
Description physique du dépôt en vue de la construction d'un modèle numérique

Sommaire

2.1. Modèles numériques	36
2.1.1. Quelques études de dépôt	36
2.1.2. Principes de modélisation	36
2.1.3. Le dépôt de silice	37
2.2. Composition et énergie des particules incidentes	38
2.2.1. Particules issues du gaz résiduel	38
2.2.2. Particules issues de la source	39
2.3. Échelles de temps	44
2.3.1. Relaxation structurale	44
2.3.2. Diffusion en volume	45
2.3.3. Diffusion en surface	45
2.3.4. Espèces issues du gaz résiduel	46
2.3.5. Conclusion sur les échelles de temps	46

2.1. Modèles numériques

2.1.1. Quelques études de dépôt

Les premières simulations atomistiques du procédé de dépôt se sont principalement intéressées à la croissance épitaxiale (c'est à dire à la croissance de cristaux par dépôt en phase vapeur). Après quelques travaux appuyés sur des modèles numériques simples – potentiels de Lennard-Jones – [88, 97, 98], la plupart ont cherché à représenter la croissance de matériaux spécifiques, tels que : arséniure de gallium [99], tungstène [100], silicium [101], cuivre [102], argent [103], dioxyde de titane [104], alumine [105], etc. Si ces travaux se sont souvent appuyés sur la dynamique moléculaire [88, 97, 98, 100, 104, 105] un certain nombre d'études ont pu mettre en œuvre des méthodes de Monte Carlo [99, 101, 102, 103], qui permettent d'accéder à des échelles de temps beaucoup plus grandes. Cela est en effet possible dans le contexte de l'épitaxie parce que la croissance est contrôlée par des mouvements atomiques – sauts entre sites cristallins – qui sont en principe énumérables. La méthode de simulation "accélérée en température" a pu aussi être utilisée pour la croissance du cuivre [106].

Les études du dépôt de films amorphes sont plus récentes et exclusivement menées par dynamique moléculaire. On peut citer par exemple des simulations de dépôts par pulvérisation de films de carbone amorphe [107, 108], de dépôt de glace amorphe [109], de matériaux vitreux modèles [110, 111], de verres de polymères [112] ou de verres organiques [113]. Le dépôt par pulvérisation magnétron réactive de $Mg_xO_y-Al_z$, dont la structure passe de cristalline à amorphe à mesure que la teneur en Al augmente, a été étudié d'abord par dynamique moléculaire [114] puis par dynamique moléculaire accélérée [115].

Peu d'études numériques [116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123] portent sur le dépôt d'oxyde de silicium. Toutes – hormis [116] – traitent de vaporisation par pulvérisation. Nous n'en avons trouvé aucune portant sur le dépôt de films par évaporation sous vide.

2.1.2. Principes de modélisation

Le dépôt sous vide fait intervenir simultanément un ensemble de processus : vaporisation de la source, transport de la vapeur à travers de gaz, phénomènes réactifs éventuels, impact de particules sur le film, réorganisations à l'intérieur du film. Pour simplifier, toutes les simulations de dépôt se placent du point de vue de la surface en train de croître suite à une série d'impacts de particules – atomes, ions, molécules, amas – provenant de la source vaporisée ou du gaz résiduel dans l'enceinte.

Un certain nombre d'hypothèses sont indispensables. D'abord, les simulations ne peuvent traiter que de systèmes de tailles relativement faibles – pour les modèles de silice, on accède à des cellules de quelques nanomètres de côté, ce qui correspond à quelques dizaines de milliers d'atomes¹. Des conditions de périodicité dans le plan du film sont indispensables pour limiter les effets de bords. Les données expérimentales présentées au chapitre précédent suggèrent que de telles dimensions sont

1. Il y a environ 22000 atomes de Si dans un cube de silice amorphe de 10 nm de côté

suffisantes pour accéder aux propriétés macroscopiques des films d'oxydes de silicium puisqu'ils sont amorphes et ne forment pas de structure spécifique (îlots, colonnes,...). De plus, on a vu que la valeur stationnaire des contraintes intrinsèques est mesurée dès les tout premiers instants du dépôt, alors que l'épaisseur du film n'est que de quelques nanomètres (voir les expériences de Hill et Hoffman 1.3.1 et Scherer *et. al.* 1.3.2). Tout porte donc à croire que ces contraintes ne résultent pas de la présence de défauts (pores, îlots, etc) de dimensions supérieures aux échelles accessibles par la simulation. On peut donc considérer qu'un volume élémentaire de quelques nanomètres doit suffire pour étudier l'apparition de contraintes au cours de la croissance.

Les atomes qui impactent le film rebondissent ou s'y condensent. Dans ce dernier cas, il suffit typiquement de quelques picosecondes pour "résoudre" l'impact, c'est-à-dire pour que l'énergie des atomes incidents soit transférée et dispersée dans le matériau et qu'ils trouvent un premier point d'équilibre au sein du film [119]. La vitesse de croissance d'un film d'oxyde de silicium est typiquement de l'ordre du 1 nms^{-1} . Comme la densité de ces films varie faiblement autour de $2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, on estime en supposant un collage parfait qu'un atome de Si – qu'il soit isolé ou fasse partie d'une molécule – impacte une surface de 100 nm^2 toutes les 0.5 ms environ, ce qui est considérablement plus grand que les quelques picosecondes de "résolution" d'un impact. Très clairement, ces événements sont largement séparés en temps et il est toujours légitime de modéliser la simulation par une série d'impacts indépendants et séparés en temps.

La difficulté majeure de la dynamique moléculaire, cependant, est qu'elle intègre les équations du mouvement en les discrétisant à des échelles de temps comparables à celles des vibrations atomiques, $\simeq 0.1 \text{ ps}$ pour la silice. De ce fait, elle ne peut accéder qu'à des échelles de temps beaucoup plus courtes que celles d'une vraie expérience de dépôt. Il est donc nécessaire de limiter le temps effectivement simulé par les méthodes numériques. Une pratique courante (voir, par exemple [121]) consiste à ne résoudre que les quelques picosecondes nécessaires à la stabilisation des atomes incidents, ce qui revient à négliger tous les phénomènes physiques qui pourraient intervenir entre les impacts (diffusion, réactions chimiques, relaxation structurelle). C'est une hypothèse sur laquelle on reviendra à plusieurs reprises au cours de cette thèse. Elle se justifie en général dans les cas qui nous intéressent parce les films optiques sont déposés près de la température ambiante, dans des conditions où les échelles de temps associées à la relaxation et la diffusion atomique sont considérables par rapport à la durée du dépôt.

2.1.3. Le dépôt de silice

Il est instructif d'examiner quels choix de modélisation ont été faits dans les précédentes études du dépôt d'oxyde de silicium. Notons que toutes n'intègrent que quelques picosecondes par événement d'impact, et négligent donc tout éventuel phénomène de relaxation ou de diffusion.

Taguchi et Hamaguchi [117, 118] et Grigoriev *et. al.* [119, 120, 121, 122, 123] étudient le dépôt par pulvérisation réactive de silicium. Les premiers supposent que les particules qui se condensent sur le film sont des Si (avec une énergie cinétique incident e_c constante entre 1 et 10 eV), des O

($e_c \in 0.2 - 0.8$ eV) et des Ar ($e_c \in 10 - 100$ eV). Les seconds [120, 119, 122, 121, 123], considèrent que les particules incidentes sont des Si (avec une énergie constante, égale à 1, 10 ou 100 eV) et des O (avec une énergie de 0.1 eV). Dans ces études, les énergies cinétiques d'impact sélectionnées sont peu discutées.

Lefèvre *et al.* [116] s'intéressent à l'évaporation assistée par bombardement ionique (faisceau d'ions O^+/O^{2+}). Ils supposent que les particules issues de la source (évaporée) sont émises vers le substrat avec une énergie cinétique inférieure à 0.1 eV et que les ions du canon arrivent sur le film avec une énergie dans l'intervalle 30 – 500 eV, mais ils notent qu'ils ne parviennent pas à faire croître le film avec ces faibles énergies pour les particules évaporées. Pour contourner ce problème et simplifier la modélisation, ils déposent sur le film des molécules de SiO_2 à 1 eV et une fraction variable de molécules de SiO_2 à 30 eV sont ; des molécules additionnelles de SiO_3 sont parfois déposées pour maintenir le ratio O/Si égal à 2.

Il est essentiel de réaliser qu'à travers le choix de la composition et de l'énergie des particules déposées, sont introduites un ensemble d'hypothèses sur les mécanismes physiques en jeu lors de la vaporisation ainsi que sur la composition et l'influence possible du gaz présent dans l'enceinte. Si l'on veut pouvoir utiliser des simulations en vue d'interpréter des résultats expérimentaux, il est indispensable de comprendre comment les paramètres process du dépôt expérimental, par exemple la température du substrat, la température de la source, le niveau de vide, ou la taille de l'enceinte, se traduisent en termes de conditions de croissance (composition chimique et vitesse des particules impactant la surface). Cela implique de faire des hypothèses aussi bien sur les mécanismes de vaporisation, que sur la composition du gaz résiduel, ou encore sur les interactions entre le gaz et les molécules évaporées (collisions, éventuelles réactions). Ces questions sont entièrement inexplorées pour le cas de la vaporisation de SiO ou SiO_2 par canon à électrons : nous allons y revenir tout au long de cette thèse.

2.2. Composition et énergie des particules incidentes

2.2.1. Particules issues du gaz résiduel

Comme on l'a vu dans le premier chapitre, la composition chimique des particules du gaz résiduel dépend de nombreux paramètres comme la pression dans l'enceinte, les matériaux dont sont composées les parois, le matériel utilisé pour pomper le gaz, etc. En outre, les pressions partielles peuvent évoluer pendant le dépôt, par exemple si le chauffage de la source libère du gaz ou si le film déposé adsorbe préférentiellement une espèce. Généralement, aux pressions de gaz considérées (10^{-4} à 10^{-7} mbar), le gaz peut comporter, entre autres, des hydrocarbures, du monoxyde de carbone, du diazote, de l'eau, du dioxygène, des OH ou du dihydrogène. Seule une mesure des pressions partielles pendant le dépôt – par spectrométrie de masse par exemple – rendrait possible une description exacte de la composition chimique du gaz résiduel et donc des particules de gaz incidentes sur le substrat.

Si on ne connaît pas la composition chimique du gaz, on peut néanmoins estimer la distribution des vitesses des particules qui impactent le substrat, en s'appuyant sur la théorie des gaz (voir annexe C).

2.2.2. Particules issues de la source

Dans les expériences d'évaporation sous vide que nous étudions, les particules issues de la source qui ne subissent pas de collisions avec le gaz résiduel arrivent sur le film en incidence quasi normale. C'est le cas des dépôts réalisés à Essilor, dans des enceintes où les sources sont quasi-ponctuelles puisque de dimensions centimétriques alors que le carrousel (sur lequel sont déposés les substrats) en est distant d'environ 1 m. C'est aussi le cas dans les expériences de Hill et Hoffman [54] où l'orifice de la cellule d'évaporation était étroit et le substrat placé à sa verticale.

Nous avons déjà décrit au chapitre 1 le principe de fonctionnement des techniques de vaporisation utilisées en évaporation libre. Nous détaillons ci-après les informations disponibles sur les propriétés (composition chimique, énergie) des particules qui sont évaporées avec chacune de ces techniques.

Cellule de Knudsen

À l'intérieur d'une cellule de Knudsen, la phase gazeuse est en équilibre, à la pression P_{eq} , avec la phase condensée, maintenue à la température T_s ¹. Si on suppose que la phase gazeuse se comporte comme un mélange de gaz parfaits et que l'on connaît les pressions partielles P_i de chacun de ces constituants i , alors on peut calculer le flux de particules J_i du constituant i qui effusent de la cellule. La théorie cinétique des gaz (voir annexe C) donne en effet :

$$J_i = \sqrt{\frac{N_a}{2\pi M_i k_B T_s}} P_i \quad (2.1)$$

où M_i est la masse molaire de l'espèce i . En fait cette expression doit être corrigée par un facteur, appelé "conductance", qui rend compte du fait qu'une fraction des particules qui atteignent l'orifice de sortie n'en sortent pas et sont réfléchies vers la cellule d'évaporation. La conductance dépend de la géométrie de l'orifice.

On sait de plus que l'énergie cinétique des particules dans le flux effusif est distribuée selon la loi² :

$$p_J^{e_c}(e_c) = \frac{1}{(k_B T_s)^2} e_c \exp\left(-\frac{e_c}{k_B T_s}\right) \quad (2.2)$$

de moyenne égale à $2k_B T_s$.

Dans le cas particulier de la silice, la composition chimique de la phase gazeuse à l'équilibre a été étudiée expérimentalement [124, 125] et numériquement [126] et est bien connue. Il est ainsi admis que le gaz à l'équilibre avec de la silice condensée chauffée entre 1500 et 2500 K est composé essentiellement de SiO et de O₂ [39, 127, 128].

1. s est mis pour indiquer que la cellule est la source du dépôt.

2. Cette loi est appelée loi Gamma

Évaporation libre

L'évaporation libre est le phénomène d'évaporation des atomes d'un matériau chauffé de manière homogène sous vide parfait, sans recondensation de la vapeur émise sur la surface de la phase condensée. Les atomes sont émis à la suite d'événements thermiquement activés, et le flux d'émission est appelé flux d'évaporation libre. Pour la silice, on a trouvé une seule étude de ce processus [129], mais aucune mesure de la composition ou de la vitesse des particules évaporées n'y est fournie. Pour essayer de formuler des hypothèses plausibles sur ces données, on revient ci-après sur certaines des informations existantes dans un contexte plus général.

Le premier calcul du flux d'atomes évaporés au-dessus d'une surface chauffée fut réalisé par Langmuir [130], pour déterminer la durée de vie des filaments de tungstène des lampes à incandescence. L'idée de son calcul est de considérer que quand un solide est en équilibre avec sa phase vapeur, dans un vide suffisamment poussé, les échanges (condensation et évaporation) deviennent rares et indépendants les uns les autres. On peut alors considérer que le flux d'évaporation à l'équilibre est égal au flux d'évaporation libre. On se place donc dans la situation limite où la phase condensée est à l'équilibre avec sa phase vapeur, à la température T_s et la pression $P_{eq}(T_s)$. Comme on est à l'équilibre, on sait qu'à tout instant le flux J_e de particules évaporées est égal au flux J_c de particules qui se condensent. D'autre part, connaissant la pression et la température, on peut déduire le flux J_i de particules de gaz incidentes sur la phase condensée (voir équation 2.1). On introduit le coefficient de collage, $\gamma(T_s)$, égal à la fraction de particules incidentes qui se condensent (les autres rebondissent), et on écrit $J_c = \gamma J_i$. La condition d'équilibre, $J_e = J_c$, permet alors d'obtenir J_e :

$$J_e(T_s) = \gamma(T_s) \sqrt{\frac{N_a}{2\pi M_i k_B T_s}} P_{eq}(T_s) \quad (2.3)$$

On peut faire plusieurs remarques sur ce calcul :

- Cette description est construite dans le cas d'une évaporation homomoléculaire : $X(s) \rightleftharpoons X(g)$. Ce n'est pas toujours le cas. Pour la silice, on sait que la phase gazeuse à l'équilibre est composée principalement de SiO et de O₂ (voir discussion ci-dessus), mais on ne connaît pas les espèces émises de la surface évaporée. Plusieurs hypothèses existent à ce sujet. Selon Nagai *et. al.* , l'évaporation de SiO₂ procède par l'éjection de SiO et de O₂, donnant directement l'équation d'équilibre voulue $SiO_2(s) \rightleftharpoons SiO(g) + 1/2O_2(g)$ [128]. Par contre, selon Hashimoto [129] des molécules de SiO₂ sont éjectées puis se décomposent et se recombinaient pour former des molécules de SiO et de O₂. Il n'existe aucune mesure des produits de l'évaporation libre de SiO₂ pour valider l'une ou l'autre de ces hypothèses.
- Ce calcul ne dit rien sur les vitesses d'éjection des particules évaporées. La thermodynamique n'impose aucune relation entre les vitesses des particules éjectées et celles des particules incidentes.

Enfin, il n'existe pas de données expérimentales dans la littérature qui permette de connaître la composition chimique et le flux des particules éjectées d'une surface libre de silice chauffée. En ce qui concerne l'évaporation libre du monoxyde de silicium, tous les travaux s'accordent à dire que ce matériau s'évapore de manière homomoléculaire [131, 35].

La distribution des vitesses des particules éjectées, ou même sa valeur moyenne, est elle aussi inconnue, mais elle a fait l'objet de nombreuses études [132, 133]. Varilly *et. al.* [132] par exemple étudient l'évaporation de l'eau à 300 K. Pour obtenir la loi de distribution des vitesses des molécules d'eau évaporées, ils proposent de considérer que l'évaporation d'une molécule d'eau de masse m a un coût d'extraction égal à la différence ΔU d'énergie potentielle de la molécule dans la phase vapeur et dans la phase condensée. Sont évaporées les molécules dont l'énergie cinétique est supérieure à ΔU . Si on note v_i leur vitesse dans la phase condensée, puis v_f leur vitesse une fois la barrière franchie, on obtient alors :

$$\frac{1}{2}mv_i^2 = \frac{1}{2}mv_f^2 + U_0 \quad (2.4)$$

Cette relation permet de déduire la distribution des v_f de celle des v_i . Pour achever la dérivation, il faut donc faire une hypothèse sur la distribution des vitesses v_i . Pour ce faire, Varilly *et. al.* considèrent que les molécules d'eau se comportent comme un gaz parfait, ce qui les conduit à considérer que les v_i sont distribuées comme les vitesses normales dans un flux effusif à travers un élément de surface : $p_i(v_i) \propto \exp\left(-\frac{mv_i^2}{2k_B T_s}\right) |v_i|$. Gerasimov *et. al.* [133], qui étudient l'évaporation d'argon liquide, suivent la même démarche mais choisissent différemment la distribution des v_i . Selon eux, les atomes évaporés de la surface étant dans une phase liquide, leur vitesse est distribuée selon une maxwellienne $p_i(v_i) \propto \exp\left(-\frac{mv_i^2}{2k_B T_s}\right)$. Dans les deux cas, ils obtiennent :

$$p_f(v_f) = \begin{cases} \left(\frac{m}{k_B T_s}\right) v_f \exp\left(-\frac{mv_f^2}{2k_B T_s}\right) & \text{if } v_f \geq 0 \\ 0 & \text{if } v_f < 0 \end{cases} \quad (2.5)$$

Dans ces modèles, les deux composantes de la vitesse parallèles à la surface sont distribuées selon des maxwelliennes. Varilly *et. al.* et Gerasimov *et. al.* ont vérifié leurs prédictions à l'aide de simulations moléculaires, pour de l'eau à 300 K [132] et pour de l'argon à 125 K [133]. Pour l'eau, les moments angulaires sont également distribués selon des maxwelliennes.

Ces calculs donnent les mêmes distributions que pour les particules qui effusent d'une cellule de Knudsen. Dans les deux cas, l'énergie moyenne des atomes est égale à $2k_B T_s$, et se décompose en $\frac{k_B T_s}{2}$ pour chacune des deux composantes de la vitesse parallèles à la surface d'évaporation et $k_B T_s$ pour la composante normale.

Canon à électrons

Dans toutes les sources d'information sur le dépôt au canon à électrons (articles scientifiques [67, 134, 38, 135, 42] ; livres sur le dépôt de films minces [136, 137, 138] ; sites internet généraux : [wikipédia](#), ou de laboratoires universitaires : [Lurie Nanofabrication Facility](#), [Pennstate ARL](#) ; brochures d'industriels : [VEM](#), [Lesker](#)), le processus de vaporisation par bombardement électronique est présenté comme équivalent à l'évaporation libre : le transfert de l'énergie des électrons aux atomes de la source reviendrait à un échauffement qui provoque son évaporation. Le canon à électrons est vu comme une façon de chauffer très efficacement une grande variété de matériaux.

Un des résultats principaux de cette thèse sera de montrer que cette idée aboutit à des prédictions incompatibles avec les propriétés des films déposés, et nous serons amenés à proposer que le canon à

électrons éjecte des particules beaucoup plus énergétiques que le simple échauffement thermique. Ce sera le point de départ de notre interprétation des expériences de dépôt. Par souci d'organisation, nous apportons dans ce chapitre des éléments qui nous permettront par la suite d'argumenter notre idée, mais en soulignant que l'identification de ce problème dans la littérature ne s'est faite qu'à travers l'analyse qui va suivre de nos résultats de dépôt, numériques et expérimentaux.

Dans le cas de la silice, il n'y a aucune information sur la vaporisation par irradiation électronique¹, nous sommes donc obligés de procéder par inférence, à partir de ce qui est connu de la vaporisation d'autres matériaux.

Sur la figure 2.1, on représente schématiquement l'impact d'un faisceau d'électrons sur une surface. Lorsqu'un électron incident (primaire) pénètre dans la phase condensée, il interagit avec les constituants de cette phase (noyaux atomiques, électrons). Du fait de collisions quasi élastiques ou de collisions inélastiques, il est graduellement freiné ; le libre parcours moyen correspondant dépend de son énergie cinétique et de la nature du matériau irradié. Une collision quasi élastique se produit lorsque l'électron passe à proximité du noyau (chargé positivement) d'un atome. Du fait de l'interaction électrostatique, l'électron est dévié et une faible fraction de son énergie cinétique est transférée à l'atome (parce que sa masse est bien plus faible que celle du noyau). Si l'électron primaire ainsi dévié est renvoyé hors du matériau, on dit qu'il est rétrodiffusé.

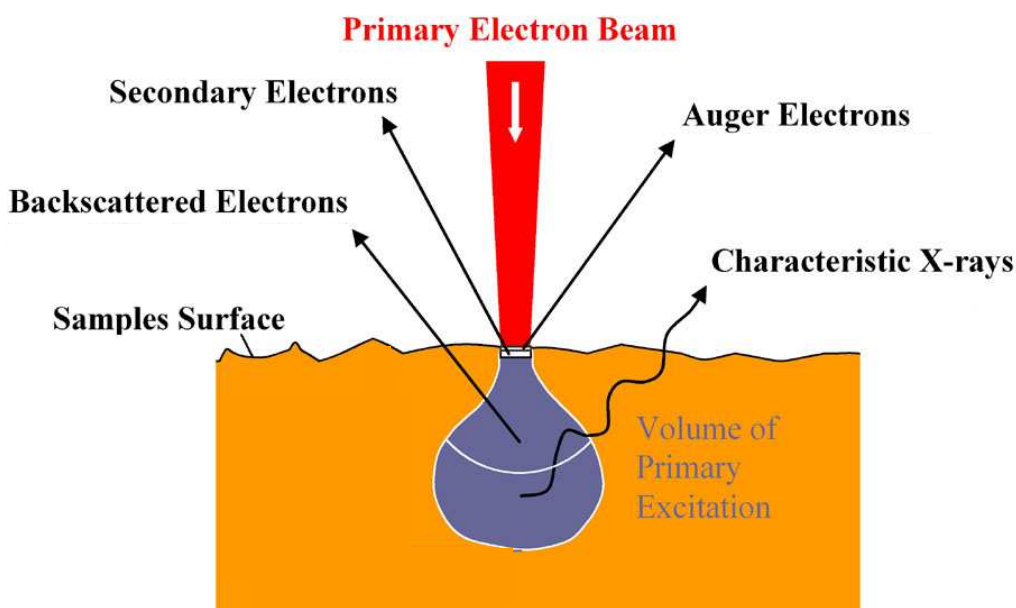


FIGURE 2.1. Faisceau d'électrons (primaires) incident sur une surface. Suite à des collisions entre les électrons incidents et des constituants du solide, différentes particules peuvent être éjectées. "Backscattered" désigne un électron primaire rétrodiffusé par collision élastique. La zone grisée représente le volume dans lequel les transferts d'énergie ont lieu et l'électron primaire est freiné. Dans la silice, des électrons primaires d'énergie 5 – 10 keV sont freinés en moyenne sur une profondeur de l'ordre de 300 nm [140]. Figure extraite du site de Capcoat, le 8 septembre 2016.

1. Il existe par contre des études des échanges d'énergie électrons-matière lors de l'irradiation [139, 140].

Les collisions inélastiques (entre électrons) mettent en jeu des transferts d'énergie importants et sont celles qui freinent le plus les électrons primaires dans les faisceaux utilisés en dépôt ($\simeq 1 - 10\text{keV}$). Lorsqu'un électron primaire impacte un électron d'un atome du solide, il lui transfère de l'énergie. Selon la quantité d'énergie transférée, l'électron concerné peut faire une transition vers une orbitale atomique d'énergie plus élevée ou être éjecté de l'atome auquel il appartient. S'il est passé sur une orbite plus élevée, l'atome va ensuite revenir vers son état fondamental et, par exemple, un photon va être émis. S'il est éjecté, l'atome est ionisé. Un électron ainsi éjecté est appelé électron secondaire ; il va se déplacer dans le matériau, et être freiné par des collisions ou éjecté de la surface. Dans le cas où cet électron secondaire occupait un niveau profond, un électron d'une orbite plus élevée peut prendre sa place, ce qui s'accompagne de l'émission soit d'un photon (rayon X) soit d'un électron, dit "électron Auger".

Au final, comme on le voit sur la figure 2.1, quatre flux d'électrons entre en jeu : les électrons primaires, les électrons rétrodiffusés, les électrons secondaires et les électrons Auger. Il n'y a aucune raison pour que la somme de ces flux soit nulle : pour un matériau conducteur, il en résulte un courant ; pour un isolant, les charges en excès ne peuvent pas être évacuées et la surface tend à se charger, ce qui la rend instable (explosion de Coulomb par exemple). Comme la silice est un isolant électrique, ces éléments nous conduisent à penser que sous l'effet de l'irradiation électronique, sa surface se charge. Comment cette concentration de charges affecte-t-elle la vaporisation des atomes ? En l'absence d'étude spécifique pour la silice, nous ne pouvons pas répondre directement à cette question. Nous ne pourrions procéder que par inférence, à partir d'études de la vaporisation électronique d'autres matériaux isolants.

La vaporisation par canon à électrons d'un isolant a été étudiée par Huisinga [141], sur l'exemple d'un cristal de CaF_2 . Huisinga utilise un faisceau d'électrons de 1.5 keV et de densité de courant de $12 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^2$ (à comparer avec les quelques keV et la densité de courant $\simeq 1 \text{A} \cdot \text{cm}^2$ utilisés pour les dépôts). Il mesure le chargement électrique (négatif) de la surface irradiée et observe que la tension de la surface atteint une valeur stationnaire de 7.8 V après environ 30 min (le courant est très faible). Une forte proportion d'ions F^+ sont émis et Huisinga mesure la distribution de leur énergie cinétique ; dans le régime stationnaire, cette distribution a un pic autour de 8.6 eV. Cette très forte valeur de l'énergie cinétique s'explique par le fait que les ions émis sont accélérés par le potentiel négatif de la surface.

Finalement, nous devons considérer que l'énergie cinétique des particules émises par pulvérisation de la silice est potentiellement comprise entre 1 et quelques eV, à mettre en regard des énergies (toujours inférieures à 0.5 eV) attendues en évaporation libre. Notons par contraste que la zircone, qui forme les traitements antireflet avec la silice, devient conducteur d'électricité au-delà de 1000 °C et pourrait donc se vaporiser très différemment de la silice.

2.3. Échelles de temps

Comme dans la plupart des travaux de dynamique moléculaire, nous allons mettre en œuvre des simulations numériques qui négligent les phénomènes qui pourraient intervenir entre deux impacts. Nous précisons ici les raisons et les limites de cette hypothèse, en évaluant les échelles de temps ou de longueur associées à trois types de mécanismes lents : la relaxation structurale, la diffusion en volume et la diffusion en surface (des espèces issues de la source). Le cas particulier de la diffusion des espèces issues du gaz résiduel est traité à la fin de cette section.

2.3.1. Relaxation structurale

Rappelons pour commencer que la contrainte intrinsèque, mesurée sous vide poussé par Scherer *et al.* (voir chapitre 1, figure 1.15), est stationnaire pendant le dépôt et le reste à l'arrêt, lorsque le film est maintenu sous vide. Cette première observation est cruciale, parce qu'elle indique que le film n'est le siège d'aucun mécanisme qui modifie la contrainte sur un temps caractéristique compris entre quelques secondes (résolution de la mesure) et quelques minutes (temps pendant lequel le film reste sous vide). En conséquence, pour qu'un phénomène activé (relaxation, diffusion) contrôle la contrainte pendant le dépôt, il faut qu'il se produise sur un temps caractéristique plus petit que la seconde.

Aucune étude de l'influence de ce type de phénomènes n'a été réalisée pour les films de silice. Par contre, les travaux numériques de Georgieva *et al.* [114, 115], suggèrent que dans le cas d'un dépôt amorphe, sans hétérogénéités particulières (comme des îlots), les éventuels événements activés sur des temps inférieurs à la seconde ne jouent aucun rôle. En effet, ces auteurs ont simulé sur des temps longs (plusieurs centaines de millisecondes¹), le dépôt de $Mg_xAl_yO_z$ par pulvérisation magnétron réactive de Mg et de Al sous atmosphère d'oxygène et ont observé que la microstructure des films, notamment leur fonction de distribution radiale, n'était pas modifiée par rapport à des simulations de dynamique moléculaires beaucoup plus rapides (quelques dizaines de nanosecondes).

Enfin, Hill et Hoffman [54] affirment que les propriétés (contrainte intrinsèque et constante diélectrique) des films d'oxyde de silicium qu'ils déposent (par évaporation sous vide) ne varient pas, que le substrat soit chauffé ou maintenu à 150 °C. Cette observation laisse penser que l'élévation de température n'active pas d'événements de relaxation importants pour la croissance du film.

Tous ces éléments sont en fait cohérents avec les mesures de relaxation structurale dans un verre de silice, qui montrent qu'à température ambiante ce matériau reste confiné autour d'un minimum local d'énergie. Il est courant de dériver un temps de relaxation structurale dans un verre à partir de sa viscosité. Dans la gamme de température 1400-2700 K la viscosité de la silice est bien décrite par une loi d'Arrhenius [142, 143]; par exemple, les mesures de Brückner [142] de la viscosité d'un verre de Vitreosil suivent la loi $\eta = 10^{-13.5} \times \exp\left(\frac{7.38 \text{ eV}}{k_B T}\right)$ Pa · s. En estimant un temps de relaxation τ_η

1. Ils utilisent une technique de dynamique moléculaire accélérée appelée "Temperature Accelerated Dynamics" (TAD).

par la formule de Maxwell : $\tau_\eta = \eta/G_{\text{inf}}$ (G_{inf} est le module de cisaillement à haute fréquence¹), on obtient un temps de relaxation gigantesque à 300 K : 10^{99} s. Il faudrait se placer autour de 1430 K pour obtenir un temps de l'ordre de la durée du dépôt (100 s), c'est-à-dire autour de la température de transition vitreuse de la silice (voir annexe A).

2.3.2. Diffusion en volume

Pendant la croissance, les atomes sont susceptibles de diffuser à l'intérieur du film. Pour caractériser l'importance de ce processus, on se demande ici sur quelle distance les atomes diffusent en volume pendant le temps typique τ_d d'un dépôt : 100 s.

Les mesures disponibles pour Si et O, indiquent que la diffusion en volume est contrôlée par une énergie d'activation de l'ordre de 4.7 eV [145, 146]. Mikkelsen, par exemple, a mesuré expérimentalement [146] le coefficient de diffusion en volume D_v de l'oxygène dans un film de silice produit par oxydation thermique, entre 1200 et 1400 °C, et ses résultats obéissent à la loi d'Arrhenius $D_v = 2.6 \times \exp\left(-\frac{4.7 \text{ eV}}{k_B T}\right) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. À 300 K, cette loi donne une longueur de diffusion de $\sqrt{D_v \tau_d} = 6 \cdot 10^{-41}$ m, ce qui signifie que la diffusion en volume est négligeable.

Une autre manière d'aborder le problème de la diffusion est de se demander à partir de quelle température les atomes diffusent sur une longueur donnée. Par exemple, pour que les atomes diffusent sur une longueur égale à la moitié de la distance typique $d_{\text{Si-O}}$ entre un Si et un O², il faut se placer à 1270 K (où $D_v = 6 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

2.3.3. Diffusion en surface

Nous allons considérer ici que la diffusion en surface d'un atome de Si ou de O n'est possible que jusqu'à ce que cet atome soit recouvert par une couche d'épaisseur quelques distances interatomiques, disons 1 nm. À la vitesse de croissance typique ($1 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$), le temps de recouvrement τ_r est donc de 1 s. Nous nous concentrons sur l'oxygène dont la diffusion est plus rapide que le Si [145].

Litton et Garofalini [145] ont évalué numériquement le coefficient de diffusion D_s de l'oxygène, à des températures entre 4800 K et 7200 K. Leurs résultats sont bien décrits par une loi d'Arrhenius, avec une barrière d'activation E_a de 4.9 eV : $D_s = 0.5 \times \exp\left(-\frac{4.9 \text{ eV}}{k_B T}\right) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. En extrapolant cette loi à 300 K, on trouve que pendant τ_r les atomes de O diffusent sur $\sqrt{4D_s \tau_r} = 10^{-43}$ m ; cette valeur montre que la diffusion en surface peut largement être négligée. Par ailleurs, pour que les atomes diffusent en surface sur une longueur de $d_{\text{Si-O}}/2$ dans l'intervalle de temps τ_r , il faut se placer à 1500 K (où $D_s = 1.8 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Il est frappant de constater que, dans la silice, les barrières d'activation des événements de diffusion en volume ou en surface sont très proches. Pour l'expliquer, Litton et Garofalini ont analysé ces

1. Dans la silice, $G_{\text{inf}} = 30 \text{ GPa}$ [144].

2. Dans la silice, $d_{\text{Si-O}} = 1.6 \text{ \AA}$.

événements et montré que dans les deux cas ils étaient activés par la rupture d'une liaison Si–O. Cette interprétation est cohérente avec les mesures de l'énergie de liaison Si–O, puisque cette dernière est égale à 4.77 eV [145].

2.3.4. Espèces issues du gaz résiduel

La diffusion des espèces issues du gaz résiduel, notamment de l'eau, dans un film de silice est vraisemblablement beaucoup plus rapide que celle des atomes de Si et O [147, 148, 149, 150]. Pour se faire une idée, on va s'appuyer sur les mesures de Zouine *et. al.* [150], qui ont évalué expérimentalement le coefficient de diffusion effectif de l'eau $D_e^{\text{H}_2\text{O}}$ dans la silice, à partir de l'évolution du profil de concentration d'hydrogène au cours du temps. Ils suivent la concentration d'hydrogène parce que les molécules d'eau peuvent réagir au cours de leur avancée dans l'échantillon de silice, selon $\text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Si-O-H} + \text{H-O-Si}$. À partir de leurs résultats, obtenus entre 23 °C et 200 °C, Zouine *et. al.* décrivent $D_e^{\text{H}_2\text{O}}$ par une loi d'Arrhenius, de barrière d'activation 0.75 eV : $D_e^{\text{H}_2\text{O}} = 7.6 \cdot 10^{-5} \times \exp\left(-\frac{0.75 \text{ eV}}{k_B T}\right) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. À 300 K, ils obtiennent $D_e^{\text{H}_2\text{O}} = 1.2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Avec ce coefficient, on trouve que la diffusion de l'eau sur une distance interatomique $d_{\text{Si-O}}$ prend environ 25 s. C'est un temps comparable à la durée d'un dépôt ce qui signifie que si ce phénomène affectait la contrainte intrinsèque, on devrait observer cette dernière relaxer pendant le dépôt. Or dans les expériences de Scherer *et. al.* (voir chapitre 1, figure 1.15) en présence de vapeur d'eau (à $1.8 \cdot 10^{-4}$ mbar), la contrainte intrinsèque est quasi stationnaire pendant le dépôt et le reste à l'arrêt : cela suggère donc qu'elle n'est pas affectée par la diffusion de l'eau.

2.3.5. Conclusion sur les échelles de temps

À partir de mesures de la viscosité de la silice, nous avons estimé que l'énergie d'activation des événements de relaxation structurale dans les films de silice se situe autour de 7.4 eV, ce qui nous a permis de déduire qu'à 300 K aucun phénomène de relaxation n'est activé thermiquement dans le film pendant le dépôt. La phase vapeur se condense donc dans une configuration qui ne relaxe pas son énergie et qui est très éloignée de tout équilibre thermodynamique. De ce point de vue, le film formé ne peut pas être comparé au verre de même composition chimique produit par refroidissement d'un liquide dont la structure a relaxé aux températures élevées.

En outre, en raison de leur structure électronique, les atomes de silicium et d'oxygène interagissent à travers des liaisons covalentes (mise en commun d'électrons de la couche de valence) et l'on doit donc penser que la stabilisation en quelques picosecondes des atomes de Si et de O issus de la source procède par la formation de liaisons covalentes, fortes, avec les atomes du film. L'étude de Litton et Garofalini montre que pour qu'un événement de diffusion soit activé dans le réseau covalent formé, il faut rompre une liaison Si–O, dont l'énergie est égale à environ 4.8 eV. Ainsi, la diffusion des atomes du film est contrôlée par des barrières d'énergie élevée, qui ne peuvent pas être franchies au cours d'un dépôt à température ambiante.

Chapitre 2 - Description physique du dépôt en vue de la construction d'un modèle numérique

Au bilan, les différentes informations données dans la littérature suggèrent que, en l'absence d'eau (c'est-à-dire pour des vides assez poussés avec éventuellement du gaz de dioxygène), la relaxation structurale, la diffusion en volume et la diffusion en surface sont négligeables. Dans ces conditions, nous sommes fondés à réaliser des simulations atomistiques du dépôt qui ne résolvent que les impacts des particules incidentes (arrivée, collision et stabilisation en quelques picosecondes).

