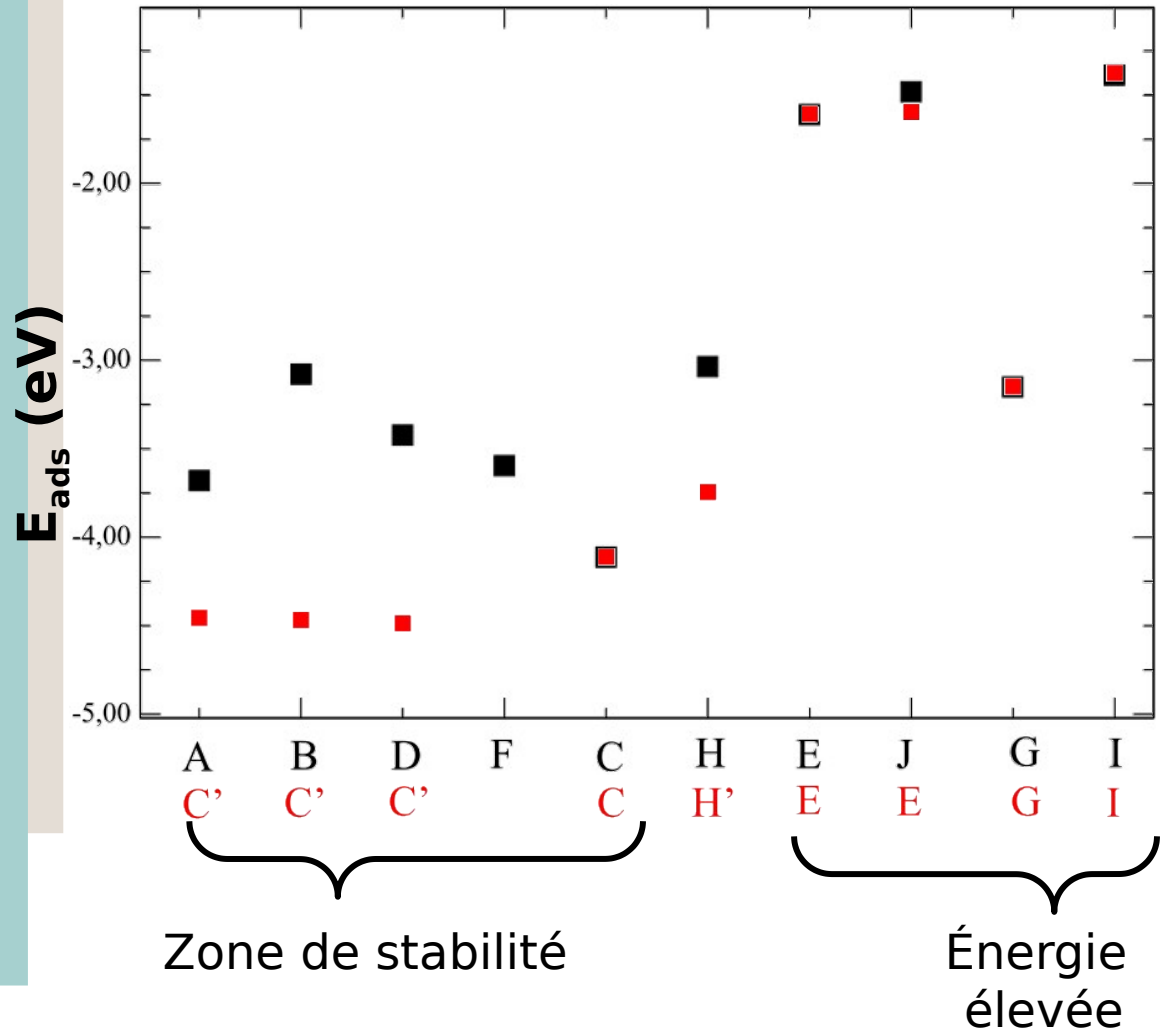


$[011]$   $[01\bar{1}]$

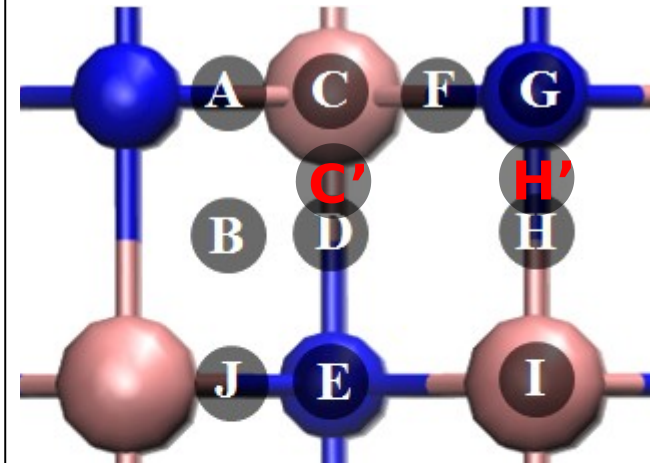


$[100]$

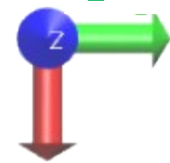
# Stabilité relative des sites de **Al**



## Rappel des sites

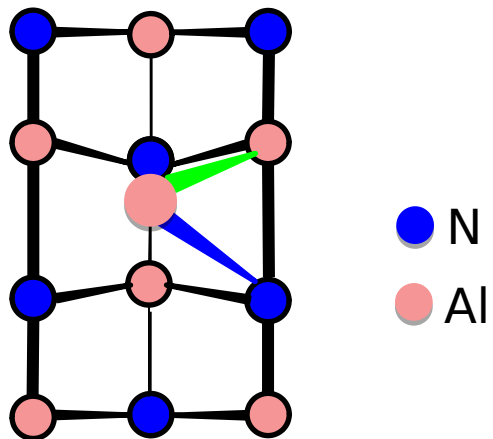


**[011]** **[01 $\bar{1}$ ]**

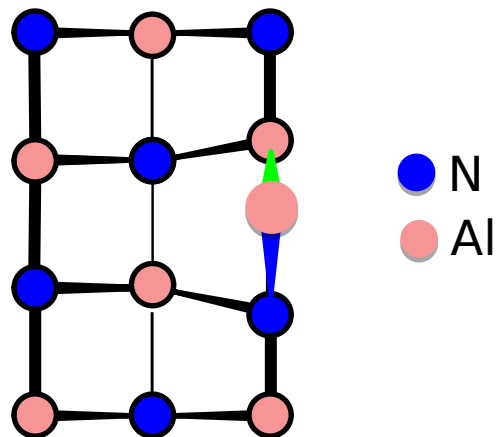


**[100]**

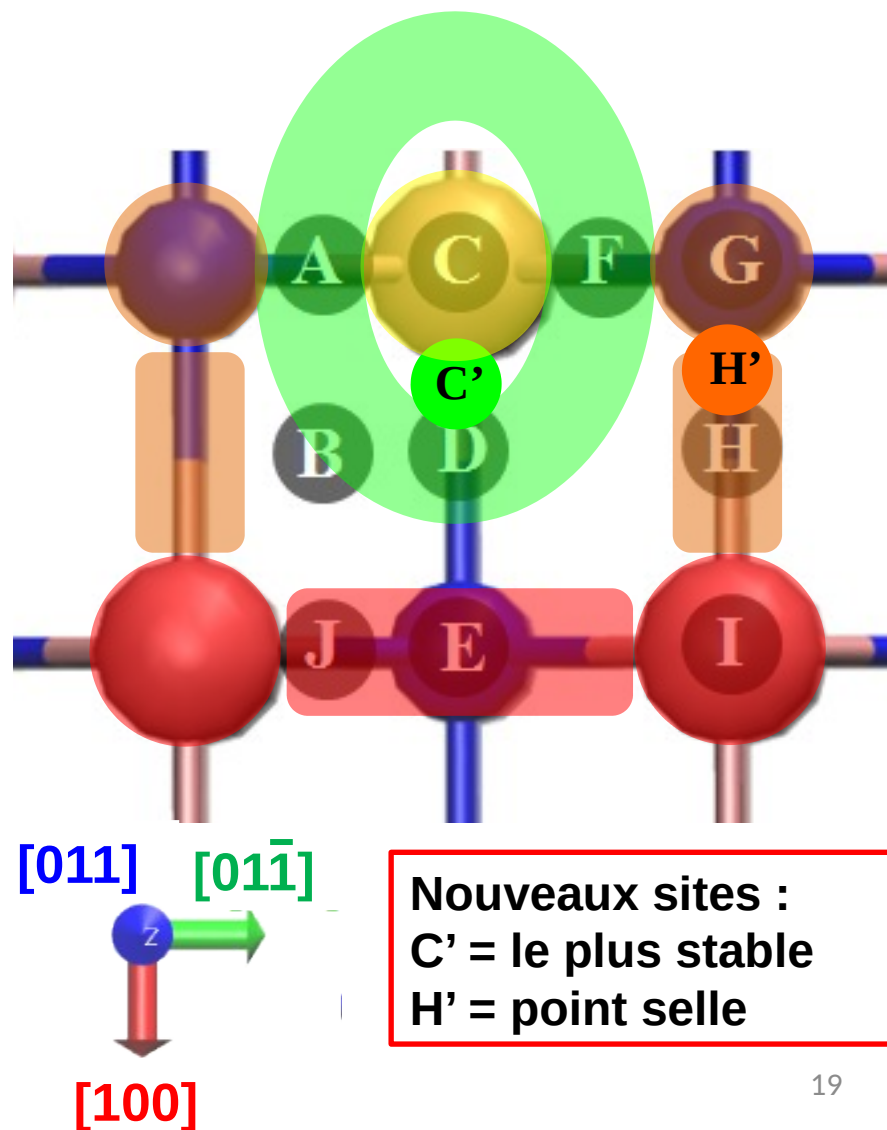
## Site le plus stable C' (-4,49 eV)



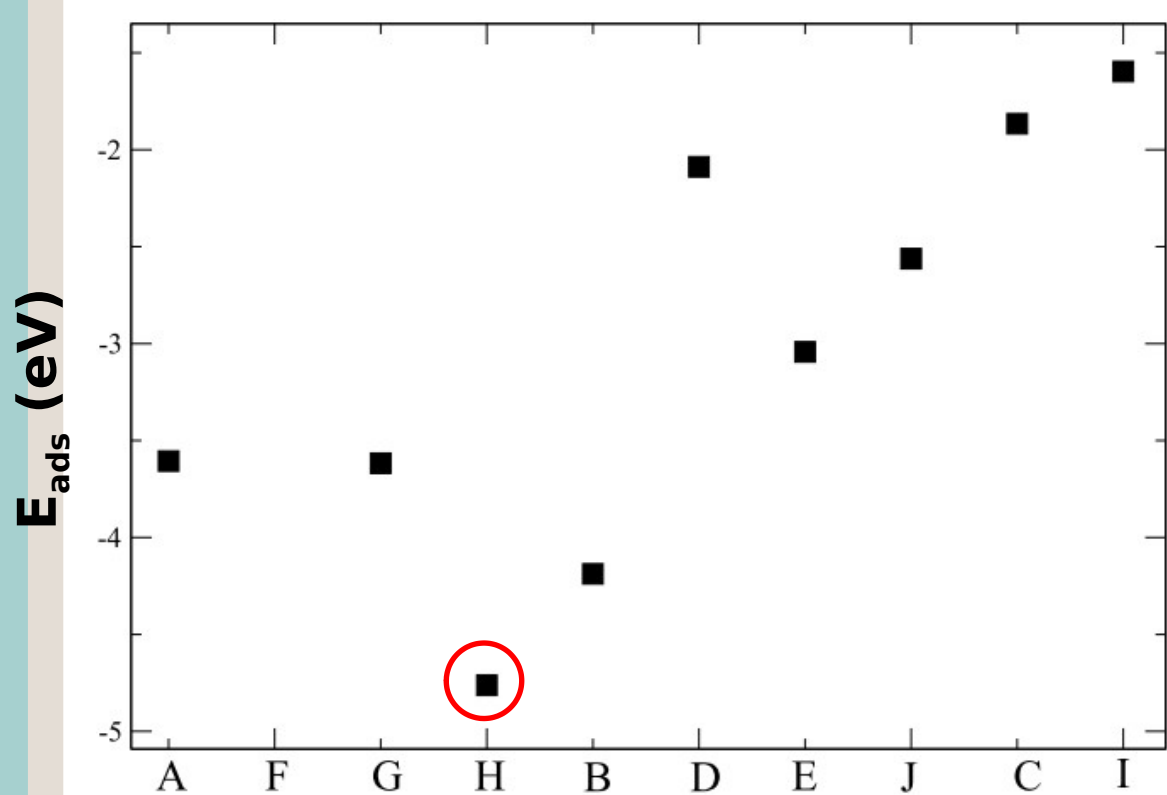
## H' (-3,75 eV) entre 2 sites stables



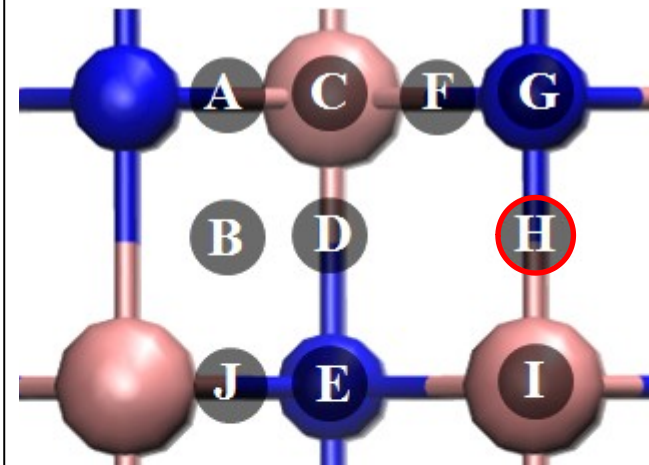
## Profil du paysage d'adsorption de Al



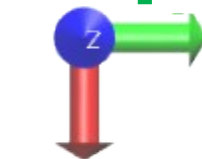
# Stabilité relative des sites de **N**



Rappel des sites

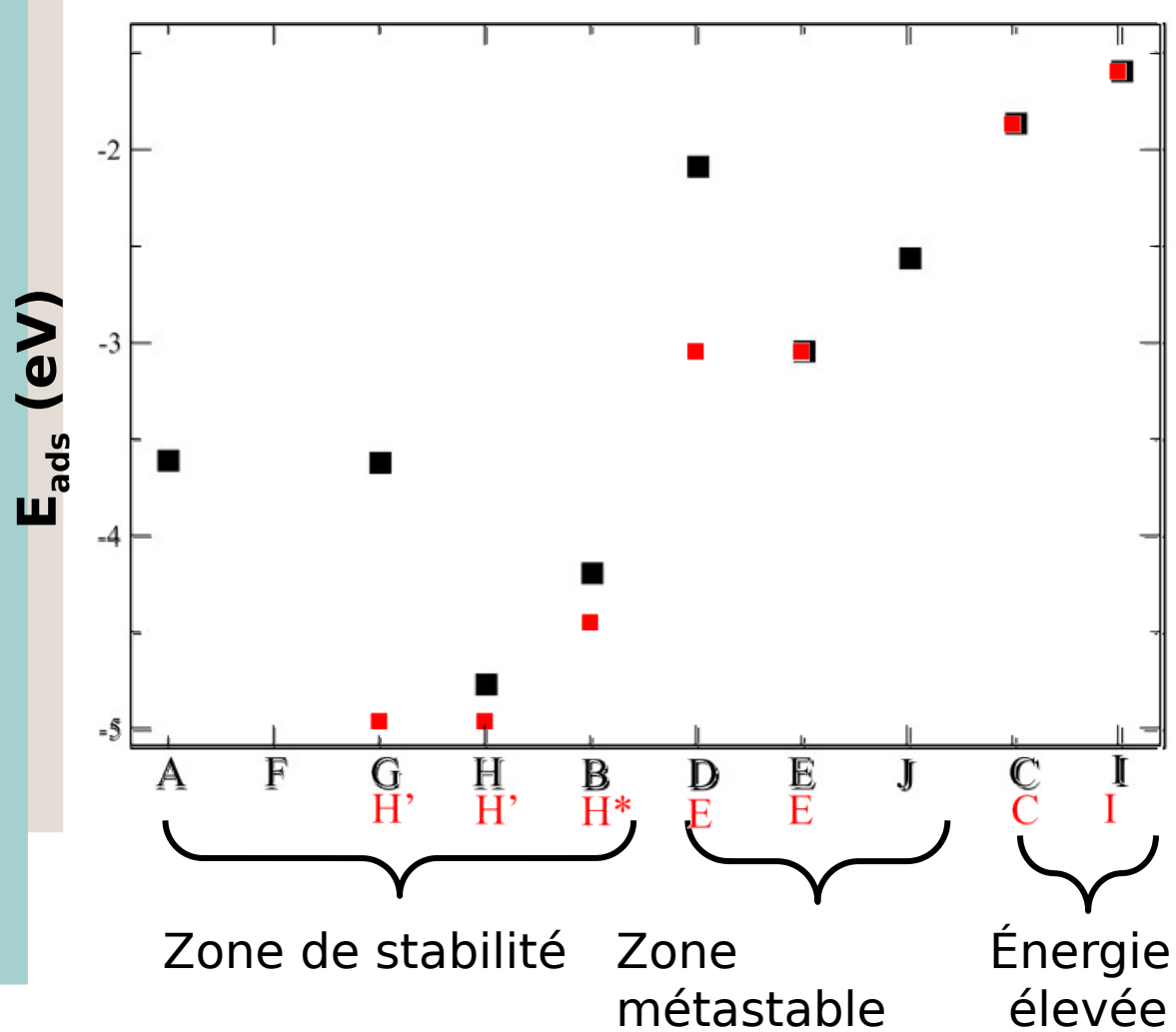


**[011]** **[01 $\bar{1}$ ]**

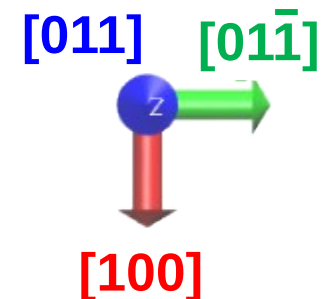
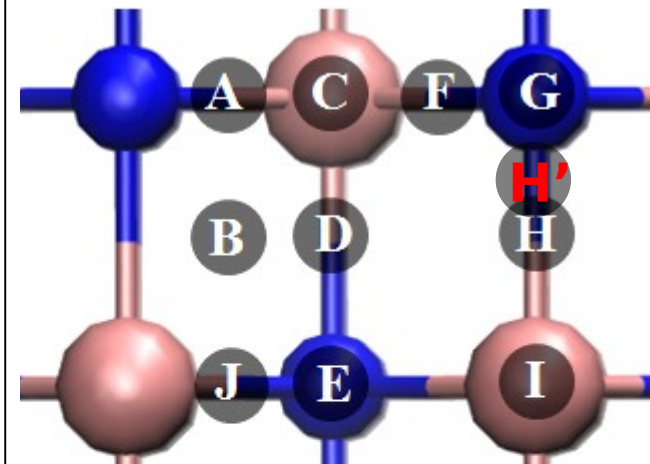


**[100]**

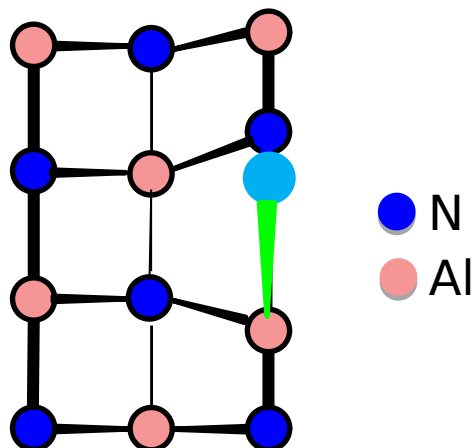
# Stabilité relative des sites de **N**



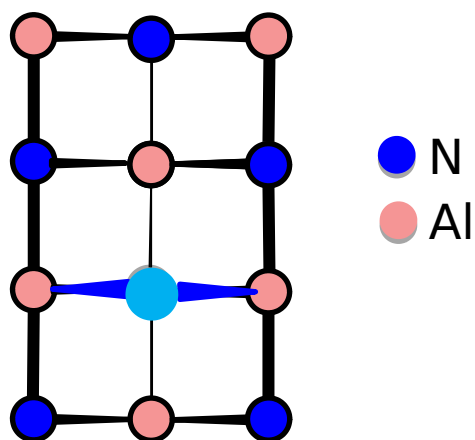
## Rappel des sites



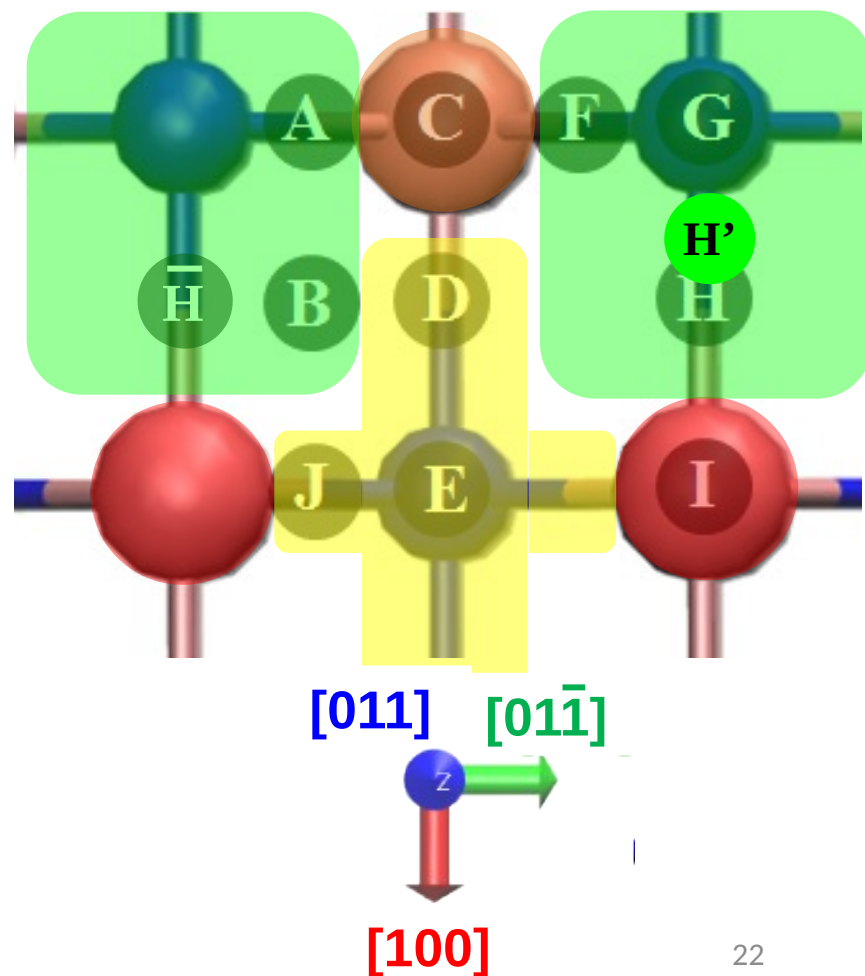
Le site stable H' ( $E_{\text{ads}} = -4,97 \text{ eV}$ )



Le site métastable E ( $E_{\text{ads}} = -3,05 \text{ eV}$ )



Profil du paysage d'adsorption de N

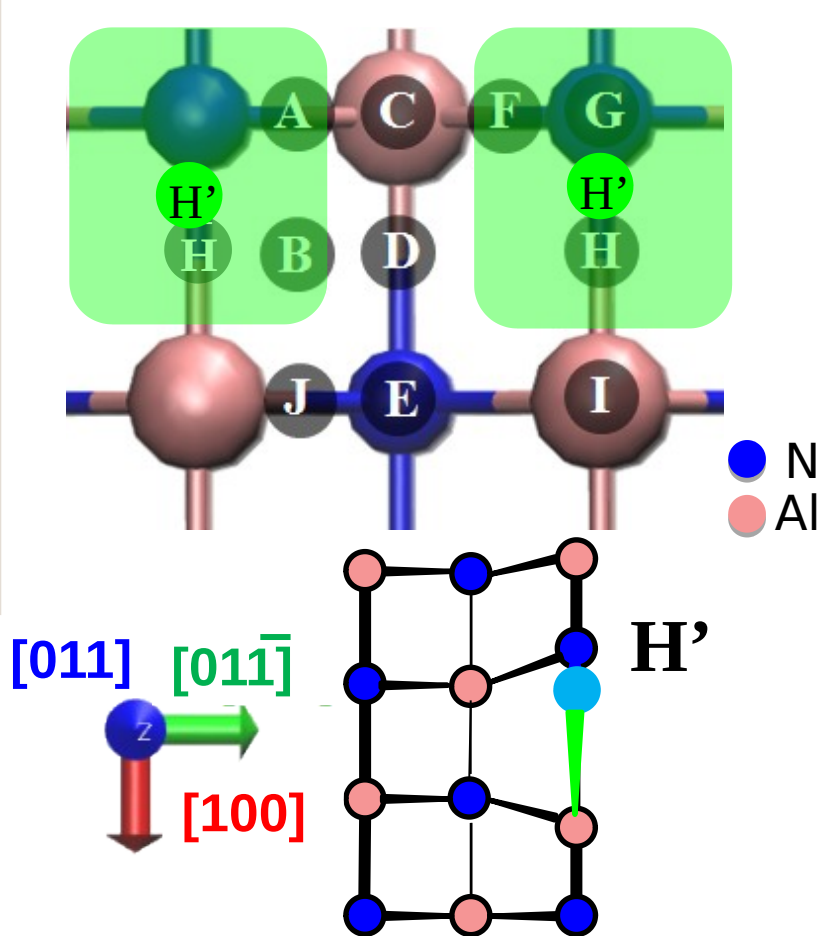




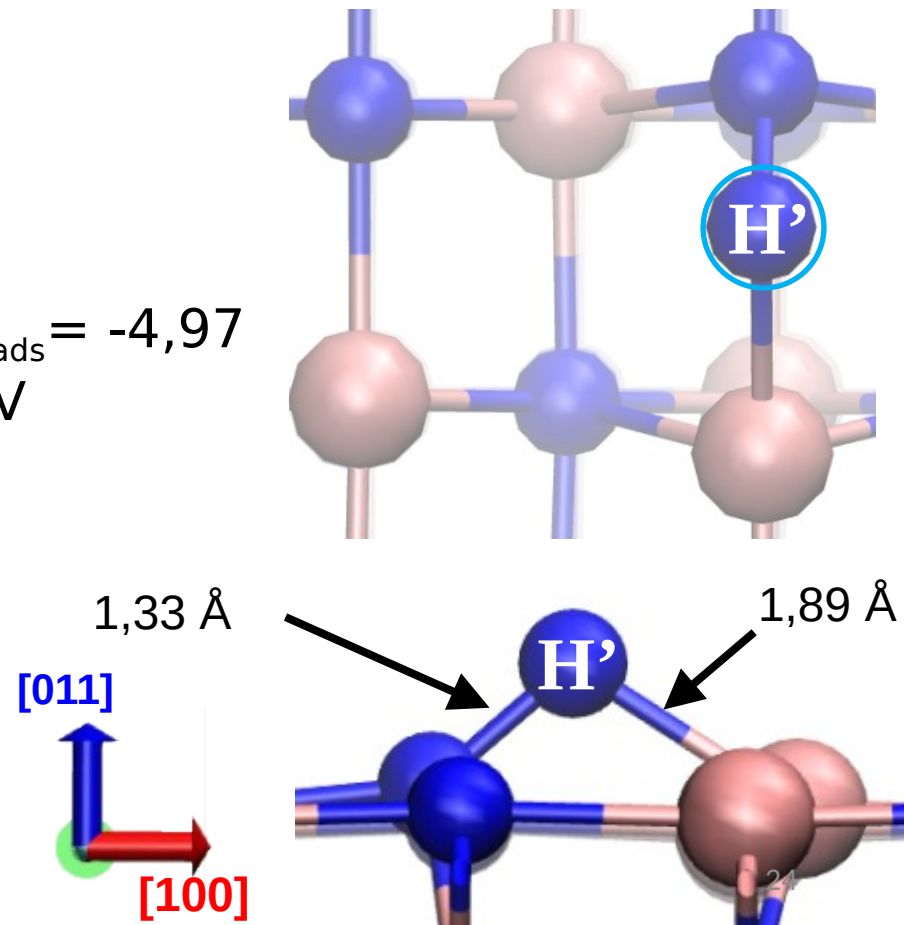
# Mécanismes de formation et de désorption de N<sub>2</sub>

# Formation N<sub>2</sub>

- **Formation de N<sub>2</sub> chimisorbé sur la surface (4 sites /10)**
  - Longueur de liaison de N<sub>2</sub> gazeux : 1,16 Å
  - Longueur de liaison de Al-N dans le massif : 2,03 Å



$$E_{\text{ads}} = -4,97 \text{ eV}$$

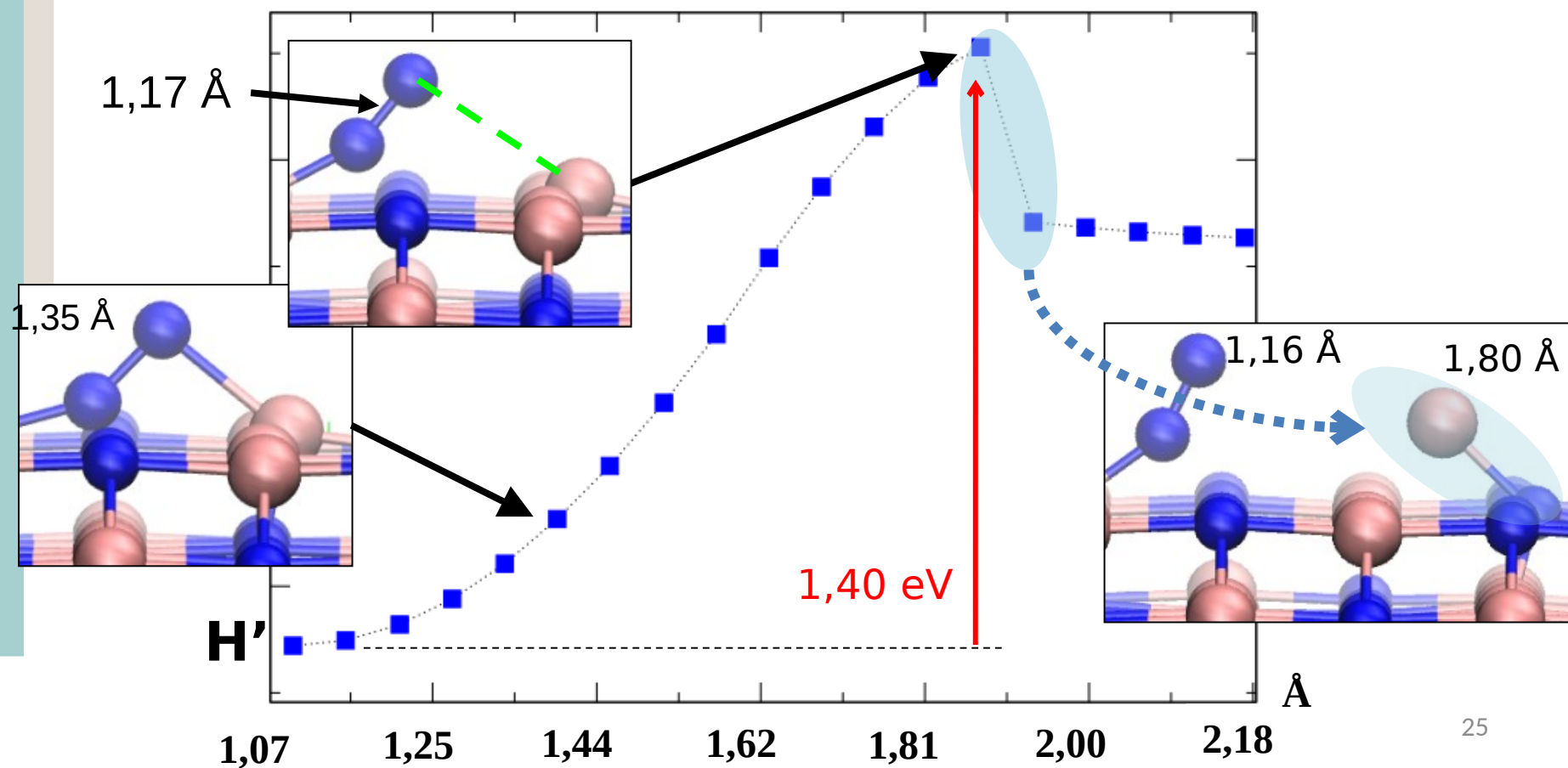


# Désorption de $N_2$

- Réalisation d'une **DRAG** : succession d'image à coordonnées précisées  
Z est imposée et augmente d'une étape à l'autre (pas :  $\sim 0,18 \text{ \AA}$ )

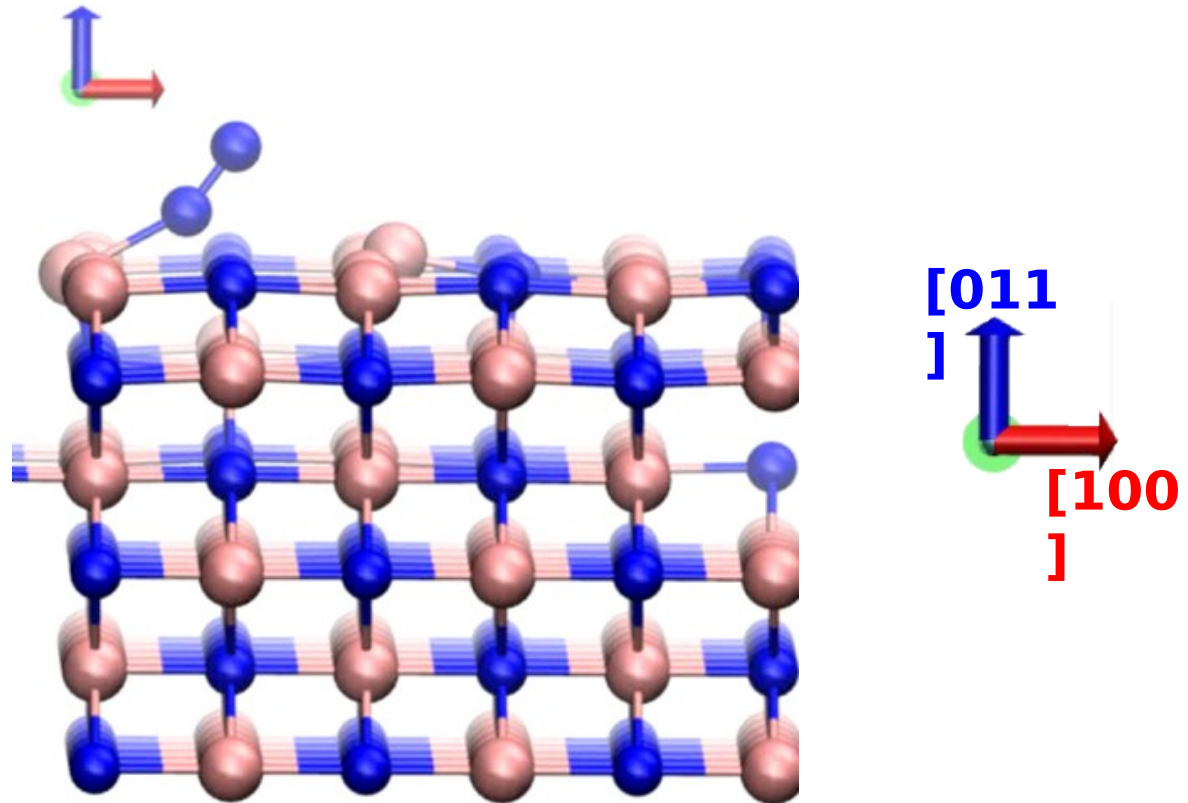
i. La liaison **AlN se rompt**

ii. Désorption de  $N_2$  (calcul en cours)



# Mécanisme $N_{ad}$ -Al

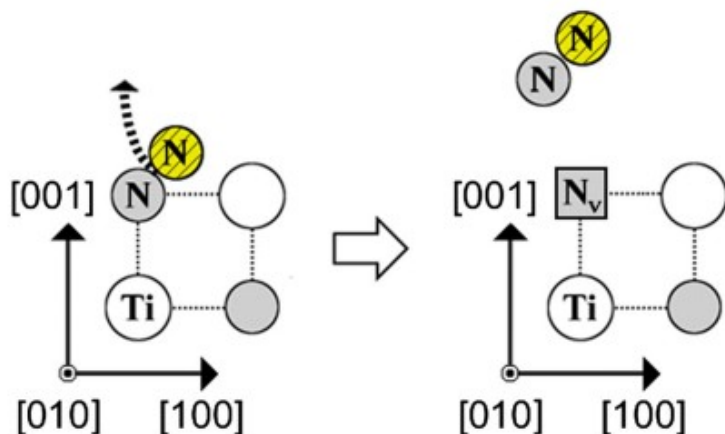
- Mécanisme au cours de la désorption de  $N_2$



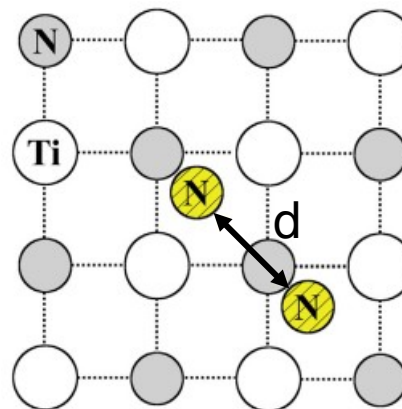
# Comparaison avec TiN

Surface (001) TiN

Méthode : AIMD



$E_a = 1,37$   
eV



Diminution  
de d

Désorption  
après  
formation

$E_a \sim 2$  eV

Possible existence d'un autre  
mécanisme de désorption

# Conclusion

- Pour Al : un site stable C' (proche site réseau)
- Pour N : un site métastable E et un site stable H' (site différent du réseau)
- Formation de N<sub>2</sub> chimisorbé , l'étude sur sa désorption est en cours .
- Mécanisme de reconstruction de surface

# Perspectives

- Diffusion: Détermination des chemins et barrières d'énergie associées
- Adsorption/désorption de N<sub>2</sub>(gaz)
- Évolution vers le système ternaire TiAlN : Ti sur AlN