

Dépôt de films d'oxyde de silicium par vaporisation sous vide : dynamique moléculaire et expériences

Simon Gelin

▶ **To cite this version:**

Simon Gelin. Dépôt de films d'oxyde de silicium par vaporisation sous vide : dynamique moléculaire et expériences. Matériaux. Université Paris-Est, 2016. Français. NNT : 2016PESC1117 . tel-01459287

HAL Id: tel-01459287

https://pastel.hal.science/tel-01459287

Submitted on 7 Feb 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ PARIS-EST

École doctorale Sciences Ingénierie et Environnement

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS-EST

Spécialité : Physique

par

Simon Gelin

Sujet de la thèse :

Dépôt de films d'oxyde de silicium par vaporisation sous vide : dynamique moléculaire et expériences

Thèse soutenue le 24 octobre 2016 devant le jury composé de :

M. David RODNEY	Rapporteur
M. Damien VANDEMBROUCQ	Rapporteur
M. Gianpietro CAGNOLI	Examinateur
M. Sébastien CHATEL	Examinateur
M. Anaël LEMAÎTRE	Directeur de thèse

Remerciements

Je remercie vivement mon directeur de thèse, Anaël Lemaître, avec qui ce fut un grand plaisir de travailler pendant mes études de master et ces trois années de doctorat. Je suis honoré d'avoir été formé à la recherche à ses côtés.

Ce travail de thèse a été réalisé en collaboration avec une équipe de recherche d'Essilor, essentiellement avec Pierre-Jean Calba, Sébastien Chatel et Delphine Poinot. Je les remercie pour leur implication et leur suivi efficace. Les expériences réalisées à Essilor sont cruciales pour l'argumentation développée dans ce mémoire.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres de mon jury : les rapporteurs, David Rodney et Damien Vandembroucq, pour leur lecture critique de mon manuscrit, ainsi que les examinateurs, Gianpietro Cagnoli et Sébastien Chatel, pour leurs questions constructives.

Je suis particulièrement reconnaissant envers Christiane Caroli, qui a lu attentivement tout mon manuscrit. Ses corrections, remarques et suggestions ont été précieuses.

Je remercie également Hajime Tanaka, qui m'a acceuilli dans son laboratoire un peu plus d'un an, pour poursuivre un projet débuté pendant mes études de master. Les échanges que nous avons eus au sujet des propriétés vibrationnelles des verres furent riches et stimulants.

J'ai passé ces trois années au laboratoire Navier et à l'université de Tokyo, où j'ai eu la chance de rencontrer de nombreuses personnes très sympathiques. Je les remercie pour leur convivialité et leur gentillesse.

Pour finir, je remercie ma famille, mes parents, mon frère et Yousra.

Résumé

Les films de silice dont sont constitués les traitements antireflet des verres de lunettes sont déposés par vaporisation au canon à électrons, à température ambiante. Ils sont le siège de fortes contraintes résiduelles compressives qui diminuent considérablement leur stabilité mécanique. Ces contraintes sont difficiles à contrôler parce que les paramètres process qui les affectent sont très nombreux : propriétés du substrat, du gaz résiduel, caractéristiques de l'enceinte et du canon à électrons, vitesse de croissance,... En outre, ces paramètres ne sont pas indépendants et agissent souvent sur plusieurs phénomènes physiques à la fois.

Dans cette thèse, nous mettons en œuvre des simulations numériques et des expériences pour identifier les mécanismes à l'origine de la mise en compression des films de silice pendant leur croissance. Les expériences nous permettent de distinguer trois régimes de croissance, en fonction de la pression de gaz résiduel. Sous vide très poussé, où le gaz a un rôle négligeable, les films croissent en compression. Ensuite, à mesure que la pression augmente, l'incorporation d'espèces issues du gaz dans les films les comprime légèrement. Enfin, lorsque la pression augmente encore, le ralentissement des particules vaporisées par le gaz diminue fortement le niveau de compression et masque l'effet d'incorporation. Les dépôts de silice par dynamique moléculaire nous permettent d'explorer la limite de vide idéal. Grâce à une étude paramétrique systématique, nous trouvons que la mise en compression des films est exclusivement contrôlée par l'énergie cinétique moyenne des particules incidentes. En outre, les valeurs expérimentales ne peuvent être retrouvées qu'avec une énergie de quelques eV, au moins dix fois plus grande que toutes les prédictions formulées dans la littérature sur le dépôt. Ce résultat inattendu nous conduit à réfuter l'idée que la vaporisation au canon à électrons procéderait par simple échauffement thermique. Nous le confirmons en déposant expérimentalement des films à partir de monoxyde de silicium, évaporé thermiquement ou vaporisé au canon à électrons : les premiers croissent en tension, les seconds en compression. Finalement, pour expliquer les quelques eV prédits, nous proposons que sous irradiation électronique, une concentration de charges se forme à la surface de la silice en raison de sa très faible conductivité électrique. Les particules vaporisées qui sont chargées sont alors accélérées par répulsion Coulombienne.

Mots clés : films minces, silice amorphe, monoxyde de silicium, déposition physique en phase vapeur, vaporisation au canon à électrons, contraintes intrinsèques, dynamique moléculaire

Abstract

Silica thin films are widely used as low index layers in antireflective coatings. In the ophthalmic industry, they are deposited at ambient temperature, by electron beam vaporization. This process generates large compressive stresses which make the coatings susceptible to damage. It is thus crucial to understand how these stresses emerge. However, this problem is highly complex because many process parameters may play a role : substrate and residual gas properties, characteristics of the deposition chamber, of the electron gun, growth rate,... Moreover, these parameters may depend on each other and affect several phenomena at the same time.

In this thesis, numerical simulations and experiments are performed in order to identifiy the mechanisms responsible for the generation of compressive stresses during film growth. The experiments reveal three regimes of growth, depending on the residual gas pressure. Near ultra high vacuum, where the effect of residual gas is negligible, films grow under compression. Then, as pressure increases, incorporation of gas species in the films slightly compresses them. Eventually, when pressure is high enough so that vaporized particles are slowed down by collisions with gas particles, the level of compression significantly decreases ; this rapidly masks the incorporation effect. Molecular dynamics simulations allow us to explore the ideal vacuum limit. By depositing silica films in a vast ensemble of conditions, we find that their compressive state of stress is solely controlled by the mean kinetic energy of incident particles. Comparison with experiments suggests that this energy is equal to a few eV, which is at least ten times greater than predictions from the literature on deposition. This unexpected result leads us to refute the idea that electron beam vaporization would be equivalent to simple themal heating. We confirm this experimentally, by comparing films deposited from silicon monoxide either thermally evaporated or vaporized using an electron beam : the formers grow under tension while the latters under compression. Finally, we explain the ejection of particles of a few eV as coming from the very low electrical conductivity of silica : under electronic irradiation, charges accumulate at its surface and accelerate the charged vaporized particles by Coulombian repulsions.

Keywords : thin films, amorphous silica, silicon monoxide, physical vapor deposition, electron beam vaporization, intrinsic stress, molecular dynamics

Table des matières

Introduction **1**

1. Déposition physique en phase vapeur de films de silice **5**
1.1. Bref historique des débuts du dépôt en phase vapeur . . . 6
1.2. Les dépôts physiques de films minces de silice . . . 6
1.2.1. Évaporation sous vide . . . 7
1.2.2. Pulvérisation par bombardement ionique . . . 14
1.3. Les films d'oxyde de silicium déposés par évaporation sous vide . . . 16
1.3.1. Évaporation de monoxyde de silicium . . . 17
1.3.2. Vaporisation de dioxyde de silicium . . . 23
1.4. Conclusions et questions posées par l'état de l'art . . . 32
1.4.1. Structure et état de contrainte des films . . . 32
1.4.2. Cohérence des résultats expérimentaux . . . 33
1.4.3. Principales questions . . . 34

2. Description physique du dépôt en vue de la construction d'un modèle numérique **35**
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

3. Potentiels d'interaction pour les oxydes de silicium **49**
3.1. Potentiels de paires . . . 50
3.1.1. Potentiel de BKS . . . 50
3.1.2. Utilisation de rayons de coupure . . . 51

3.1.3. Notre version de BKS pour SiO_2 . . . 53
3.1.4. Potentiel de CHIK . . . 53
3.1.5. Commentaires sur les potentiels de paires . . . 54
3.2. Potentiels à plusieurs corps . . . 54
3.2.1. Potentiel de Stillinger-Weber-Watanabe . . . 54
3.2.2. Potentiel de Tersoff . . . 58
3.2.3. Extension du potentiel de Tersoff à la silice . . . 58
3.2.4. Notre version de Tersoff pour SiO_2 . . . 59
3.3. Potentiels à charges variables . . . 59
3.3.1. Potentiel COMB . . . 59
3.4. Potentiels utilisés dans cette thèse . . . 61

4. Simulation moléculaire du dépôt de silice **63**
4.1. Protocole numérique . . . 64
4.1.1. Préparation des substrats . . . 64
4.1.2. Algorithme utilisé pour simuler le dépôt . . . 65
4.1.3. Analyse des films obtenus . . . 68
4.2. Résultats numériques avec le potentiel de Tersoff . . . 69
4.2.1. Données préliminaires et effet de substrat . . . 69
4.2.2. Effet de taille . . . 72
4.2.3. Effet de la température du substrat . . . 74
4.2.4. Effet de la distribution des énergies d'impact . . . 75
4.2.5. Effet de l'énergie d'impact . . . 76
4.2.6. Effet de la composition chimique des particules issues de la source . . . 78
4.2.7. Bilan sur les dépôts avec le potentiel de Tersoff . . . 79
4.3. Résultats numériques avec le potentiel de BKS . . . 81
4.3.1. Effet de l'énergie d'impact . . . 81
4.3.2. Effet de l'énergie cinétique interne des particules . . . 82
4.3.3. Comparaison des potentiels de BKS et de Tersoff . . . 84
4.4. Résumé et discussion . . . 88

5. Nouvelles expériences et conséquences physiques **91**
5.1. Description d'une expérience de dépôt . . . 92
5.1.1. Protocole de déposition . . . 92
5.1.2. Quelle est la composition du gaz dans l'enceinte ? . . . 95
5.1.3. Identification de deux paramètres de contrôle . . . 96
5.2. Dépôt de films de silice sous vide poussé . . . 99
5.2.1. Description des conditions de dépôt . . . 99
5.2.2. Propriétés des films . . . 99
5.3. Évaluation expérimentale du rôle de la source . . . 105
5.3.1. Dépôt de SiO : description des expériences et résultats . . . 105
5.3.2. Retour sur les données de la littérature . . . 109

5.4. Discussion et conclusion 112

Conclusion **115**

A. Quelques rappels sur la silice **119**
A.0.1. La silice : un matériau vitreux 119

B. Relation entre les contraintes résiduelles dans le film et la courbure du substrat **123**
B.1. Description du problème et hypothèses 123
B.2. Calcul de la précontrainte en fonction de la courbure de la structure 126

C. Éléments de théorie cinétique des gaz parfaits **127**
C.1. Distribution des vitesses des particules du gaz 127
C.1.1. Loi de Maxwell 127
C.1.2. Ordres de grandeur 128
C.2. Flux de particules dans le gaz 128
C.2.1. Flux total 128
C.2.2. Distribution des vitesses dans le flux 129
C.2.3. En coordonnées cartésiennes 130
C.2.4. Ordres de grandeur 130
C.3. Libre parcours moyen 131
C.3.1. Particule rapide dans un gaz 131
C.3.2. Particule de gaz dans un gaz 131

D. Dérivation des forces pour le potentiel de Watanabe-Samela **133**
D.1. Partie à deux corps 134
D.2. Partie à trois corps 135

Bibliographie **137**

Introduction

Un verre de lunettes est un matériau composite complexe [1]. Il est constitué d'un substrat de quelques millimètres d'épaisseur, recouvert de plusieurs revêtements, dont notamment des couches anti-chocs et anti-rayures de quelques micromètres d'épaisseur, d'un traitement antireflet d'environ 200 nm et d'une protection anti-salissures de quelques angströms (voir Fig. 0.1).

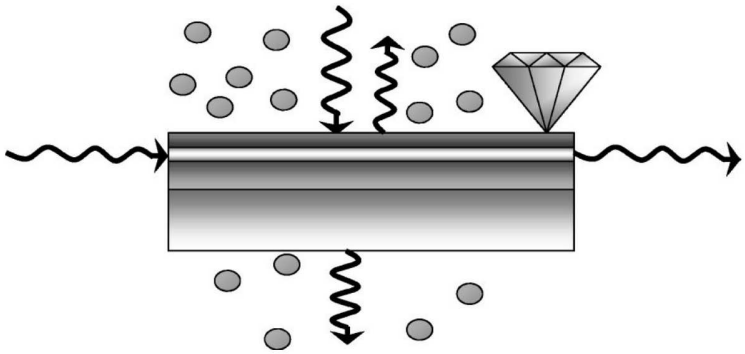


FIGURE 0.1. *Structure d'un verre ophtalmique, et interactions avec son environnement (figure extraite de [2]).*

Aujourd'hui, la plupart des substrats sont produits à partir de matériaux organiques, qui ont l'avantage d'être légers et de bien résister aux chocs. Le substrat est fabriqué en injectant dans un moule un liquide qui est ensuite durci. Par exemple, on peut utiliser des résines thermodurcissantes, qui sont un mélange de monomères dont la polymérisation est activée par irradiation de rayons ultraviolets. On peut aussi utiliser une résine thermoplastique, le liquide est un polymère chauffé, qui se solidifie à température ambiante. Le solide obtenu est ensuite usiné, poli et éventuellement coloré. Son indice de réfraction et sa forme vont assurer la fonction de correction optique. Un autre constituant participe à la correction optique : le traitement antireflet. Il est composé en moyenne de 4 couches minérales, déposées par évaporation sous vide. Son rôle est de réduire les réflexions et d'augmenter la transmission de la lumière. Pour assurer cette fonction, les couches doivent former un système interférentiel : il faut donc déposer en alternance des films de haut et de faible indice de réfraction. On utilise typiquement des alternances de zircone (n_{ZrO_2}=2.2) et de silice (n_{SiO_2}=1.5). Il est possible d'atteindre ainsi des coefficients de transmission de 98%, contre 90% sans traitement.

Ces deux composants, le substrat et le traitement antireflet, ne suffisent pas pour avoir un verre ophtalmique fonctionnel. En effet, pendant toute sa durée de vie, un verre est soumis à de nombreuses sollicitations qui peuvent altérer ses propriétés optiques ou l'endommager. Parmi les aggressions,

l'abrasion par frottement de particules fines de poussière et les chocs avec des objets pointus sont particulièrement critiques. Comme le verre est recouvert du traitement antireflet, qui est dur, il ne craint pas trop l'abrasion par les particules fines. Par contre, les agressions causées par des chocs, par exemple, peuvent facilement l'endommager. En effet, la réponse du verre à de telles sollicitations est pilotée par l'élément le plus volumique, en l'occurence par le substrat organique ; comme ce dernier est mou, il va imposer une grande déformation au traitement antireflet, qui lui est rigide et cassant et donc risque d'être endommagé. La solution utilisée pour remédier à ce problème est de déposer entre le substrat et le traitement antireflet des couches aux propriétés mécaniques intermédiaires : les couches antichoc et anti-rayures. Le traitement anti-rayures, par exemple, est un vernis nano-composite de particules minérales nanométriques dans une matrice organique. Il est déposé par trempage ou centrifugation.

Une autre source de dégradation des propriétés optiques est la sallissure. En effet, la surface du traitement antireflet est hydrophile et présente des lacunes dans lesquelles les molécules aqueuses et lipidiques s'accrochent facilement. Si le verre est sali, une partie de la lumière incidente est diffusée, ce qui gêne la vision du porteur. Pour remédier à ce problème, le traitement antireflet est recouvert d'un film de quelques nanomètres, qui va repousser les saletés (graisses,...) et recouvrir les micropores. Ce film peut être déposé par trempage ou par évaporation sous vide. Il est est par exemple composé de chaînes de polysilazanes fluorés. Ces chaînes sont constitués à la fois de radicaux qui adhèrent bien à la dernière couche de silice du traitement antireflet, et d'atomes de fluor, hydrophobes et oléophobes.

On voit bien qu'un verre ophtalmique fonctionnel, résistant et durable ne peut être obtenu que par la combinaison d'un ensemble de matériaux aux propriétés très différentes, parfois même incompatibles. Pour parvenir à agencer tous ces composants de manière optimale, il est indispensable de maîtriser chacune des étapes de la fabrication du verre.

Parmi ces étapes, le dépôt des matières minérales du traitement antireflet est particulièrement complexe. Le principe est de faire croître une phase solide par condensation d'atomes ou de molécules issus d'une phase vapeur (c'est le seul procédé adapté ici parce que les énergies de cohésion des minéraux sont bien plus élevées que celles des autres constituants du verre de lunette). Ce procédé est très différent de la solidification d'un liquide par refroidissement, et la structure finale du matériau obtenu n'a rien à voir avec celle résultant par exemple d'une trempe. C'est d'autant plus vrai que les films minéraux du traitement antireflet doivent être déposés à température ambiante pour ne pas endommager les composés organiques du substrat, de sorte qu'ils croissent dans un état hors d'équilibre.

Une première conséquence est qu'il est impossible de se référer à une description appuyée uniquement sur la thermodynamique d'équilibre, par exemple à des diagrammes de phase, pour prévoir des propriétés aussi simples que la composition chimique ou la masse volumique des films. Une deuxième conséquence est que les solides obtenus présentent des structures complexes, avec des hétérogénéités qui sont absentes dans les solides obtenus par trempe. Ainsi, les films de l'antireflet sont amorphes et ont une structure souvent localement hétérogène, avec notamment des nanopores. Ils sont le siège de contraintes résiduelles de grandes intensités, qui continuent parfois d'évoluer après le dépôt. Cette

difficulté explique que de très nombreux travaux aient été réalisés pour caractériser les films déposés sous vide : des mesures de porosité à l'échelle nanométrique, de densité, de contraintes résiduelles, de conductivité thermique,... Cependant, il est souvent difficile de comparer les films produits dans différentes expériences, tant les paramètres susceptibles d'affecter leur croissance sont nombreux. Outre la technique de dépôt utilisée, citons la composition du matériau déposé, le substrat sur lequel le dépôt est réalisé, sa température, la composition et la pression du gaz dans l'enceinte de dépôt. De plus, des aspects aussi pratiques que la taille de l'enceinte ou la forme du contenant dans lequel se trouve le matériau à déposer peuvent avoir une importance considérable et sont rarement précisés dans les travaux sur ce sujet. En conséquence, notre compréhension théorique du procédé reste trop limitée pour aider efficacement la fabrication des films minces. Devant cette complexité, il est crucial de mieux comprendre comment les paramètres du process déterminent les mécanismes à l'œuvre lors de la croissance d'un film.

La mise en œuvre de simulations numériques est connue pour apporter des réponses à ce type de questions, mais les travaux portant sur le dépôt de films minces optiques restent très rares. Le premier objectif de ce travail sera de construire un modèle numérique du dépôt de films par évaporation sous vide de silice. Pour ce faire, on va commencer par passer en revue l'ensemble des procédés de dépôt en phase vapeur, avec comme objectif d'identifier les spécificités du procédé utilisé pour les couches optiques. Ensuite, on analysera les conditions expérimentales de ce procédé afin de proposer un modèle physique des conditions de dépôt au niveau de la surface en train de croître. On s'intéressera tout particulièrement aux méthodes d'évaporation des oxydes de silicium, au gaz résiduel dans l'enceinte de dépôt et aux échelles de temps des processus de condensation, relaxation ou diffusion au niveau d'une surface du film. Dans l'optique de produire des films par simulation numérique, on consacrera un chapitre aux descriptions existantes des interactions entre les atomes de silicium et oxygène. Une fois le modèle physique et les potentiels d'interaction en main, on aura les outils pour mettre en place un protocole numérique de depôt, qu'on testera en produisant des films dans des conditions aussi variées que possible. L'analyse des films produits par simulation numérique mettra en évidence le rôle crucial joué par la méthode d'évaporation du matériau source. Remarquons à cet effet que l'évaporation sous vide elle-même est un processus hors d'équilibre et que les paramètres du modèle physique, notamment la composition des particules évaporées ou leur énergie cinétique, ne peuvent donc pas être déduits d'une théorie d'équilibre. Pour valider les résultats numériques et tester les prédictions émises sur le rôle joué par les conditions d'évaporation, des expériences seront réalisées dans des conditions aussi proches que possible de celles de nos simulations. En plus de mettre très clairement en évidence le rôle clé joué par la méthode d'évaporation, ces expériences permettront d'identifier deux effets du gaz présent dans l'enceinte : il se condense sur le film et peut ainsi l'oxyder pendant la croissance ; il peut aussi ralentir les particules émises du creuset. Pour finir, on montrera comment organiser des résultats expérimentaux dans une représentation permettant de quantifier l'importance des différents effets physiques en jeu dans une expérience de dépôt et de comparer des expériences réalisées dans des conditions différentes.

1

Déposition physique en phase vapeur de films de silice

Sommaire

1.1. Bref historique des débuts du dépôt en phase vapeur 6
1.2. Les dépôts physiques de films minces de silice 6
1.2.1. Évaporation sous vide 7
1.2.2. Pulvérisation par bombardement ionique 14
1.3. Les films d'oxyde de silicium déposés par évaporation sous vide 16
1.3.1. Évaporation de monoxyde de silicium 17
1.3.2. Vaporisation de dioxyde de silicium 23
1.4. Conclusions et questions posées par l'état de l'art 32
1.4.1. Structure et état de contrainte des films 32
1.4.2. Cohérence des résultats expérimentaux 33
1.4.3. Principales questions 34

es verres produits par refroidissement d'un liquide qui aurait relaxé à haute température

1.1. Bref historique des débuts du dépôt en phase vapeur

Les tout premiers dépôts en phase vapeur furent observés par Joseph Priestley en 1767 [3] alors qu'il étudiait les cratères formés par les arcs électriques sur la cathode d'un condensateur. En déchargeant une batterie dans un circuit formé par une chaîne de maillons de laiton, il fut capable de générer des arcs électriques au niveau des interstices entre les maillons. Il plaça par la suite un morceau de verre à proximité de la chaîne et observa à sa surface des dépôts noirs. Par la suite, il mit en place une série d'expériences qui lui permirent de comprendre que le dépôt observé provenait du laiton. À partir de ses observations, on peut penser que les couches obtenues se formaient probablement à partir des ions métalliques et des macroparticules de laiton fondu éjectés des maillons. La couleur noire était due à l'oxydation des couches déposées à l'air libre [4].

Différents travaux scientifiques décrivant ou utilisant des dépôts en phase vapeur furent ensuite réalisés. Parmi les plus connus figurent les études de W.R. Grove en 1852 [5] (dépôt par pulvérisation cathodique d'acier sur de l'argent, à 0.5 Torr), de F. Wöhler en 1855 [6] (dépôt de tungstène sur les parois d'une enceinte en verre chauffée et remplie de gaz de chlorure de tungstène et d'hydrogène), de M. Faraday en 1857 [7] (dépôt de films d'or probablement par arc électrique) et de M. Plücker en 1858 [8] (dépôt d'un film de platine par pulvérisation cathodique).

Ensuite, des articles scientifiques ou des brevets furent publiés, avec pour objectif de mettre en place des procédés de fabrication industrielle de films par dépôt en phase vapeur. Ainsi, A.W. Wright conçut en 1877 un appareil de dépôt sous vide (par pulvérisation cathodique ou arc électrique [9]) qu'il utilisa pour fabriquer des miroirs en platine pour télescopes de 4 cm de diamètre [10, 11]. Les travaux de L. Mond en 1890 [12, 13] sur la déposition de nickel par décomposition thermique de vapeur de tétracarbonyle de nickel et les nombreuses inventions d'Edison [14], par exemple le procédé de fabrication de filaments pour lampes à incandescence par dépôt sous vide par évaporation thermique [15, 16], achevèrent de populariser le procédé de dépôt en phase vapeur.

1.2. Les dépôts physiques de films minces de silice

Il existe deux grandes familles de dépôt en phase vapeur : les dépôts chimiques et les dépôts physiques.

Dans un dépôt chimique, la vapeur est constituée d'espèces volatiles, appelées précurseurs. Elle est amenée au-dessus de la surface d'un substrat sur lequel les précurseurs réagissent, pour former un produit solide, le film ; la réaction dégage éventuellement des produits volatiles [17]. Pour activer les réactions chimiques des espèces volatiles sur le substrat, il est presque toujours nécessaire de le chauffer. Par exemple, les films de silice utilisés comme isolant en microélectronique sont déposés à

400 °C, à partir de silane et de dioxygène. Ces deux réactifs se décomposent thermiquement sur le substrat selon :

$$SiH_4(g) + O_2(g) \longrightarrow SiO_2(s) + 2H_2(g) \tag{1.1}$$

La nécessité de travailler à haute température limite l'utilisation des dépôts chimiques. En effet, beaucoup d'objets contiennent des matériaux qui ne peuvent pas être chauffés, comme c'est le cas pour les verres ophtalmiques fabriqués avec des substrats organiques. D'autre part, le dépôt à haute température sur un substrat avec un coefficient thermique différent de celui du film peut générer des contraintes résiduelles importantes lors du refroidissement, jusqu'à quelques 0.5 GPa [18].

Dans un dépôt physique, les espèces qui constituent la vapeur ne sont pas volatiles ; elles sont produites en vaporisant une source solide ou liquide dans le vide. Les principales techniques de dépôt physique sont classées à partir du principe ou de la technique utilisée pour vaporiser la source.

On les regroupe généralement en quatre grandes catégories [19] :

- Évaporation thermique ou évaporation par canon à électrons : La source est chauffée, et amenée ainsi à un point de sublimation ou d'évaporation ; des atomes ou des molécules sont alors évaporées.
- Pulvérisation par bombardement ionique : la source est bombardée par un faisceau d'ions, sous l'effet duquel des atomes, des ions ou des molécules sont éjectés de la surface.
- Arc cathodique : un arc électrique est généré entre deux électrodes ; au niveau de la cathode, qui est la source du dépôt, la racine de l'arc forme un «spot» [20]. La densité de courant y est très forte, de sorte que des atomes, des ions ou des particules complexes sont vaporisés [21, 22].
- Ablation laser pulsée. Un faisceau laser pulsé de forte puissance est focalisé sur la surface de la source, qui absorbe une partie de son énergie. Lorsque la densité de puissance absorbée dépasse un seuil critique, un panache de vapeur dense et lumineux – un plasma – est arraché de la source.

Dans ce qui suit, on ne présentera que les dépôts par évaporation et pulvérisation, parce que les deux autres techniques ne sont pas utilisées pour produire des films nanométriques de silice. Pour les dépôts par arc cathodique, cela s'explique par la nécessité de travailler avec une source, la cathode, qui conduise bien l'électricité et puisse ainsi supporter la décharge électrique de l'arc. Ce n'est pas le cas du silicium ou de ses oxydes [23, 24]. En ce qui concerne les dépôts par ablation laser le principal problème est que ce procédé génère des agrégats dont la taille peut atteindre 100 nm, ce qui est plus grand que l'épaisseur des films. Notons cependant que des travaux sont en cours pour éliminer ces agrégats et déposer des couches minces de silice par ablation laser pulsé [25, 26].

1.2.1. Évaporation sous vide

Une machine de dépôt par évaporation sous vide, utilisée pour traiter des verres ophtalmiques, est représentée sur la figure 1.1. On identifie deux parties : la partie basse où se trouve l'ensemble des éléments qui vont permettre d'évaporer la source à déposer et la partie haute où le dépôt a lieu. Les



FIGURE 1.1. *Machine de dépôt par évaporation thermique et par canon à électrons, modèle Syrus 1350 commercialisé par Bühler Leybold Optics [27]. Les dimensions de l'enceinte sont de l'ordre de* 1 m. *Les parois de l'enceinte sont en acier inoxydable poli. Le système d'évaporation par canon à électrons est situé en (4). En (3), on peut apercevoir un piège Meissner en cuivre derrière la protection métallique. Au-dessus, la grille est l'entrée de la pompe à vide. Les substrats sont disposés sur la calotte sphérique (2), appelée carousel, pour que l'angle d'incidence moyen de la vapeur soit proche de* $0°$ *quelque soit leur position. Le carousel peut tourner sur lui-même pendant le dépôt, pour assurer son homogénéité.*

substrats sont disposés sur la calotte sphérique en haut de l'enceinte et le matériau source est placée dans le porte-échantillon du système d'évaporation. Ensuite, l'enceinte est fermée et mise sous vide (pression de gaz résiduel entre 10^{-3} et 10^{-7} mbar) par l'action d'une pompe à vide et éventuellement d'un piège froid. Une fois le niveau de vide souhaité atteint, il est possible d'insérer un gaz à pression partielle ou débit contrôlé. Le système d'évaporation est alors mis en route puis la plaque utilisée pour cacher la source du substrat est pivotée. Le dépôt commence : une partie de la vapeur évaporée traverse l'enceinte sous vide, atteint les substrats, et se condense à leur surface.

Techniques de réalisation d'un vide poussé

Les technologies utilisées [28] pour mettre une enceinte sous vide se divisent en deux catégories, les pompes et les pièges :

— Le principe des pompes est de déplacer les particules de gaz de l'intérieur de l'enceinte vers l'extérieur. Par exemple, une pompe turbomoléculaire est constituée d'un rotor dont la forme permet de transmettre aux particules à pomper une quantité de mouvement qui les envoie hors de l'enceinte.

— Un piège attire les particules du gaz résiduel sur une surface disposée dans l'enceinte. Ainsi, les molécules d'eau peuvent être piégées en disposant dans l'enceinte des tuyaux parcourus d'un liquide très froid, sur les parois desquels elles vont se condenser.

Pour bien comprendre le fonctionnement de ces pompes et pièges, on peut construire un modèle idéalisé, en considérant que toute particule incidente à la surface d'un piège est éliminée. On conçoit immédiatement que la capacité d'une pompe ou d'un piège à éjecter ou piéger une molécule de gaz dépend de la nature de la molécule et de la pression dans l'enceinte. Pour calculer la vitesse de pompage avec notre modèle idéalisé, il faut estimer le flux de particules de gaz à travers une surface unité de surface. En considérant que le gaz résiduel est un gaz parfait, de masse molaire M, à la pression P et à la température T, on obtient (voir annexe C) :

$$J = \sqrt{\frac{N_a}{2\pi M k_B T}} P \tag{1.2}$$

avec N_a le nombre d'Avogadro et k_B la constante de Boltzmann. Par exemple, pour les molécules de N_2 ($M_{N2} = 28$ g$\cdot$/mol), on trouve sous pression ambiante, à 20 °C, un flux de $J_{N_2} = 2 \cdot 10^{27}$ m$^{-2} \cdot$s^{-1}. Connaissant ce flux, dans l'hypothèse de pompe idéale, on peut écrire l'équation d'évolution du nombre de particules N dans l'enceinte :

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = -\sqrt{\frac{N_a k_B T}{2\pi M}} \frac{S_{\text{pompe}}}{V_{\text{enceinte}}} \times N(t) \tag{1.3}$$

où S_{pompe} est la surface de la pompe (une particule incidente sur cette surface est évacuée de l'enceinte) et V_{enceinte} est le volume de l'enceinte. En résolvant cette équation, on obtient :

$$N(t) = N(t=0) \exp\left(-\sqrt{\frac{N_a k_B T}{2\pi M}} \frac{S_{\text{pompe}}}{V_{\text{enceinte}}} t \right) \tag{1.4}$$

La pression suit la même loi exponentielle puisqu'elle est proportionnelle à N. Pour N_2, en prenant $S_{\text{pompe}} = 100$ cm^2 et $V_{\text{enceinte}} = 1$ m^3, on trouve qu'il faut un peu moins d'une minute pour atteindre une pression partielle de 10^{-3} mbar.

L'équation 1.4 suggère qu'il est possible de réduire la pression jusqu'à une valeur nulle. En réalité, ce n'est pas le cas car du gaz est continuellement réintroduit dans l'enceinte ; il provient de sources différentes, par exemple de fuites de gaz piégé dans les vis, de fuites de la pompe ou encore des parois de l'enceinte, où des molécules se fixent lorsque l'enceinte est ouverte et se désorbent lorsqu'elle est mise sous vide. À mesure que la pression diminue, deux phénomènes se produisent conjointement. D'une part le flux de particules incidentes sur la pompe diminue et donc la quantité de gaz pompée par unité de temps aussi. D'autre part, du gaz est réémis dans l'enceinte, depuis les parois ou via des fuites. La pression la plus basse est alors obtenue lorsque la quantité de gaz introduite par unité de temps est égale à la quantité de gaz pompé ou piégé par unité de temps. Cette compétition est modélisée en écrivant :

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = -\lambda\, N(t) + \dot{N}_0(t) \tag{1.5}$$

où λ est donné dans l'équation (1.4) et $\dot{N}_0(t)$ est le terme source de particules de gaz introduites dans l'enceinte par unité de temps.

	% massique	% volumique	pression partielle (mbar)
N_2	75.51	78.1	792
O_2	23.01	20.93	212
Ar	1.29	0.93	9.47
CO_2	0.04	0.03	0.31
Ne	1.2e-3	1.8e-3	1.9e-2
He	7e-5	7e-5	5.3e-3
CH_4	2e-4	2e-4	2e-3
Kr	3e-4	1.1e-4	1.1e-3
N_2O	6e-5	5e-5	5e-4
H_2	5e-6	5e-5	5e-4
Xe	4e-5	8.7e-6	9e-5
O_3	9e-6	7e-6	7e-5
Total air sec	100	100	1013
H_2O (HR : 50 %, à 20 °C)	1.6	1.15	11.7

TABLE 1.1. *Composition chimique de l'air ambiant sec, à 20 °C. Les compositions chimiques sont données pour pour l'air sec. Lorsque l'air est humide, toutes les proportions sont modifiées, mais pas les pressions partielles. Les proportions données sur la dernière ligne sont celles de l'eau dans l'air humide, à une humidité relative de 50 % et à 20 °C. La pression totale est alors égale à 1024 mbar. Ce tableau est directement tiré de [28].*

Les pressions de vide typiquement utilisées pour déposer des films par évaporation sont comprises entre 10^{-3} et 10^{-7} mbar (on parle de vide poussé ou de vide secondaire). À de tels niveaux de pression, la composition chimique du gaz résiduel n'est pas du tout la même que celle de l'air ambiant. En effet, les molécules de N_2 qui composent majoritairement l'air ambiant (voir tableau 1.1 ci-dessous) sont évacuées de l'enceinte bien plus rapidement que d'autres molécules, les molécules d'eau par exemple. Ces dernières ont été adsorbées sur les parois de l'enceinte au moment où elle a été ouverte, tout comme par exemple les hydrocarbures. Ainsi, pendant la mise sous vide, toute la surface de l'enceinte désorbe des molécules d'eau, à un taux qui devient d'autant plus important que la pression de gaz diminue. Pour atteindre le vide requis, il faut alors attendre qu'une quantité assez importante d'eau ait été désorbée puis pompée hors de l'enceinte ou piégée, et qu'ainsi le taux de molécules d'eau désorbées diminue [29]. Typiquement il faut quelques minutes pour atteindre un vide de 10^{-3} mbar. Par contre, selon le matériel utilisé, il peut falloir plusieurs heures pour atteindre des pressions de 10^{-7} mbar [30]. Une solution pour accélérer la mise sous vide est d'activer la désorption des molécules sur les parois, par exemple en chauffant l'enceinte [31, 32].

Sur la figure 1.2, on présente des mesures de la composition chimique du gaz résiduel obtenues dans des enceintes mises sous vide par différents moyens, à des niveaux de pression correspondant à un vide ultra poussé et poussé. Dans le cas de la figure de gauche, l'auteur utilise une pompe à huile et un piège froid. Lorsque le piège froid n'est pas utilisé, la pression est autour de $5 \cdot 10^{-8}$ mbar, les espèces majoritaires sont des hydrocarbures, de l'eau et du dihydrogène. Par contre, lorsque le

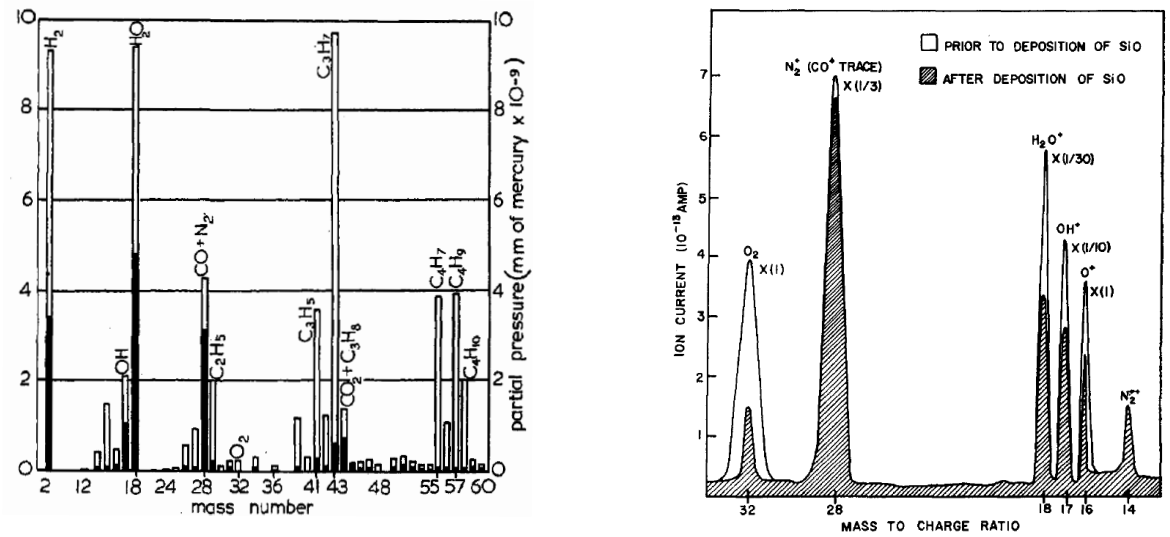


FIGURE 1.2. *Mesures par spectroscopie de masse de la composition chimique du gaz résiduel dans deux enceintes mises sous vide.* ***Gauche :*** *Composition chimique du gaz pour un vide ultra poussé, à environ* $5 \cdot 10^{-8}$ mbar *pour les barres blanches [31]. Les barres noires correspondent au vide obtenu avec une pompe et un piège froid (à* -78 °C*). Les barres blanches correspondent au vide obtenu sans le piège froid.* ***Droite :*** *Composition du vide de base dans les expériences de dépôt de SiO. La pression est environ égale à* $5 \cdot 10^{-6}$ mbar *[33].*

piège froid est mis en service, à -78 °C, les hydrocarbures ne sont presque plus présent dans le gaz. Le gaz contient aussi du monoxyde de carbone et du diazote. Dans les deux cas, la proportion de diazote est nettement inférieure à celle dans l'air ambiant et la proportion d'eau est très importante. On ne sait pas exactement comment le vide est obtenu dans le cas de la figure de droite. Dans le cas représenté, la pression, avant déposition est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-6}$ mbar. L'espèce majoritaire est le diazote, mais comme précédemment, on peut voir une quantité importante d'eau. Après le dépôt, il semble que la pression ait diminuée, notamment à cause d'une réduction des pressions partielles des espèces contenant de l'oxygène (O_2, H_2O, OH et *O*). D'après les auteurs, les films déposés sont très facilement oxydables et agissent donc comme des pièges pour l'oxygène.

En résumé, les niveaux de pression exigés dans un système de déposition par évaporation requièrent l'utilisation de technologies complexes de mise sous vide. La composition chimique du gaz dans l'enceinte dépend de nombreux paramètres, comme la pression dans l'enceinte, les systèmes de mise sous vide utilisés, les matériaux dont les parois de l'enceinte sont constituées, l'histoire des procédés ayant lieu dans l'enceinte : par exemple temps de pompage ou dépôts de films. La seule donnée de la pression ne suffit donc pas pour caractériser la composition chimique du gaz résiduel.

Techniques de vaporisation

Pour porter la source à son point de sublimation ou d'évaporation, il existe principalement trois méthodes :

— évaporation libre : le chauffage est réalisé dans un creuset ouvert,



FIGURE 1.3. *Creuset en tungstène, tantale ou molybdène. Ces matériaux ont des points de fusion très élevés (∼ 3000 K) et peuvent être dopés pour améliorer leur résistance à la corrosion. Le matériau à évaporer est posé dans le creuset, sous la forme de poudre, de granulats ou d'une pastille.*

— cellule de Knudsen : la source est chauffée dans une cellule à effusion dite de Knudsen,

— bombardement au canon à électrons de la surface de la source, placée dans un creuset ouvert.

Ces trois procédés sont habituellements classés comme faisant partie d'une même catégorie, leur différences étant réduites à leur capacité à évaporer certains matériaux sous vide. Pourtant, nous verrons qu'il n'est pas du tout clair de comprendre comment ces différentes méthodes affectent le dépôt. Avant d'entrer plus en détail dans cette discussion, on va décrire un à un chacun des procédés listés ci-dessus.

Évaporation libre : Le dépôt par évaporation libre est le dispositif le plus simple conceptuellement : la source fait directement face au substrat ; elle est portée à haute température de sorte qu'un flux d'atomes évaporés ou sublimés est émis. Une partie de ce flux est dirigé sur le substrat où va croître le film par condensation. Il est possible de faire passer un courant à travers la source pour la chauffer par effet Joule, ou de la placer dans un creuset qui est chauffé (voir figure 1.3). Dans ce cas, il faut veiller à travailler à des températures où le creuset ne contamine pas la source, et ne s'évapore pas lui-même.

En pratique, les dépôts de silice par évaporation libre ne sont pas réalisés directement à partir de dioxyde de silicium, car c'est un matériau difficile à évaporer. Par contre, il est possible d'utiliser une source de monoxyde de silicium et d'injecter dans l'enceinte de dépôt du gaz de dioxygène qui va réagir avec les espèces évaporées pendant leur vol ou directement avec le substrat. On parle alors d'évaporation réactive.

Cellule de Knudsen : Considérons une phase condensée dans une cellule maintenue à température constante et fermée. Si la phase condensée est portée à un point de sublimation ou d'évaporation, des atomes ou molécules sont évaporées ou sublimées. Les espèces gazeuses émises se thermalisent alors par collisions, et éventuellement se dissocient ou se combinent. Une partie d'entre elles se recondensent sur la surface de la phase condensée. Une fois que la pression, la température et la composition du gaz atteignent une valeur stationnaire, on dit qu'on a atteint l'équilibre thermodynamique. Dans cette situation, le nombre d'atomes de la phase condensée évaporés par unité de temps N_{evap} est égal au nombre d'atomes du gaz qui se condensent N_{cond}.

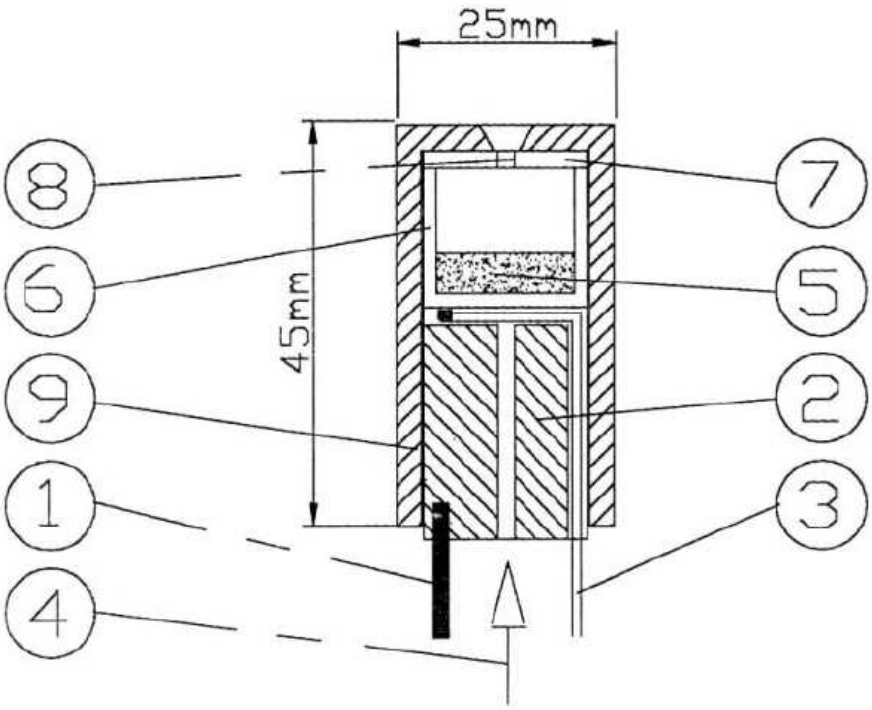


FIGURE 1.4. *Cellule d'effusion de Knudsen (figure extraite de [36]). 1 : éléments de chauffage en tungstène. 2 : Porte échantillon en tantale. 3 : Thermocouple. 4 : Cône pyrométrique. 5 : Échantillon. 6 : Creuset en alumine dense ou en graphite dense. 7 : Couvercle du creuset. 8 : Orifice d'effusion. 9 : Enveloppe en tantale.*

Si maintenant la cellule est percée d'un orifice, comme la cellule de la figure 1.4, cet équilibre thermodynamique ne peut plus être atteint. En effet, des atomes du gaz sortent de la cellule par l'orifice si bien qu'au bilan, si on note N_{eff} le nombre d'atomes qui effusent à travers l'orifice par unité de temps, on obtient $N_{evap} = N_{cond} + N_{eff}$: au bout d'un certain temps, la phase condensée se vaporise complètement. Si l'orifice est suffisament petit pour pouvoir considérer que le gaz dans l'enceinte est proche de l'équilibre thermodynamique, on parle de cellule de Knudsen [34, 35].

Les cellules de Knudsen sont très utilisées en épitaxie par jet moléculaire, en raison du contrôle fin de la phase vapeur émise, notamment de son flux lorsque la taille de l'orifice peut être pilotée. Elles ont aussi été utilisées pour produire des films d'oxyde de silicium [37].

Canon à électrons : En pratique, contrairement à l'évaporation libre ou à la cellule de Knudsen, le canon à électrons permet de vaporiser la plupart des matériaux sans contamination avec le creuset. Ce procédé est la méthode de référence pour déposer des films optiques à partir d'une source de silice [38, 39, 40, 41].

Un montage typique de bombardement au canon à électrons est illustré sur la figure 1.5. Un filament, de tungstène par exemple, est chauffé. Des électrons sont alors éjectés de sa surface : c'est l'émission thermoélectronique. Ces électrons sont accélérés par un champ électrique entre deux électrodes et enfin focalisés à travers un orifice à la sortie du canon à électrons. Le faisceau d'électrons obtenu est caractérisé par son étendue spatiale, son intensité et l'énergie cinétique des électrons. L'étendue

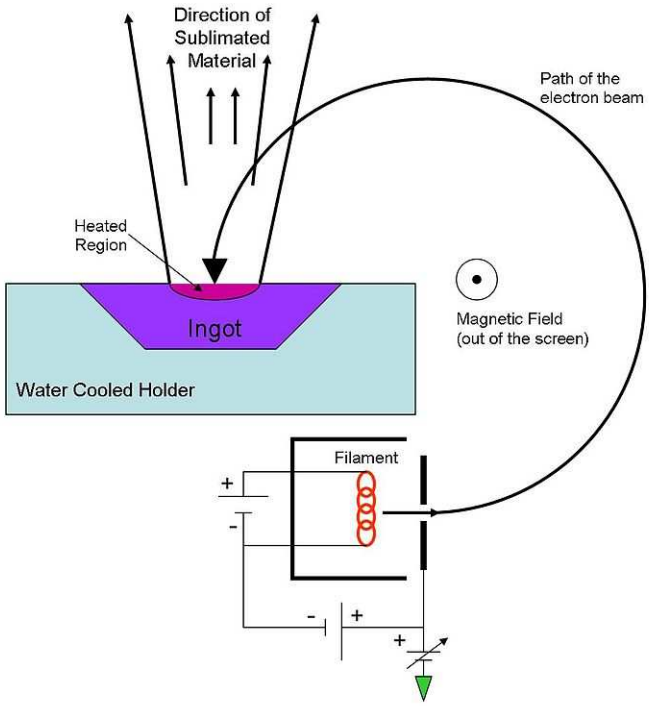


FIGURE 1.5. *Principe de l'évaporation par canon à électrons. Figure extraite de lnf-wiki.eecs.umich.edu/wiki/, le 5 juin 2015.*

dépend entre autres de la surface de l'orifice à la sortie du canon, qui vaut typiquement 1 mm^2. L'intensité dépend entre autres du métal chauffé et de sa température. Elle vaut typiquement $25 - 50$ mA. L'énergie cinétique des électrons est fixée par la différence de potentiel entre les électrodes qui les accélèrent. Elle est généralement voisine de $1 - 10$ keV.

Le faisceau du canon est ensuite dévié par un champ magnétique et dirigé vers la surface de la source. Le faisceau est piloté pour balayer la surface, sur une zone d'environ 1 cm^2 et à une vitesse de quelques milimètres par seconde.

Movchan explique [42] qu'une partie de l'énergie des électrons est transférée aux atomes à la surface de la source, provoquant une élévation de la température dans une région de l'ordre de $1 - 2$ µm d'épaisseur. Selon lui, les atomes de cette région sont alors évaporés comme dans le cas d'une évaporation libre. En fait, nous verrons au chapitre suivant que le processus de vaporisation par bombardement électronique est très différent de l'évaporation libre.

1.2.2. Pulvérisation par bombardement ionique

Une autre classe de méthodes largement utilisée pour le dépôt de films de silice est la pulvérisation par bombardement ionique : les atomes de la surface de la source sont pulvérisés sous l'effet de collisions avec des ions énergétiques, souvent des ions d'argon Ar^+, parce qu'ils ne réagissent pas avec les atomes de la source et sont relativement lourds.

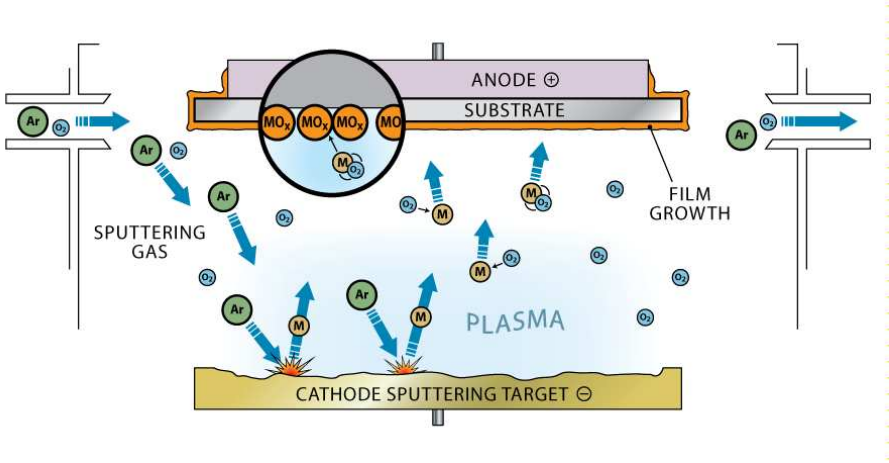


FIGURE 1.6. *Principe du dépôt par pulvérisation cathodique. Figure extraite de http://clearmetalsinc.com/technology/, le 5 juin 2015.*

Il existe deux techniques permettant de soumettre la source à un bombardement ionique : la pulvérisation cathodique et le canon à ions. Dans ce dernier cas, la configuration du dépôt est assez similaire de celle du canon à électrons, excepté que le faisceau d'ions en sortie du canon est directement dirigé sur la surface de la source.

Le cas de la pulvérisation cathodique est plus complexe. Un schéma d'un dispositif de dépôt utilisant cette méthode est représenté sur la figure 1.6. L'enceinte de dépôt est remplie d'argon, à une pression de l'ordre de 10 mbar, et éventuellement d'un gaz réactif, comme le dioxygène. La source se trouve sur une cathode et le substrat sur une anode, qui sont soumises à une tension, continue ou alternative, de valeur moyenne de l'ordre de 1 kV. Dans le cas d'une tension alternative, la fréquence est choisie dans la gamme entre 1 et 200 MHz (radiofréquences), dans laquelle les électrons (légers) répondent au champ électrique instantané et les ions (plus lourds) répondent au champ moyen. Sous l'effet du champ électromagnétique, des électrons libres sont générés (ils proviennent par exemple des couches électroniques des atomes d'argon), et sont entrainés vers l'anode. Sur leur chemin, ils peuvent interagir avec un atome d'argon et l'ioniser. L'ensemble de ces mécanismes conduit à la génération d'un plasma (un gaz partiellement ionisé) [43]. Sous l'effet de la valeur moyenne du champ électrique, les ions d'argon du plasma sont accélérés vers la cathode et bombardent le matériau source qui la recouvre. Typiquement, les ions sont accélérés pour que leur énergie à l'impact soit comprise entre 100 eV et 10 keV, selon le matériau à pulvériser [44].

Lorsqu'un ion d'argon énergétique frappe la surface du matériau source, il peut soit s'insérer dans le solide soit être renvoyé dans le plasma. Dans l'une ou l'autre de ces situations, il transfère de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement aux atomes à la surface du solide. Les mécanismes associés à ces transferts sont divers : il peut y avoir des collisions élastiques simples ou des cascades de collisions par exemple [45, 46, 47]. Ceux des atomes ou molécules dont l'énergie cinétique devient alors supérieure à l'énergie potentielle d'interaction qui les lie à la surface en sont éjectés [48].

Les molécules éjectées peuvent être neutres ou ionisées [49]. La distribution de leur énergie cinétique

d'éjection dépend du matériau pulvérisé, mais elle est en moyenne de l'ordre de $\simeq 10$ eV [49, 50]. De plus, l'écart type de la distribution est généralement assez grand, l'énergie pouvant par exemple atteindre 100 eV [51, 52, 48]. Avant d'arriver sur le substrat, les molécules doivent traverser le plasma, où, sous l'effet des collisions avec le gaz, elles sont ralenties. En outre, les collisions redistribuent la direction des vitesses à l'impact sur le substrat [53].

Notons qu'il existe d'autres techniques de dépôt par pulvérisation cathodique, notamment la pulvérisation magnétron. Cette méthode utilise des aimants pour contraindre les électrons libres du plasma à se déplacer selon des lignes fermées (confinement toroïdal par champ magnétique) au dessus de la cathode, ainsi, la probabilité de collision avec un atome d'argon est augmentée. Cela permet de travailler avec une pression d'argon plus faible et donc de réduire les collisions entre les atomes pulvérisés et l'argon.

1.3. Les films d'oxyde de silicium déposés par évaporation sous vide

Dans cette thèse, nous étudions les films de silice des traitements antireflet qui recouvrent les verres de lunette. La fabrication de ces films comporte plusieurs étapes. La première est leur croissance, par évaporation sous vide à partir de pastilles de SiO_2 ou par évaporation réactive de SiO. Comme cette croissance se produit dans des conditions très hors d'équilibre, il peut être utile, une fois le dépôt terminé, de laisser les films se stabiliser dans l'enceinte maintenue sous vide. Ensuite, l'enceinte est ouverte. Le film entre alors en contact avec l'air ambiant. Pour finir, il est mis en service, en tant que constituant du verre ophtalmique.

Au cours de chacune de ces étapes, le film adhère à un substrat, qui est beaucoup plus épais. Dans cette configuration, si des phénomènes mettent le film sous contrainte, il le restera (nous considérons ici le film et le substrat comme des solides élastiques, qui ne subissent pas de relaxations plastiques). Pour comprendre cela, supposons qu'à un instant donné, les feuillets du film sont en compression ou en tension (voir figure 1.7). S'il n'adhérait pas du tout au substrat, le film relaxerait ces contraintes en se déformant élastiquement jusqu'à atteindre son état naturel, c'est-à-dire son état libre de contrainte. Par contre, dans le cas où l'adhésion est parfaite, l'ensemble de la structure va se déformer pour minimiser son énergie potentielle : le film va chercher à diminuer son énergie en se déformant (par exemple en se dilatant s'il est en compression), et sa déformation va entraîner celle du substrat, dont l'énergie va au contraire augmenter (voir figure 1.7). Lorsque les taux d'accroissement de l'énergie dans le film et dans le substrat se compensent, la structure a atteint son minimum d'énergie. Bien sûr, comme le substrat est très volumineux par rapport au film, il ne va pas beaucoup se déformer et en général le film va rester contraint. Les contraintes résiduelles (tangentielles) dans le film peuvent être déterminées à partir de mesures de la déformation du substrat (voir annexe B).

Nous verrons que dès leur dépôt, les films d'oxyde de silicium (SiO_x) déposés par évaporation sous vide présentent des contraintes résiduelles (voir figure 1.7 : $(\sigma_{xx}, \sigma_{yy}) \neq 0$), dont l'amplitude peut atteindre quelques centaines de MPa [54]. Ces contraintes sont parfois compressives, parfois tensiles, selon les conditions de dépôt. De plus, les propriétés des films de silice continuent d'évoluer après

le dépôt, même à température ambiante, ce qui montre que la structure déposée est dans un état hors d'équilibre. Une conséquence directe est que les propriétés des films de SiO_x déposés par évaporation dépendent de l'histoire de leur fabrication : conditions de dépôt, temps d'attente après ouverture de l'enceinte,...

Les contraintes générées pendant l'étape de croissance sont appelées contraintes intrinsèques. Notre objectif est de comprendre quelle est leur origine. La question générale de l'origine des contraintes intrinsèques dans les films déposés en phase vapeur a été abordée dans de nombreux travaux [55]. Ce qui ressort de tout le travail effectué est que les contraintes intrinsèques sont générées par des mécanismes variés, qui dépendent fortement du matériau déposé ainsi que de la technique de dépôt employée. Concernant le cas des films d'oxyde de silice déposés par évaporation sous vide, peu de travaux existent. Nous allons donc essayer de les présenter tous, en nous concentrant sur ceux pour lesquels nous jugeons que les conditions de dépôt sont le mieux identifiées et contrôlées.

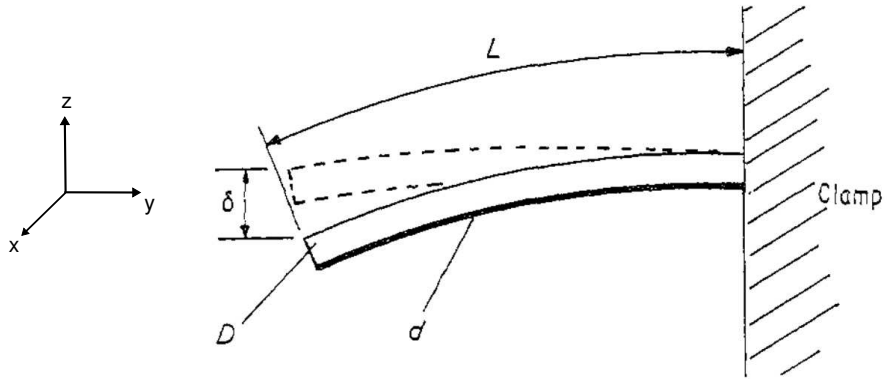


FIGURE 1.7. *Déformation d'un substrat encastré à une de ses extrémités. Le film se trouve sur la partie basse du substrat, il est en tension (les contraintes tangentielles σ_{xx} et σ_{yy} sont positives). Figure extraite de [54].*

1.3.1. Évaporation de monoxyde de silicium

Travaux de Hass

Une des premières études des films d'oxyde de silicium déposés par évaporation sous vide date de 1950 [56]. L'auteur dépose des films sur des plaques de verre par évaporation à surface libre de SiO. L'évaporation est réalisée dans une cloche à vide en verre. La pression du gaz résiduel pendant le dépôt se situe autour de 2.10^{-5} mbar. Le matériau source est chauffé dans un creuset à effet Joule.

Plusieurs propriétés des films sont mesurées après le dépôt, probablement hors de l'enceinte. On reporte sur la figure 1.8(gauche) la vitesse de croissance et la densité des films en fonction de la température du creuset. La vitesse de croissance augmente très rapidement avec la température du creuset puisqu'elle passe de 0.5 $nm \cdot s^{-1}$ autour de 1200 °C à 3 $nm \cdot s^{-1}$ autour de 1350 °C. La densité des films suit la même tendance. Elle passe d'environ 1.98 $g \cdot cm^{-3}$ pour 1100 °C, à 2.46 $g \cdot cm^{-3}$ pour 1350 °C.

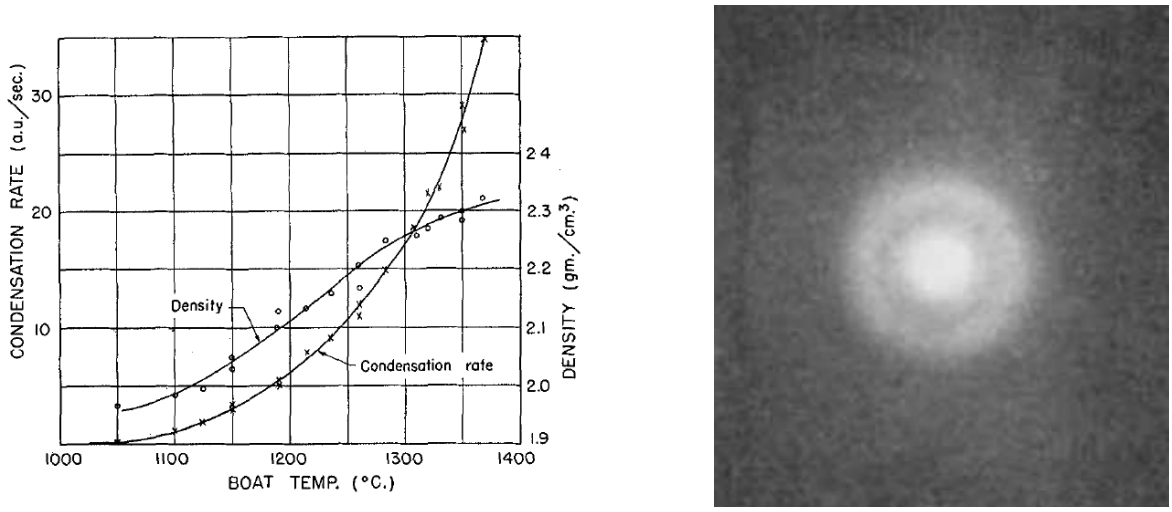


FIGURE 1.8. *Résultats obtenus par Hass [56].* ***Gauche :*** *Densité et vitesse de croissance en fonction de la température du creuset.* ***Droite :*** *Figure de diffraction obtenue par diffraction des électrons dans un film déposé en chauffant le creuset à* 1250 °C.

L'évolution de la densité est très surprenante, surtout au-dessus de 1225 °C, où les films sont plus denses que le matériau source ($\rho_{SiO} = 2.13\ g \cdot cm^{-3}$).

Pour comprendre cette évolution, Hass réalise des mesures de diffraction d'électrons. Le résultat de ces mesures est un spectre de diffraction qui est directement relié au facteur de structure des films. Un de ces spectres est reproduit sur la figure 1.8(droite) ; le halo diffus noir à symétrie de révolution qu'on observe juste après la tâche blanche centrale indique que la structure du film est amorphe.

Selon Hass, lorsque la température du creuset est basse, les figures de diffraction sont très proches, du point de vue de la position du pic du halo noir, de celle du monoxyde de silicium amorphe en volume, puis, à mesure que la température du creuset augmente, elles se rapprochent de celle du silicium. Selon l'auteur, cette observation indiquerait que la composition chimique des films évolue de SiO vers Si à mesure que la température augmente. Or la densité de Si ($\rho_{Si} = 2.33\ g \cdot cm^{-3}$ [57]) est plus grande que celle de SiO ($\rho_{SiO} = 2.13\ g \cdot cm^{-3}$), ce qui expliquerait l'augmentation de la densité avec la température.

Travaux de Novice et Priest *et. al.*

À la suite des travaux de Hass, plusieurs études ont été réalisées pour mieux comprendre les propriétés des films d'oxyde de silicium [58], notamment l'influence des paramètres de dépôt sur l'intensité des contraintes résiduelles [59, 60, 33, 61, 62, 63, 37]. Notons qu'un des problèmes de l'expérience de Hass est que l'évaporation en creuset ouvert ne permet pas de faire varier indépendamment la vitesse de croissance et la température de la source. C'est pourquoi les études qui ont visé à comprendre le rôle de ces deux paramètres, notamment celle de Novice [37], utilisent des cellules d'évaporation de Knudsen, avec un orifice d'effusion de taille variable.

Comme le montre Novice [37], des résultats parfois contradictoires sont obtenus dans les différents travaux sur les films d'oxyde de silicium. On peut néanmoins voir ressortir quelques observations et interprétations :

— La contrainte dans le film évolue depuis le tout début du dépôt jusqu'à plusieurs heures après sa mise à l'air [33, 61, 62, 37]. En effet, dès la phase de croissance le film se met en compression ou en tension [33, 62, 37]. Ensuite, s'il est maintenu dans l'enceinte sous vide à température ambiante, la contrainte peut rester stable ou évoluer pendant plusieurs heures selon les conditions dans lesquelles il a été déposé [33]. Enfin, lorsque le film est mis à l'air, les contraintes varient de manière abrupte, avec un saut en compression qui peut atteindre quelques centaines de MPa [61, 37]. D'après Novice, ce saut de contrainte est dû à la pénétration d'eau lors de leur mise à l'air [61, 37].
— L'angle d'incidence sur le substrat du flux de particules issues de la source affecte beaucoup l'intensité et même le signe des contraintes résiduelles dans le film [63, 37].
— Les films sont très sensibles à la pression et à la composition chimique du gaz résiduel dans l'enceinte. Dans les expériences de Priest *et. al.* [33], les contraintes générées pendant le dépôt avec des sources chauffées autour de 1180 °C sont tensiles pour des pressions partielles de vapeur d'eau P_{H_2O} ou d'oxygène P_{O_2} de l'ordre de 10^{-7} mbar. Par contre, ces contraintes deviennent compressives pour $P_{H_2O} > 1.5 \cdot 10^{-6}$ mbar ou $P_{O_2} > 6.5 \cdot 10^{-5}$ mbar. Les résultats de Novice [37] vont dans le même sens puisqu'il mesure, autour de la même température que Priest *et. al.* , des contraintes pendant le dépôt compressives à pression de gaz résiduel égale à $6.5 \cdot 10^{-5}$ mbar et tensiles à $6.5 \cdot 10^{-6}$ mbar.
— Les propriétés optiques des films déposés, comme l'indice de réfraction, sont aussi affectées par la présence de gaz résiduel. En les comparant à celles du monoxyde de silicium et de la silice en volume, Priest *et. al.* et Novice [33, 37] affirment que la composition chimique des films est proche de celle de SiO à faible pression de gaz et se rapproche de celle de la silice à mesure que la pression augmente. Sur la base de ces observations, Novice [37] postule que l'oxydation du film est à l'origine des contraintes compressives générées pendant la croissance. D'après lui, l'oxydation des films par l'oxygène du gaz résiduel augmente leur densité (il suppose que leur volume est fixé par le substrat), ce qui les met en compression.
— D'après Priest *et. al.* et Novice [33, 37], lorsque les dépôts sont réalisés sous des pressions inférieures à $6.5 \cdot 10^{-6}$ mbar alors, en incidence normale, la température de la source est le seul paramètre qui contrôle l'intensité des contraintes formées pendant le dépôt. Par contre, Priest *et. al.* et Novice n'obtiennent pas les mêmes valeurs puisque la contrainte mesurée par Novice [37] est toujours tensile alors qu'elle est compressive lorsque la température de la source dépasse 1600 °C dans [33].

Travaux de Hill et Hoffman

Plus tard, une nouvelle étude fut réalisée par Hill et Hoffman pour aller plus loin dans la description de la relation entre les propriétés des films et les conditions de leur dépôt [54]. Dans cette étude, des

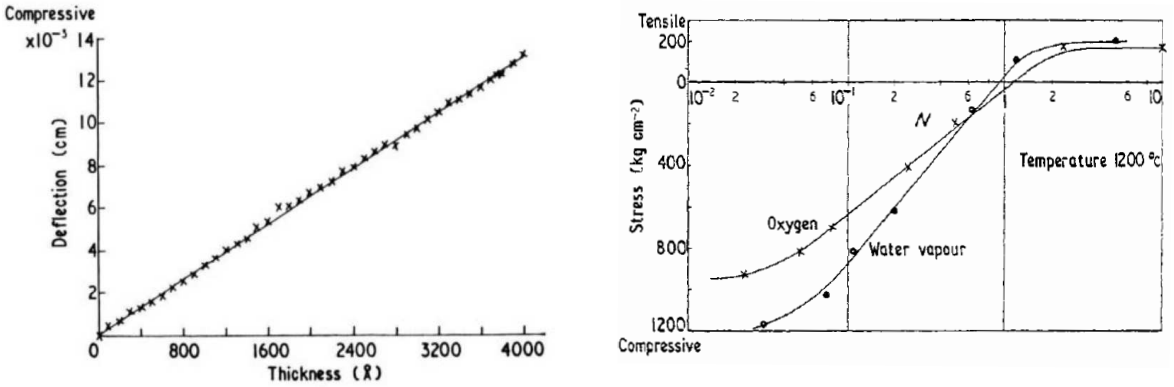


FIGURE 1.9. *Contraintes intrinsèques mesurées par Hill et Hoffman [54], dans des films préparés par évaporation de* SiO *(*1 kg·cm^{-2} = 0.098 MPa*)* ***Gauche :*** *Déflection du substrat en fonction de l'épaisseur du film déposé.* ***Droite :*** *Contraintes intrinsèques dans les films en fonction du paramètre N, égal au flux de molécules de* SiO *impactant la surface de croissance divisé par le flux de molécules de gaz (de* H_2O *ou* O_2*) correspondant.*

pastilles de monoxyde de silicium sont évaporées. Elles sont placées dans une cellule percée d'un orifice de diamètre variable, mais comme on ne connaît pas le diamètre de l'orifice on ne peut pas déterminer à quel point la vapeur émise est proche de l'équilibre (c'est-à-dire s'il s'agit ou non d'une cellule de Knudsen). Les dépôts se font sur des substrats en verre, sous incidence normale. L'enceinte est mise sous vide jusqu'à une pression avant dépôt de $1.3 \cdot 10^{-7}$ mbar. Hill et Hoffman recommandent de chauffer l'enceinte avec le matériau source disposé à l'intérieur avant de commencer le dépôt. Cela permet selon eux d'éviter l'émission d'eau (provenant des parois de l'enceinte ou du matériau source) dans la chambre pendant le dépôt. Ils chauffent donc l'enceinte pendant 2 h à 900 °C avant le dépôt.

Pour évaluer l'effet du gaz résiduel, les auteurs représentent les mesures de contrainte en fonction d'un paramètre N, égal au rapport du flux (au niveau de la surface de croissance) de molécules de SiO issues de la source sur le flux de molécules de H_2O ou de O_2 issues du gaz résiduel. Ce paramètre est proportionnel à la vitesse de croissance divisée par la pression du gaz résiduel [63, 64, 65].

Les contraintes sont mesurées pendant le dépôt et à la mise à l'air des films, grâce au suivi de la déflection δ du substrat (voir figure 1.7 et annexe B). On reporte les résultats pour la contrainte pendant le dépôt sur la figure 1.9.

— À conditions d'évaporation fixées, la contrainte intrinsèque est indépendante de l'épaisseur du film. De plus, sa valeur est fixée dès les tout premiers instants du dépôt [fig. 1.9(gauche)].
— Sans gaz résiduel, les films sont en tension. La présence de gaz résiduel les met en compression, jusqu'à une valeur où la contrainte semble saturer [fig. 1.9(droite)]. L'effet de l'eau est plus fort que celui de l'oxygène.
— Les données présentées ici sont obtenues pour une évaporation à 1200 °C, mais Hill et Hoffman reportent également des données à 1300 °C, 1400 °C et 1500 °C. Contrairement aux résultats de Priest *et. al.* et Novice [63, 37], ceux de Hill et Hoffman sont indépendants de la température de la source. D'après ces derniers, cela s'explique par un mauvais contrôle de la vitesse de croissance dans les précédentes études. Hill et Hoffman n'indiquent pas la vitesse

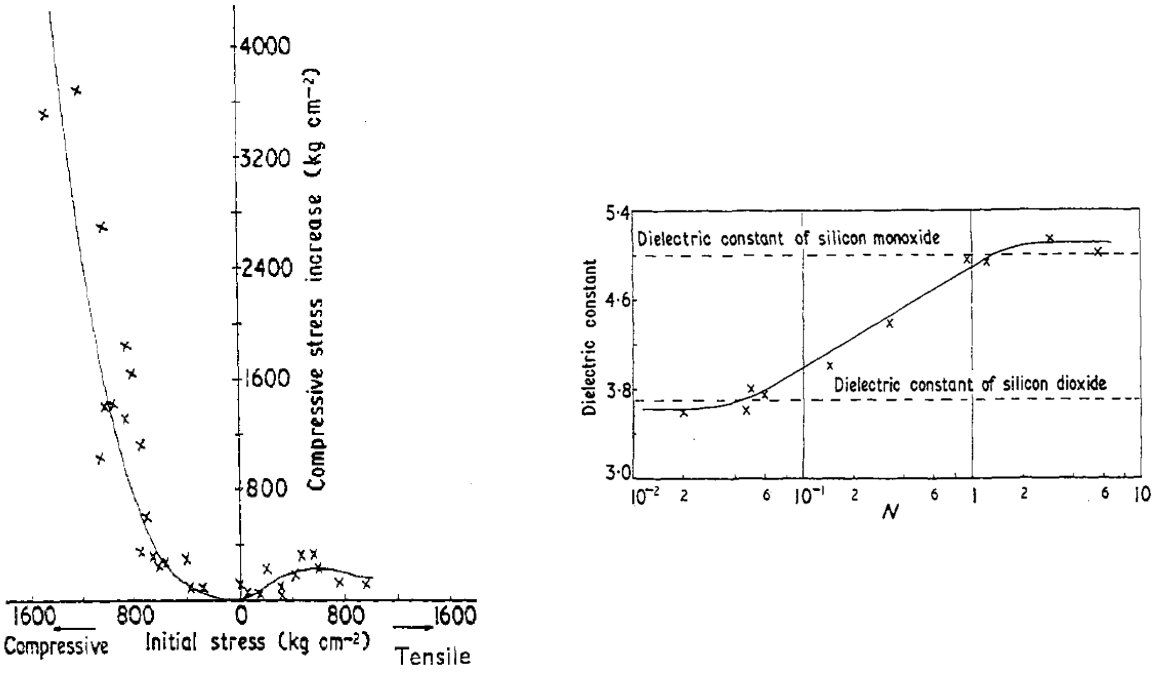


FIGURE 1.10. *Saut de contraintes lors de la mise à l'air et constantes diélectriques des films déposés par Hill et Hoffman [54]. **Gauche :** Saut de contrainte lors de la mise à l'air des films, en fonction de leur état leur contrainte pendant le dépôt. **Droite :** Constante diélectrique des films en fonction du paramètre N de l'oxygène (voir texte pour sa définition).*

de croissance qu'ils utilisent, mais il semble que ce soit 0.5 $\mathrm{nm \cdot s^{-1}}$ puisque cette vitesse est la plus grande qu'ils puissent obtenir lorsque la source est chauffée à la température la plus basse (1200 °C).

— Hill et Hoffman notent que pour des températures supérieures à 1400 °C, des indices indiquent que le monoxyde de silicium se dissocie. De telles températures devraient donc être évitées.

— Pendant le dépôt, il est possible que la température du film augmente si elle n'est pas contrôlée, par exemple à cause du rayonnement des surfaces chauffées. Ainsi, Priest *et. al.* [63] observent que la température d'un substrat initialement à température ambiante peut s'élever de 30 °C pendant le dépôt. Cette élévation pourrait avoir un effet sur les contraintes intrinsèques. Les expériences discutées ici sont réalisées avec des substrats non chauffés, mais Hill et Hoffman les ont reproduites avec des substrats chauffés à 150 °C et affirment ne pas observer de différence.

Pour essayer de comprendre l'origine des contraintes intrinsèques, Hill et Hoffman réalisent des expériences complémentaires. Ils mesurent la constante diélectrique des films, et aussi les sauts de contrainte lors de leur mise à l'air. On reporte leurs résultats sur la figure 1.10. La constante diélectrique est représentée sur la figure de droite. On voit que lorsque N est grand, c'est-à-dire que l'effet du gaz résiduel est négligeable, les films ont une constante diélectrique proche de celle du monoxyde de silicium, qui est le matériau évaporé. Au contraire, à mesure que N diminue, c'est-à-dire que le

flux de molécules de gaz résiduel sur la surface du film augmente, la constante diélectrique du film diminue vers la valeur de celle de la silice. Les auteurs ne donnent pas d'explication pour les contraintes tensiles, par contre ils affirment que l'évolution de la constante diélectrique est due à l'oxydation du film de SiO et que cette oxydation est à l'origine de sa mise en compression. D'après Hill et Hoffman, l'oxydation des films est également la cause des sauts de contrainte vers un état souvent plus comprimé lors de la remise à l'air (voir figure 1.10(gauche)). L'explication du mécanisme par lequel l'oxydation générerait de la compression n'est cependant pas clairement décrit.

Pour finir, Hill et Hoffman [54] ont également réalisé des mesures de contrainte en injectant lentement du gaz dans l'enceinte après le dépôt. Ils notent que l'eau et l'oxygène mettent les films en compression, mais que l'azote, l'hydrogène et l'argon ont des effets négligeables.

Autres travaux

Plusieurs autres travaux se sont intéressés aux propriétés des films déposés par évaporation sous vide de monoxyde de silicium. Une des questions importantes est de comprendre quelle est la structure chimique des films déposés. Un outil largement utilisé pour accéder à cette information est la spectroscopie infrarouge [1], qui permet de sonder les modes de vibration des molécules. En effet, les photons absorbés sont ceux dont l'énergie correspond aux transitions énergétiques associées aux modes de vibration.

Pliskin [66] l'utilise pour étudier la composition chimique de films déposés en évaporant sous vide du monoxyde de silicium. Il observe que dans des conditions où l'oxydation des films peut être négligée, les spectres d'absorption ne comportent que la bande qui caractérise les vibrations des molécules de SiO. Ils en déduisent que de tels films sont constitués principalement d'une phase homogène de SiO. Par contre, lorsque l'oxydation est favorisée, ce qui est réalisé en diminuant la vitesse de croissance ou en augmentant la pression partielle d'oxygène, les spectres contiennent les signatures des vibrations des molécules de SiO, de SiO_2, et de Si_2O_3. Selon Pliskin, ces signatures ont pour origine des hétérogénéités de composition chimique, avec notamment la présence dans le film de "pseudo phases" de SiO, SiO_2, et Si_2O_3. Les travaux de Anastasio et Cachar *et. al.* [64, 67] vont dans le même sens : dans des conditions de dépôt favorisant l'oxydation, les films sont plus riches en oxygène que ne l'est le monoxyde de silicium, et sont multiphasiques, avec notamment des phases de Si_2O_3 et de SiO_2. Notons que la question de la structure du monoxyde de silicium en volume est elle-même le sujet de recherches toujours actives : des travaux affirment par exemple que ce matériau a une structure hétérogène, composée de deux phases (SiO_2 et Si amorphes) [68].

Toutes les propriétés que nous venons de détailler concernent des films déposés par évaporation à surface libre ou en cellule d'évaporation. Les études de dépôts par vaporisation par canon à électrons de monoxyde de silicium sont plus rares [67, 69, 70]. Ces études ont montré que la composition chimique d'un film n'est pas du tout la même selon qu'il a été déposé par canon à électrons ou par

1. La longueur d'onde λ des photons dans le domaine infrarouge est de l'ordre de 10 µm. Le nombre d'onde $\sigma = 1/\lambda$ est donc de l'ordre de 1000 cm^{-1}, la fréquence $\nu = c/\lambda$ est $\simeq 3.10^{13}$ Hz et l'énergie $\simeq 0.1$ eV.

évaporation en creuset à effet Joule. Plus précisément, la composition chimique des films déposés par canon à électrons reste proche de celle du SiO, même dans des conditions de forte oxydation [67, 69, 70]. Dans [67], Cachard *et. al.* suggèrent que l'origine des différences entre ces deux méthodes d'évaporation est la température à laquelle est chauffée la source. Selon eux, avec un canon à électrons un plus petit volume est chauffé qu'avec un creuset à effet Joule. En conséquence, pour obtenir le même taux d'évaporation avec les deux méthodes, il faut que le matériau source soit porté à plus haute température avec le canon à électrons. Pour achever leur explication, Cachard *et. al.* affirment que lorsque la température de la source est élevée, le dépôt est peu sensible à la présence de gaz résiduel dans l'enceinte.

1.3.2. Vaporisation de dioxyde de silicium

Contrairement au monoxyde de silicium, la silice est difficile à évaporer [56, 71]. Les quelques dépôts par évaporation thermique de SiO_2, sous vide poussé, n'ont pas permis d'obtenir des films de silice, mais plutôt de monoxyde de silicium [72, 66]. Par contre, la vaporisation par canon à électrons de silice permet d'obtenir films de silice [72, 66] et est la méthode la plus utilisée dans l'industrie des verres optiques [71].

Pourtant, relativement peu de travaux ont étudié ces films produits par vaporisation par canon à électrons de silice [40, 73, 74, 75], et encore moins leurs contraintes résiduelles [76, 77, 39, 38, 78, 79, 41, 80]. Les études les plus complètes sont celles de Leplan *et. al.* [77, 39, 38, 78] et Scherer *et. al.* [41]. Comme les conditions de dépôt ne sont pas exactement les mêmes dans ces deux études, il est difficile de les présenter en parralèle. On va donc les présenter successivement.

Travaux de Leplan *et. al.*

Dans [39, 38], Leplan *et. al.* déposent des films par vaporisation par canon à électrons de silice. Ils cherchent à comprendre l'origine des contraintes résiduelles dans les films obtenus, et explorent pour cela des conditions de dépôt très variées.

Les résultats reportés ont été obtenus avec une enceinte Balzers BAK 760 [39], munie de deux canons à électrons de type ESQ 212 (voir figure 1.11). Aucun détail n'est donné sur ce type de canon (densité de courant ou tension d'accélération). Les substrats sont positionnés sur un carousel (calotte hémisphérique), animé d'un mouvement de rotation pendant le dépôt. La description des conditions de pression n'est pas claire ; d'après [38], la pression avant dépôt est égale à $2 \cdot 10^{-7}$ mbar alors que d'après la figure 32 de [39], reproduite ici sur la figure 1.12(gauche), on peut penser que la pression avant dépôt est autour de 10^{-5} mbar. Les films sont déposés sur des substrats cristallins de silicium ou de germanium, de température entre 20 °C (substrats non chauffés) et 285 °C. La vitesse de croissance des films est fixée à 0.5 ou 1.0 $nm \cdot s^{-1}$ (les auteurs n'indiquent pas à laquelle des deux vitesses les données qu'ils reportent sont obtenues). Leur épaisseur finale varie entre 120 nm et 700 nm.

Toutes les mesures de Leplan *et. al.* sont effectuées *ex situ*, c'est-à-dire hors de l'enceinte de dépôt ;

soit sous atmosphère ambiante, soit dans une autre enceinte mise sous vide (dans les deux cas, les films ont été mis à l'air avant la mesure). Dans la suite, nous essaierons toujours de préciser si les mesures reportées sont effectuées à l'air (sous atmosphère ambiante) ou sous vide. Si rien n'est précisé, c'est qu'elles sont effectuées à l'air.

Commençons par la composition chimique des films. Leplan *et. al.* la mesurent sous vide par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (SRR), mais ils ne précisent pas quand leurs mesures sont réalisées. Dans [38], ils affirment que le rapport $S_{O/Si}$ du nombre d'atomes d'oxygène sur le nombre d'atomes de silicium est indépendant de la température du substrat et de la pression d'oxygène dans l'enceinte et est égal à 2. Au contraire, dans [39] Leplan observe que $S_{O/Si}$ fluctue entre 2.12 et 1.95 pour des pressions pendant dépôt entre 2.10^{-5} mbar et 3.10^{-4} mbar.

En complétant la mesure de SRR par celle de l'épaisseur du film, Leplan *et. al.* en évaluent la densité. Leurs résultats sont représentés sur la figure 1.12(gauche). On voit clairement que la densité dépend à la fois de la pression d'oxygène P_{O_2} dans l'enceinte et de la température du substrat T_s pendant le dépôt. Plus la pression d'oxygène est élevée, moins le film est dense. Ainsi, entre 2.10^{-5} mbar et 3.10^{-4} mbar, la densité du film passe de 1.95 $g \cdot cm^{-3}$ à 1.5 $g \cdot cm^{-3}$ sur un substrat non chauffé. Lorsque le substrat est chauffé, la densité du film diminue : elle décroît de près de 0.2 $g \cdot cm^{-3}$ lorsque T_s passe de 20 °C à 250 °C.

Les contraintes résiduelles mesurées à l'air suivent également des tendances claires [voir figure 1.12(droite)] : les films qui peuvent être en tension ou en compression suivant les conditions du dépôt, sont d'autant plus en compression que la température du substrat est élevée ou que la pression d'oxygène est faible. Notons que selon les auteurs, ces données ne dépendent ni de l'épaisseur du film ni de l'angle d'incidence du flux de vapeur avec la normale au substrat pendant le dépôt (pour des angles entre 0° et 60°).

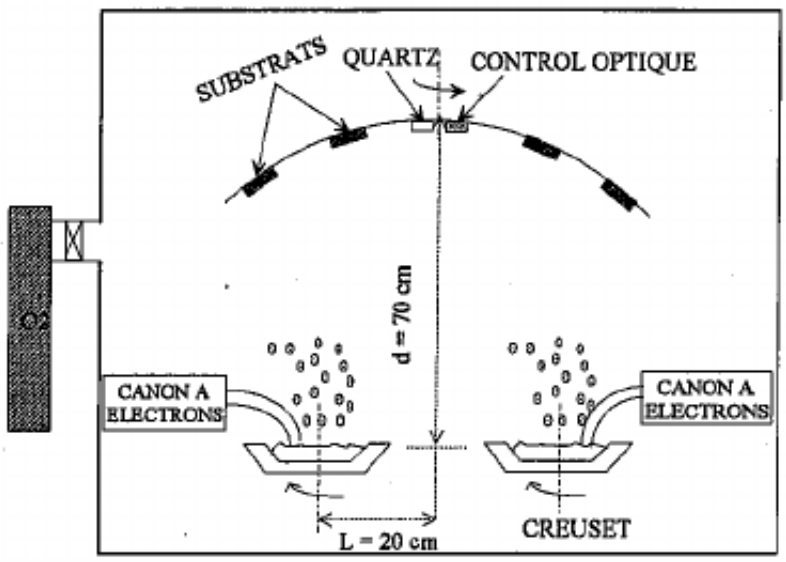


FIGURE 1.11. *Enceinte Balzers BAK 760 utilisée dans [39, 38].*

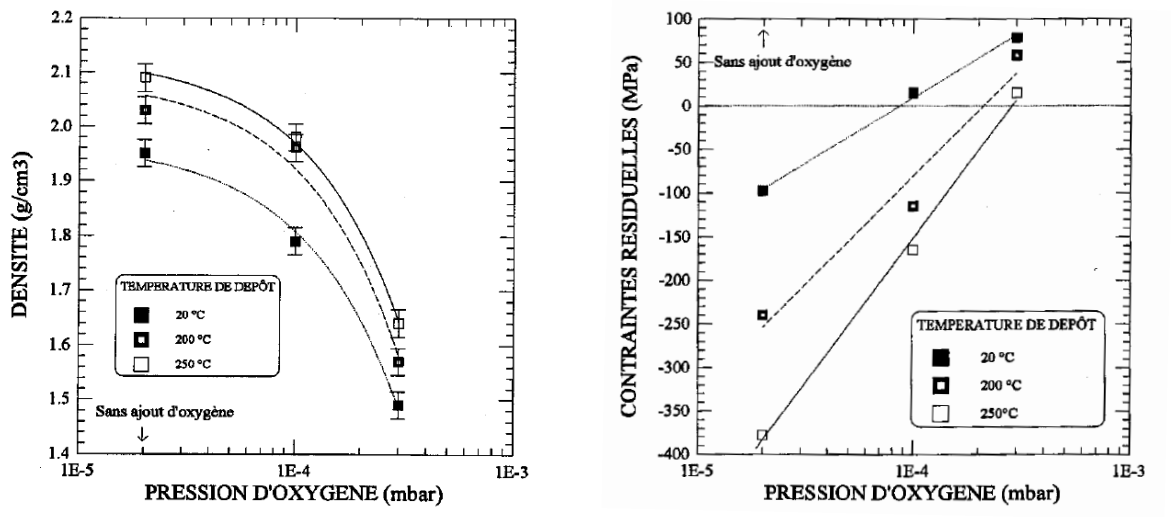


FIGURE 1.12. *Densité et contraintes résiduelles des films de silice déposés par canon à électron dans [39]. **Gauche :** Densité des films après mise à l'air (on ne sait pas après combien de minutes ou de jours de vieillissement à l'air). **Droite :** Contraintes résiduelles des films déposés sur un substrat en silicium, sous atmosphère ambiante, après 40 jours de vieillissement à l'air.*

Pour comprendre l'évolution des contraintes avec la température du substrat et la pression d'oxygène, Leplan *et. al.* commencent par identifier plusieurs contributions à la contrainte résiduelle totale σ_{res}, mesurée sous atmosphère ambiante [81] : les contraintes intrinsèques σ_{int} générées durant le processus de déposition ; les contraintes thermiques σ_{the} induites par le refroidissement du système substrat/film depuis la température de dépôt jusqu'à la température ambiante ; les contraintes extrinsèques σ_{ext} qui apparaissent lorsque le film est mis en contact avec l'air. Ils écrivent, en suivant la démarche de Kinosita [81] :

$$\sigma_{res} = \sigma_{int} + \sigma_{the} + \sigma_{ext} \tag{1.6}$$

Les contraintes thermiques sont supposées entièrement causées par la différence entre les coefficients thermiques du film et du substrat. Elle s'expriment comme [81, 82] :

$$\sigma_{the} = \frac{E_f}{1-\nu_f}\int_{T_1}^{T_2}(\alpha_s - \alpha_f)\,\mathrm{d}T = \frac{E_f}{1-\nu_f}(\alpha_s - \alpha_f)(T_1 - T_2) \tag{1.7}$$

où E_f et ν_f sont les modules d'Young et le coefficient de Poisson du film, α_f et α_s les coefficients de dilatation thermique du film et du substrat, et T_1 et T_2 les températures initiale et finale du système. Leplan *et. al.* n'ont pas de moyen direct de vérifier que leurs données obéissent bien à cette relation, ce qui demanderait de mesurer la variation de contrainte lors de cycles de chauffage et refroidissement dans l'enceinte de dépôt sous vide. Ils procèdent cependant à une vérification partielle en effectuant ces cycles sous vide, mais hors de l'enceinte de dépôt [39, 77].

Pour tester l'effet de substrat, les auteurs ont effectué des dépôts sur deux substrats différents, l'un de silicium, l'autre de germanium [voir figure 1.13(gauche)]. À conditions identiques, ils mesurent une différence de contrainte de 53 ± 7 MPa [voir figure 1.13(gauche), courbes (b) et (c)], ce qui est compatible avec la différence des contraintes thermiques pour ces deux substrats. En effet, en utilisant

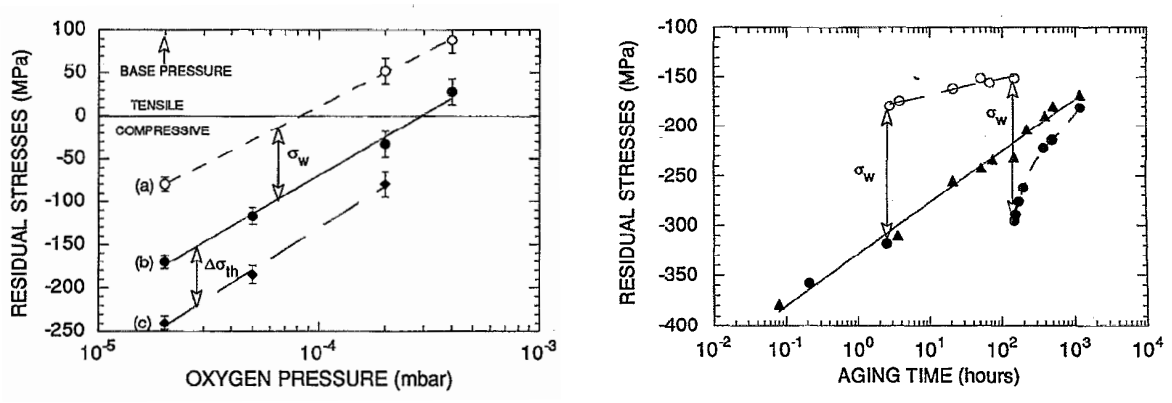


FIGURE 1.13. *Contraintes résiduelles de films déposés par canon à électron dans [38]. **Gauche :** Contraintes résiduelles en fonction de la pression d'oxygène, pour des films déposés sur des substrats de* Si *(a,b) ou de* Ge *(c) à* 200 °C. *Les mesures sont réalisées à l'air (b,c) ou sous vide (a), 20 jours après le dépôt. **Droite :** Contraintes résiduelles en fonction du temps après remise à l'air, pour deux films déposés sur le substrat en silicium à* 200 °C, *sous une pression d'oxygène de* 10^{-4} mbar. *Le premier échantillon est maintenu à l'air pendant toute la mesure (triangles pleins), tandis que le deuxième échantillon est d'abord à l'air (cerles noirs pleins) puis mis sou s vide, à* $5 \cdot 10^{-5}$ mbar *(cercles noirs ouverts), puis remis à l'air (cercles noirs pleins).*

l'équation 1.7, avec les valeurs de modules d'Young et de coefficient de Poisson de la silice pour le film, on obtient : $\Delta_{\mathrm{Si-Ge}}\sigma = \frac{E_{\mathrm{SiO_2}}}{1-\nu_{\mathrm{SiO_2}}}(\alpha_{Si} - \alpha_{Ge})\Delta T = 54$ MPa. Ils en déduisent que la somme $\sigma_{int} + \sigma_{ext}$ est indépendante du substrat, autrement dit que c'est une propriété du film déposé.

Leplan *et. al.* ne réalisent pas de mesures *in situ* ; ils ne peuvent donc pas accéder directement au saut de contrainte attendu à la remise à l'air : ce saut de contrainte a été étudié par Hirsch [83], qui l'a relié à l'adsorption de molécules d'eau dans les pores des films. Selon leur orientation, les molécules d'eau adsorbées sur la surface des pores se repousseraient ou s'attireraient, mettant le film en compression ou en tension, respectivement. Comme ils n'ont pas accès au saut de mise à l'air, Leplan *et. al.* vont étudier le saut de contrainte lors de la remise sous vide. Ce type de mesure est illustré sur la figure 1.13(droite), où est représentée l'évolution des contraintes en fonction du temps pour deux systèmes déposés dans les mêmes conditions. Un des systèmes est maintenu à l'air pendant toute la mesure tandis que l'autre est d'abord maintenu à l'air, puis remis sous vide, puis remis à l'air. Pour l'échantillon remis sous vide, on observe un saut de contrainte (tensile) lors la remise sous vide, et un saut de contrainte, de même amplitude mais de signe opposé, lors de la remise à l'air. Parallèlement aux mesures de ces sauts de remise sous vide, Leplan *et. al.* utilisent des mesures de spectroscopie infrarouge pour évaluer la présence d'eau dans les films. Ils constatent que lorsqu'un film est remis à l'air, la bande d'absorption caractéristique des molécules d'eau augmente nettement par rapport à celle mesurée sous vide [39]. Cette première mesure valide la présence d'eau adsorbée dans les films. Ensuite, au lieu de remettre le film à l'air, ils étudient les sauts de contraintes lors de cycles : mise sous vide puis mise sous atmosphère contrôlée (air, acétone, propanol, diazote, eau) [39]. Ces mesures leur permettent de retrouver (en supposant que le nombre de molécules adsorbées par unité de surface est le même quelque soit le gaz résiduel) la tendance proposée par Hirsch, selon lequel la contrainte d'adsorption est proportionnelle au carré du moment dipolaire des molécules adsorbées.

Sur la figure 1.13(droite), on voit que la contrainte résiduelle de l'échantillon maintenu à l'air évolue pendant plusieurs jours, en augmentant logarithmiquement avec le temps. Pour les films maintenus à l'air, Leplan *et. al.* observent qu'au cours du temps la bande d'absorption infrarouge correspondant à la vibration de la liaison silanol Si−OH devient de plus en plus intense et que comme pour la contrainte, son intensité croît logarithmiquement avec le temps [39, 78]. Ils attribuent cette évolution à l'activation de réactions d'hydrolyse, entre les molécules d'eau adsorbées et le film de SiO_2. Par contre, aucune explication claire n'est donnée pour expliquer pourquoi cette réaction contribuerait à mettre les films en tension. Notons que ce type de réaction est connu pour faciliter la propagation de fractures dans la silice [84, 85, 86, 87].

À partir des opérations décrites jusqu'ici, Leplan *et. al.* accèdent aux mesures de contrainte intrinsèque en utilisant :

$$\sigma_{int} = \sigma_{res} - \sigma_{the} - \sigma_{ext} \tag{1.8}$$

Leurs mesures sont reportés en fonction de la densité des films sur la figure 1.14. Les contraintes intrinsèques sont toujours compressives, même à des densités assez faibles, où l'on pourrait s'attendre à ce que la présence de pores mette le film en tension. Pour expliquer ces contraintes, Leplan *et. al.* s'appuient sur une analyse de la composition du gaz en équilibre avec de la silice chauffée entre 1600 K et 2500 K. Grâce à une étude de thermodynamique, ils déduisent que la réaction suivante se produit au niveau de la source :

$$SiO_{2(s)} \rightleftharpoons SiO_{(g)} + 0.42\ O_{2(g)} + O_{1(g)} \tag{1.9}$$

Ainsi, selon eux, les molécules à l'arrivée sur la surface en train de croître sont principalement des molécules de SiO et de O_2, qui se condensent selon :

$$SiO_{(g)} + \frac{1}{2}\ O_{2(g)} \rightleftharpoons SiO_{2(s)} \tag{1.10}$$

Cette réaction, qu'ils qualifient "d'oxydation", des O_2 évaporées avec les molécules de SiO sur la surface du film conduirait à une augmentation du volume molaire local et serait ainsi responsable de la mise en compression du film. Les auteurs n'ont pas d'explication claire pour relier l'évolution de la contrainte intrinsèque avec la densité (voir figure 1.14). Par ailleurs, on rappelle que dans ces expériences, la densité des films diminue lorsque la pression d'oxygène dans l'enceinte augmente, donc les contraintes deviennent de moins en moins compressives à mesure que la pression d'oxygène augmente. Il y a donc déjà une contradiction dans le fait d'invoquer une réaction d'oxydation pour expliquer une contrainte compressive alors qu'en même temps, dans des conditions qui favorisent ce type de réaction, la contrainte est moins en compression. En fait, Leplan *et. al.* distinguent, sans le dire, les molécules de O_2 évaporées de celles issues du gaz résiduel. Comme ils obtiennent les mêmes résultats avec du gaz neutre d'argon que du O_2, ils supposent que le gaz résiduel n'intervient qu'en ralentissant les particules évaporées. À partir de là, ils expliquent l'évolution de la densité avec la pression de gaz résiduel en s'appuyant sur les résultats de Mueller [88], qui a produit numériquement (dépôts de particules de Lennard-Jones en 2D) des films poreux partiellement cristallins, et montré que la densité de ces films diminuait à mesure que l'énergie des atomes incidents diminuait. Selon

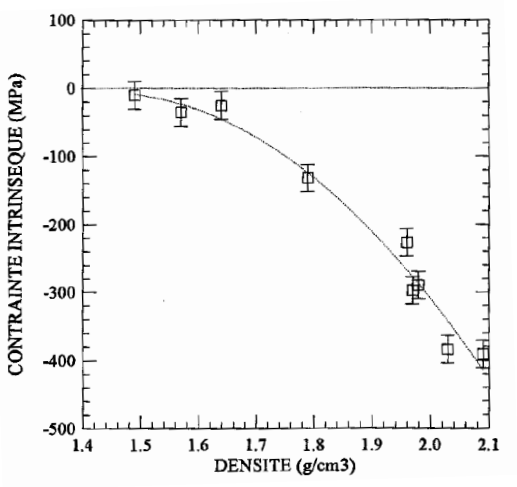


FIGURE 1.14. *Contraintes intrinsèques en fonction de la densité, dans les films de* SiO_2 *déposés par canon à électron par Leplan et. al.. La figure est extraite de [39].*

Leplan *et. al.* , les particules évaporées sont ralenties quand la pression de gaz augmente, ce qui entraîne la diminution de la densité des films.

Il est important de noter que les interprétations de Leplan *et. al.* sont conditionnées par une hypothèse forte, et non argumentée : l'énergie des particules évaporées est de l'ordre de $\simeq 0.2$eV.

Travaux de Scherer *et. al.*

Scherer *et. al.* [41] déposent des films de silice d'environ 120 nm d'épaisseur par vaporisation par canon à électrons de silice. L'objectif de leur étude est de comprendre comment la présence de gaz dans l'enceinte affecte les propriétés des films.

Les dépôts sont réalisés dans une machine similaire à celle représentée sur la figure 1.1. La pression avant dépôt est de $1.5.10^{-5}$ mbar. L'enceinte n'est pas chauffée et la température de la chambre pendant l'évaporation reste proche de la température ambiante (entre 20 °C et 30 °C). Aucune information n'est donnée sur le canon à électrons, mais on sait que c'est un canon Leybold ESV 6 [89], où le chiffre 6 signifie vraisemblablement que la tension d'accélération des électrons est de 6 keV. Il semble que les substrats aient été préalablement nettoyés avec un bombardement par faisceau d'ions, notamment pour activer la désorption des molécules d'eau. Les dépôts sont tous réalisés à une vitesse de croissance constante, égale à $1\ \mathrm{nm \cdot s^{-1}}$. Pour étudier l'influence du gaz résiduel sur les propriétés des films déposés, Scherer *et. al.* injectent dans l'enceinte de la vapeur d'eau, de l'oxygène ou de l'argon une fois le vide de base établi. Le gaz est introduit dans l'enceinte selon un débit asservi à la pression totale. Les valeurs des pressions reportées correspondent à la pression totale dans l'enceinte pendant le dépôt. Pour finir, les auteurs ont mesuré les contraintes résiduelles, la densité, et les spectres infrarouges des films.

Contrairement à Leplan *et. al.*, Scherer *et. al.* mesurent directement les contraintes intrinsèques, pen-

dant le dépôt. Leurs mesures *in situ* sont reportées sur le graphe de gauche de la figure 1.15. Les auteurs reportent la contrainte intégrée s (dans l'épaisseur e du film) au cours du temps :

$$s(e) = \int_0^e \frac{1}{2}\left(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}\right)\, \mathrm{d}z \tag{1.11}$$

où z est la normale à la surface de dépôt et x et y les coordonnées dans le plan formé par le film (voir figure 1.7). Pendant le dépôt, la vitesse de croissance étant constante, on peut supposer que l'épaisseur du film est proportionnelle au temps, si bien que la dérivée $(\mathrm{d}s/\mathrm{d}e)$ de la contrainte intégrée et son accroissement total $(s(e_f)/e_f$, avec e_f l'épaisseur finale) correspondent respectivement à la contrainte à l'épaisseur e et à la contrainte moyenne dans toute l'épaisseur du film.

Les mesures mettent en évidence trois étapes :

1. Pendant le dépôt, quelles que soient les conditions, le film croît en compression. Lorsqu'aucun gaz résiduel n'est ajouté, la contrainte intégrée décroît linéairement, ce qui signifie que la contrainte est constante dans l'épaisseur du film. De plus, sa valeur est fixée dès les tout premiers instants du dépôt : elle est égale à 365 MPa (si l'on suppose, comme le disent les auteurs, que le film a une épaisseur de 120 nm) ou 400 MPa (si l'on suppose que le film a une épaisseur de 110 nm, ce qui est suggéré par la vitesse de croissance de 1 $\mathrm{nm \cdot s^{-1}}$ et la durée du dépôt : 110 s).
2. Après le dépôt, l'enceinte est maintenue sous vide pendant environ 6 min. Pour toutes les conditions, la contrainte moyenne dans le film atteint une valeur constante et, sans gaz additionnel, elle reste stationnaire (elle l'est depuis les premiers instants du dépôt).

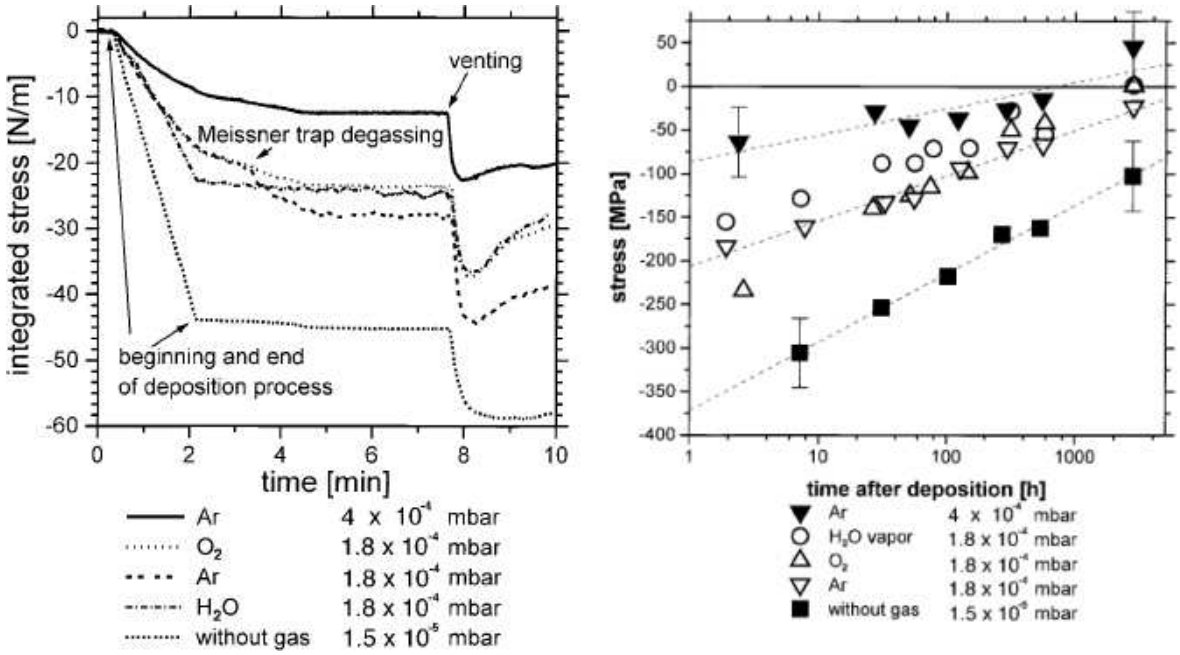


FIGURE 1.15. *Contraintes résiduelles dans des films de SiO_2 déposés sous différentes conditions.* ***Gauche :*** *Mesure in situ de la contrainte intégrée en fonction du temps.* ***Droite :*** *Contrainte moyenne en fonction du temps, mesurée après déposition. Les figures sont tirées de [41].*

3. À la mise à l'air, on observe dans tous les cas un saut de contrainte en compression. Pour le dépôt sans gaz additionnel, le film se comprime d'environ 120 MPa en 1 min.

Les contraintes mesurées *ex situ* sont reportées sur la figure 1.15(droite). On voit que quel que soit le dépôt, la contrainte croît logarithmiquement avec le temps, sur plus de 2000 h. Les dépôts sous atmosphère d'argon se mettent même sous tension après environ deux mois.

La densité est évaluée par ellipsométrie spectroscopique et sonde à quartz ou par Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford (SRR). Les résultats sont reportés sur la figure 1.16. De manière générale, la densité décroît lorsque la pression de gaz dans l'enceinte augmente. Sans gaz additionnel, elle est de 2.23 $g \cdot cm^{-3}$. Pour les dépôts avec du gaz additionnel (argon ou eau) à $1.8.10^{-4}$ mbar, elle est de l'ordre de 2 $g \cdot cm^{-3}$. Avec une pression d'argon de 4.10^{-4} mbar, la densité obtenue est de 1.78 $g \cdot cm^{-3}$. Notons que la densité de la silice amorphe, à température ambiante et pression atmosphérique, est de 2.21 $g \cdot cm^{-3}$.

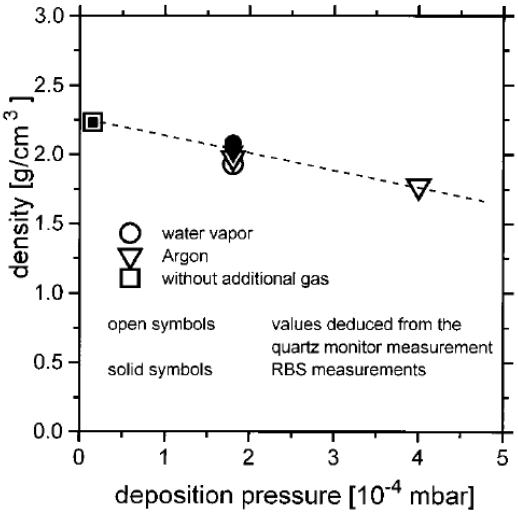


FIGURE 1.16. *Densité de films de silice déposés sous différentes conditions. La figure est tirée de [41].*

Les mesures par SSR permettent de déterminer la composition des films, notamment le rapport $S_{O/Si}$ du nombre d'atomes d'oxygène sur le nombre d'atomes de silicium. Les données ne sont pas reportées pour chaque condition de dépôt, mais d'après les auteurs, la stœchiométrie varie de 2.03 à 2.09 , ce qui semble être des écarts très faibles.

Scherer *et. al.* reportent aussi des modules élastiques obtenus par nanoindentation. Les films sont chargés (à l'aide de pointes en diamant de type Berkovich) sur une profondeur de 20 nm et le module d'Young est mesuré à partir des courbes de décharge. Scherer *et. al.* notent que lorsque la pression augmente le module d'Young passe de 48 à 35 GPa. À titre de comparaison, le module d'Young de la silice vitreuse vaut 65 GPa.

Pour finir, les auteurs mesurent les spectres infrarouges des films (hors de l'enceinte). Un exemple de spectre est reporté sur la figure 1.17. Scherer *et. al.* se concentrent sur la bande d'absorption autour de 1050 cm^{-1}. Cette région du spectre a fait l'objet de nombreuses études [90, 91, 92, 93, 94].

Elle correspond au mode de vibration de type élongation antisymétrique de l'atome d'oxygène [voir figure 1.17(droite)]. La position du pic de cette bande est une fonction croissante de l'angle de la liaison Si – O – Si [92] [1]. Il est situé à 1085 cm^{-1} pour un angle de 145° (comme dans le crystal de quartz-α et la silice vitreuse [93, 92]).

L'évolution de la position du pic avec le temps, pour des dépôts réalisés en présence de différents gaz résiduels, est représentée sur la figure 1.18. D'abord, la position du pic est toujours inférieure à celle dans la silice vitreuse dans son état naturel. Scherer *et. al.* remarquent par ailleurs que lorsque la pression de gaz dans l'enceinte augmente (les films sont moins en compression), la position du pic augmente aussi. De la même manière, au cours du temps, alors que la contrainte dans les films évolue vers un état moins en compression, la position du pic augmente encore. Pour aller plus loin, ils représentent la contrainte dans les films en fonction de la position du pic et notent une relation monotone claire [voir figure 1.18(droite)]. Pour interpréter cette relation, Scherer *et. al.* s'appuient sur l'explication de Leplan *et. al.* , et suggèrent que l'oxydation du film contribue à diminuer l'angle de la liaison Si – O – Si. Cet écart des liaisons Si – O – Si par rapport à une configuration naturelle serait l'origine microscopique de la compression observée dans les films de silice.

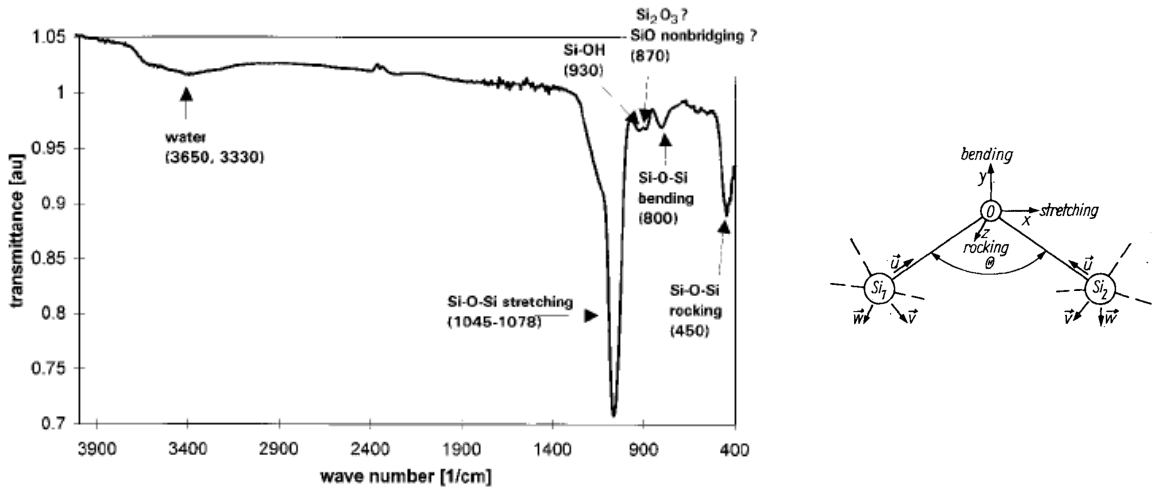


FIGURE 1.17. *Spectre de transmission infrarouge, La figure de gauche est tirée de [41]. La figure de droite est extraite de [93]. Elle montre les modes de vibration en élongation de l'unité* Si – O – Si *: symétrique à droite, antisymétrique à gauche.*

1. En fait, la position du pic dépend également de la stœchiométrie du film déposé : elle diminue lorsque le rapport $S_{O/Si}$ diminue [95].

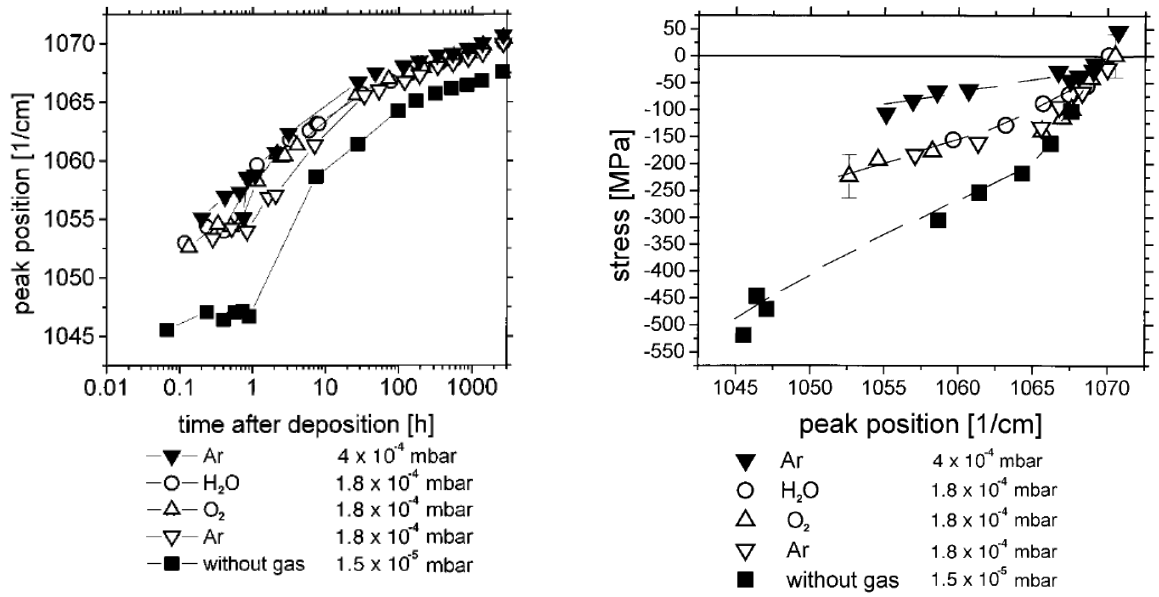


FIGURE 1.18. ***Gauche :*** *Position du pic d'absorption infrarouge, pour l'élongation antisymétrique de l'oxygène dans les liens* Si – O – Si. ***Droite :*** *Contrainte résiduelle dans les films en fonction de la position du pic. Les figures sont tirées de [41].*

1.4. Conclusions et questions posées par l'état de l'art

De nombreuses techniques existent pour déposer des films d'oxyde de silicium. Lorsque les substrats sont peu résistants aux températures élevées (comme c'est le cas pour les verres ophtalmiques), c'est l'évaporation sous vide qui est utilisée. Dans ce chapitre, nous avons présenté les travaux les plus complets qui ont étudié le dépôt de films d'oxyde de silicium en utilisant cette méthode.

1.4.1. Structure et état de contrainte des films

Tout d'abord, tous les travaux expérimentaux portant sur la microstructure des films d'oxyde de silicium préparés par évaporation sous vide indiquent que ces films sont amorphes et ne développent aucune morphologie spécifique (îlots, colonnes,...) pendant la croissance. Ces conclusions sont tirées de mesures de diffraction d'électrons [56, 96], de microscope électronique en transmission [96] et à balayage [75], et de mesures de la rugosité de leur surface par microscopie à force atomique [75]. Par ailleurs, ces films sont généralement moins denses que les verres de même composition chimique produits par trempe, mais on ne sait pas s'ils contiennent des pores, comme cela est suggéré dans [40, 96], et quel serait leur taille.

Les films déposés par évaporation sous vide de SiO ou SiO_2 sont le siège de contraintes résiduelles qui peuvent atteindre plusieurs centaines de MPa. Ces contraintes apparaissent dès la phase de croissance (on parle alors de contraintes intrinsèques) et évoluent pendant toute la durée de la fabrication (notamment à cause d'éventuels changements de température, de l'ouverture de l'enceinte ou du contact prolongé avec l'air ambiant). Comme le montrent les données de Hill et Hoffman et Scherer *et. al.*, sous vide poussé la contrainte est quasi stationnaire, depuis le tout début du dépôt jusqu'à ce que les films soient mis à l'air (voir figure 1.15). Cette observation fournit deux informations sur les films qui croissent sous vide poussé :

— Si des hétérogénéités de structure existent à grande échelle, elles ne jouent aucun rôle dans l'établissement de la contrainte pendant leur croissance.

— La contrainte n'est pas affectée par les éventuels mécanismes de relaxation (de temps caractéristique compris entre quelques secondes et quelques minutes) qui pourraient se produire sous vide, pendant ou après le dépôt.

Nous reviendrons sur cette dernière observation au chapitre suivant.

Les faibles densités et les grandes contraintes dans les films d'oxyde de silicium déposés à température ambiante suggèrent qu'ils sont dans un état d'énergie beaucoup plus élevé que les verres produits par refroidissement d'un liquide qui aurait relaxé à haute température, et témoignent du caractère très hors d'équilibre du procédé de dépôt étudié.

1.4.2. Cohérence des résultats expérimentaux

Une conséquence de la nature hors d'équilibre du dépôt est que les propriétés des films dépendent très sensiblement des conditions de leur fabrication. Les études que nous avons présentées cherchent à décrire et comprendre cette dépendance, cependant, les données qui y sont reportées et les interprétations proposées comportent des incohérences majeures.

Par exemple, pour les dépôts à partir de monoxyde de silicium, les propriétés des films déposés par Hass [56], Novice [37], Priest *et. al.* [33] dépendent très fortement de la température de la source (entre 1200 et 1600 °C, les contraintes résiduelles des films maintenus sous vide passent de compressives à tensiles). Au contraire, sur la même gamme de température Hill et Hoffman affirment que les contraintes intrinsèques ne dépendent pas de la température de la source.

Pour les dépôts à partir de silice, alors que les travaux de Leplan *et. al.* [39, 38] et Scherer *et. al.* [41] sont apparemment réalisés dans des conditions semblables et que leurs interprétations se rejoignent, les résultats obtenus sont en réalité très différents. Par exemple, Scherer *et. al.* réalisent un dépôt sous une pression d'oxygène de $1.8 \cdot 10^{-4}$ mbar et sur un substrat non chauffé. Dans ces conditions, la contrainte résiduelle mesurée juste après mise à l'air est de -230 MPa et la densité est égale à $2\ \mathrm{g \cdot cm^{-3}}$. Dans les mêmes conditions (pression d'oxygène de $2 \cdot 10^{-4}$ mbar, substrat non chauffé), Leplan *et. al.* mesurent juste après mise à l'air des contraintes de -10 MPa et une densité de $\simeq 1.75\ \mathrm{g \cdot cm^{-3}}$. Ces différences sont très importantes et restent inexpliquées.

Il y a donc des incohérences, au moins apparentes, entre les travaux que nous avons résumés, en

particulier concernant le rôle de la température de la source pour les dépôts à partir de SiO et les mesures de densité et de contrainte pour les films déposés à partir de SiO_2.

1.4.3. Principales questions

La forte variabilité des résultats expérimentaux ne peut s'expliquer que par le manque d'information sur certains paramètres qui pourraient être déterminants. Une première question est donc d'identifier quels sont les paramètres process importants pour un dépôt d'évaporation sous vide (niveau de vide, technique de vaporisation de la source, vitesse de croissance, température du substrat, taille et configuration de l'enceinte,...), et comment ils affectent les conditions de dépôt au niveau du film en train de croître (composition et vitesse des particules incidentes,...).

Le deuxième problème concerne l'absence d'explication claire et cohérente de l'origine des contraintes intrinsèques. Alors que les contraintes thermiques (différence des coefficients de dilation thermique du substrat et du film) et extrinsèques (adsorption d'eau à la remise à l'air et réaction d'hydrolyse) semblent bien comprises, on a vu que ce n'est pas du tout le cas pour les contraintes intrinsèques. Cela s'explique parce qu'elles sont difficiles à mesurer (il faut instrumenter l'enceinte de dépôt pour réaliser des mesures *in situ*), parce qu'elles résultent des détails des mécanismes de croissance (qui ne peuvent pas être déduits directement de mesures expérimentales), et parce que dans une expérience d'évaporation sous vide faire varier un seul paramètre du process peut avoir différents effets sur les conditions de dépôt à la surface du film. Par exemple, ajouter du dioxygène peut à la fois induire des effets d'oxydation et ralentir les particules éjectées. Ces difficultés sont absentes des simulations atomistiques, qui permettent de reproduire une croissance atome par atome, dans des conditions de dépôt parfaitement contrôlées. Nous allons donc mettre en œuvre des simulations numériques pour suppléer les expériences et finalement essayer d'identifier l'origine des contraintes intrinsèques dans les films déposés par évaporation sous vide de SiO ou SiO_2.

2

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'atomes [1]. 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 $\mathrm{g \cdot cm}^{-3}$, 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 évènements 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, $\simeq 0.1$ 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 énérgie 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, le 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 :

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

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 loi [2] :

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

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 O_2 [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 :

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

On peut faire plusieurs remarques sur ce calcul :

- Cette description est construite dans le cas d'une évaporation homomoléculaire : $\mathrm{X(s)} \rightleftharpoons \mathrm{X(g)}$. 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 O_2 (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 SiO_2 procède par l'éjection de SiO et de O_2, donnant directement l'équation d'équilibre voulue $\mathrm{SiO_2(s)} \rightleftharpoons \mathrm{SiO(g)} + 1/2\mathrm{O_2(g)}$ [128]. Par contre, selon Hashimoto [129] des molécules de SiO_2 sont éjectées puis se décomposent et se recombinent pour former des molécules de SiO et de O_2. Il n'existe aucune mesure des produits de l'évaporation libre de SiO_2 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 :

$$\frac{1}{2}m{v_i}^2 = \frac{1}{2}m{v_f}^2 + U_0 \tag{2.4}$$

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 : $p_i(v_i) \propto \exp\left(-\frac{-m{v_i}^2}{2k_BT_s}\right)|v_i|$. 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 $p_i(v_i) \propto \exp\left(-\frac{-m{v_i}^2}{2k_BT_s}\right)$. Dans les deux cas, ils obtiennent :

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

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 $2k_BT_s$, et se décompose en $\frac{k_BT_s}{2}$ pour chacune des deux composantes de la vitesse parallèles à la surface d'évaporation et k_BT_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 internets 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 permettrons 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 électronique [1], 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.

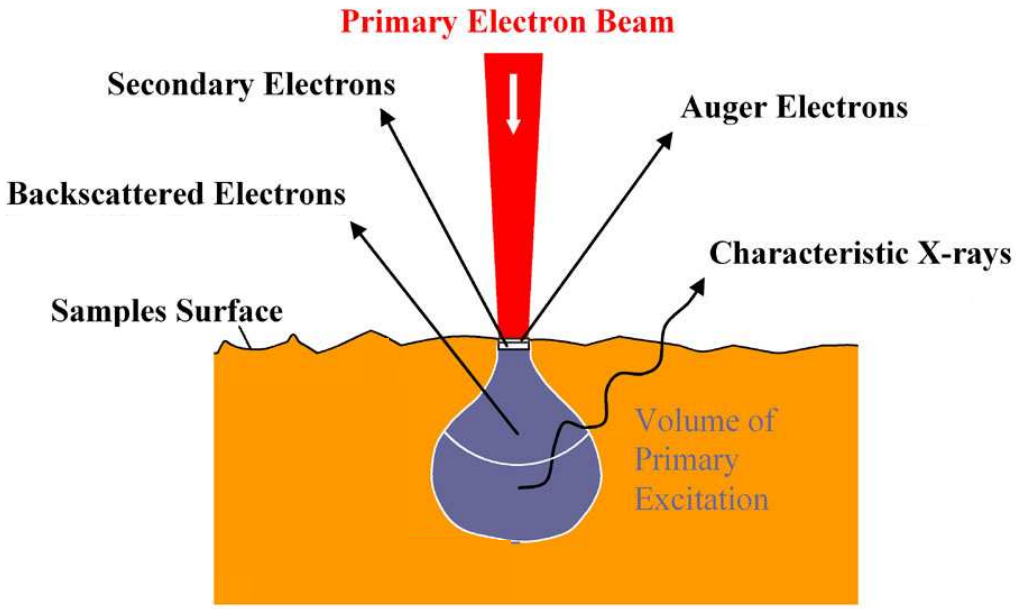


FIGURE 2.1. *Faisceau d'électrons (primaires) incident sur une surface. Suite à des collisions entre les électrons incidents et des constituants du solide, différentes particules peuvent être éjectées. "Backscattered" désigne un électron primaire rétrodiffusé par collision élastique. La zone grisée représente le volume dans lequel les transferts d'énergie ont lieu et l'électron primaire est freiné. Dans la silice, des électrons primaires d'énergie* $5-10\,\mathrm{keV}$ *sont freinés en moyenne sur une profondeur de l'ordre de* $300\,\mathrm{nm}$ *[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 ($\simeq 1-10$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 pourrons 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 $\mu A \cdot cm^2$ (à comparer avec les quelques keV et la densité de courant $\simeq 1$ $A \cdot cm^2$ 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 millisecondes [1]), 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 fréquence [1]), 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 $D_v = 2.6 \times \exp\left(-\frac{4.7\text{ eV}}{k_B T}\right)$ cm$^2 \cdot$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 O [2], il faut se placer à 1270 K (où $D_v = 6 \cdot 10^{-19}$ cm$^2 \cdot$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 nm$\cdot$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 : $D_s = 0.5 \times \exp\left(-\frac{4.9\text{ eV}}{k_B T}\right)$ cm$^2 \cdot$s^{-1}. En extrapolant cette loi à 300 K, on trouve que pendant τ_r les atomes de O diffusent sur $\sqrt{4 D_s \tau_r} = 10^{-43}$ 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 $D_s = 1.8 \cdot 10^{-17}$ cm$^2 \cdot$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, $G_{\text{inf}} = 30$ GPa [144].
2. Dans la silice, $d_{\text{Si-O}} = 1.6$ Å.

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 $D_e^{H_2O}$ 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 $Si{-}O{-}Si + H_2O \rightleftharpoons Si{-}O{-}H + H{-}O{-}Si$. À partir de leurs résultats, obtenus entre 23 °C et 200 °C, Zouine *et. al.* décrivent $D_e^{H_2O}$ par une loi d'Arrhenius, de barrière d'activation 0.75 eV : $D_e^{H_2O} = 7.6 \cdot 10^{-5} \times \exp\left(-\frac{0.75\,\text{eV}}{k_B T}\right)$ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. À 300 K, ils obtiennent $D_e^{H_2O} = 1.2 \cdot 10^{-17}$ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Avec ce coefficient, on trouve que la diffusion de l'eau sur une distance interatomique d_{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.

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).

3

Potentiels d'interaction pour les oxydes de silicium

Sommaire

3.1. Potentiels de paires 50
3.1.1. Potentiel de BKS 50
3.1.2. Utilisation de rayons de coupure 51
3.1.3. Notre version de BKS pour SiO_2 53
3.1.4. Potentiel de CHIK 53
3.1.5. Commentaires sur les potentiels de paires 54
3.2. Potentiels à plusieurs corps 54
3.2.1. Potentiel de Stillinger-Weber-Watanabe 54
3.2.2. Potentiel de Tersoff 58
3.2.3. Extension du potentiel de Tersoff à la silice 58
3.2.4. Notre version de Tersoff pour SiO_2 59
3.3. Potentiels à charges variables 59
3.3.1. Potentiel COMB 59
3.4. Potentiels utilisés dans cette thèse 61

Du point de vue des interactions interatomiques, le problème du dépôt à partir de SiO ou de SiO_2 est particulièrement compliqué. En effet, il requiert en principe une description des interactions entre des atomes (Si, O et contaminants issus du gaz résiduel) qui se trouvent dans des configurations très différentes : dans le substrat, dans le film, à la surface du substrat, à l'interface substrat-film et à la surface du film. Il faut en plus que le modèle d'interaction permette de simuler les particules incidentes (issues de la source ou du gaz résiduel) sur le film : O_2, SiO, SiO_2, H_2O,... Aucun potentiel d'interaction ne peut prétendre remplir toutes ces conditions et la seule manière de procéder devant cette complexité est d'en choisir parmi ceux existants, de simuler le problème étudié et d'évaluer au final la pertinence des potentiels sélectionnés en comparant les propriétés des systèmes simulés à des mesures expérimentales. Dans cette thèse, on va se limiter aux dépôts sans contaminants, donc sans eau, avec seulement des atomes de Si et de O.

De nombreux modèles ont été proposés pour simuler les interactions entre atomes dans des solides ou liquides d'oxydes de silicium (souvent dans de la silice). Les plus simples de ces modèles (WCA [151], TTAM [152], BKS [153], Takada [154], CHIK [155], DESIL [120, 121]...) considèrent que le potentiel d'interaction est additif par paires. On trouve aussi des potentiels qui font intervenir les interactions à trois ou plusieurs corps (Vashishta-Nakano [156, 157], Vessal [158], Stillinger-Weber modifié [159], Tersoff étendu [160],...). Enfin, on trouve des représentations qui prennent en compte les transferts de charges (DCG [161], COMB [162, 163], ReaxFF [164],...) ou la polarisibilité des atomes (TS [165],...).

Dans ce chapitre, nous allons présenter un ensemble de potentiels, choisis parce qu'ils ont été testés dans de nombreuses situations ou parce qu'ils ont été développés spécifiquement pour traiter des problèmes d'interfaces. Nous détaillerons plus particulièrement ceux que nous avons utilisés pour simuler le dépôt de silice.

3.1. Potentiels de paires

3.1.1. Potentiel de BKS

Le potentiel développé par van Beest, Kramer et van Santen [153] (BKS) est l'un des plus anciens et des plus utilisés [166]. C'est un potentiel additif par paires, c'est-à-dire que l'énergie potentielle de l'ensemble des atomes simulés s'écrit

$$\mathscr{U}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \ldots, \underline{r}_N) = \mathscr{U}\{\mathbf{r}\} = \sum_i \sum_{j>i} V_{ij}(\underline{r}_{ij}) \tag{3.1}$$

où $\underline{r}_{ij} = \underline{r}_j - \underline{r}_i$.et où V_{ij} ne dépend que du type $\alpha_i, \alpha_j \in \{\mathrm{Si}, \mathrm{O}\}$ des atomes i, j et de la distance qui les sépare. En particulier :

$$V_{\alpha\beta}^{BKS}(r) = \frac{q_\alpha q_\beta e^2}{r} + A_{\alpha\beta}\exp(-B_{\alpha\beta} r) - \frac{C_{\alpha\beta}}{r^6} \tag{3.2}$$

En partant de la gauche : *(i)* le premier terme représente l'interaction électrostatique (loi de Coulomb), attractive ou répulsive ; *(ii)* le second terme modélise la répulsion de Pauli entre les nuages électro-

niques ; *(iii)* le troisième terme, appelé forces de London, vient de la corrélation des charges entre deux atomes en interaction, cette corrélation induit des moments dipolaires électriques (ce dernier terme correspond aussi à la partie attractive du potentiel de Lennard-Jones).

Le potentiel proposé par BKS a été modifié à de nombreuses reprises et nous avons nous-même eu besoin d'utiliser une version différente de celles proposées dans la littérature. Nous détaillons ci-dessous les travaux sur lesquels nous nous sommes appuyés pour dériver notre version de ce potentiel.

3.1.2. Utilisation de rayons de coupure

Le potentiel de BKS comporte plusieurs problèmes. D'abord, il devient attractif dans la limite $r \to 0$, en raison des forces de London. Cela peut conduire à des situations non réalistes où les particules se chevauchent. Dans [167], Vollmayr *et. al.* résolvent ce problème en modifiant l'expression de l'équation (3.2) en dessous d'une distance r_{min}, où ils utilisent alors une répulsion harmonique.

Par ailleurs, le terme Coulombien, qui agit à longue portée, induit des coûts numériques importants. Pour remédier à ce problème, il est possible d'utiliser une technique appelée sommation d'Ewald, mais son efficacité dépend largement de la géométrie du système simulé. Elle est notamment mauvaise pour les systèmes à géométrie quasi-2D ou à surface libre [168]. Pour cette raison, un rayon de coupure du terme Coulombien est parfois utilisé. Ainsi, Carré *et. al.* [168] ont modifié les expressions du potentiel proposé par BKS en tronquant l'interaction Coulombienne en $r_C = 10.17$ Å. Ce rayon de coupure a été sélectionné car il permet de retrouver les mêmes propriétés (par exemple les fonctions de distribution radiale) qu'avec une somme d'Ewald.

Le potentiel de Carré *et. al.* s'exprime de la façon suivante :

$$V_{\alpha\beta}^{BKS}(r) = \begin{cases} \text{répulsion harmonique} & \text{si} \quad r < r_{min} \\ Q\,e^2\,V_C(r) + V_B(r) & \text{si} \quad r_{min} \leq r < r_B \\ Q\,e^2\,V_C(r) & \text{si} \quad r_B \leq r < r_C \end{cases} \tag{3.3}$$

$V_B(r)$ et $V_C(r)$ s'écrivent :

$$\begin{aligned} V_B(r) &= A\exp(-B\,r) - \tfrac{C}{r^6} - \left[A\exp(-B\,r_B) - \tfrac{C}{r_B{}^6}\right] \\ V_C(r) &= \left(\tfrac{1}{r} - \tfrac{1}{r_c}\right) + \tfrac{1}{r_c{}^2}\,(r - r_c) \end{aligned} \tag{3.4}$$

Les paramètres utilisés par Carré *et. al.* sont principalement issus du travail de BKS [153], où $Q = q_i\,q_j$, A, B et C ont été optimisés pour retrouver à la fois des estimations par calculs *ab initio* d'Hartree-Fock de l'énergie d'une molécule de H_4SiO_4 le long de deux modes de déformation, et les mesures expérimentales des modules élastiques et des paramètres de maille du cristal de quartz alpha. Quelques paramètres, notamment le rayon de coupure r_B de la partie non Coulombienne et le rayon de coupure r_{min}, sont donnés dans l'étude de Vollmayr *et. al.* [167]. Au final, les auteurs utilisent les paramètres suivants :

	$Q = q_i q_j$	A	B	C [153]	r_{min} [167]	r_B [167]	r_C [168]
Si-Si	5.76	0.0 [167]	0.0 [167]	0.0	0.0	5.5	10.17
Si-O	-2.88	18003.7572 [153]	4.87318 [153]	133.5381	1.1936	5.5	10.17
O-O	1.44	1388.7730 [153]	2.76000 [153]	175.0000	1.439	5.5	10.17

TABLE 3.1. *Paramétrisation utilisée par Carré et. al. [168]. Les paramètres sont issus de BKS [153] et Vollmayr et. al. [167].*

e^2 est égal à $1602.19/(4\pi 8.8542)$ eV·Å [167], $q_{Si} = 2.4$ et $q_O = -1.2$ [153].

Il est important de noter que la dérivée seconde du potentiel de Carré *et. al.* n'est pas continue au niveau de r_B et r_C, ce qui n'est pas réaliste et potentiellement problématique dans une simulation, par exemple pour le calcul des modules élastiques ou de la densité d'états vibrationnels. Pour cette raison, Mantisi *et. al.* [169, 170, 171] ont légèrement modifié le modèle de Carré *et. al.* [168], en le lissant par des exponentielles décroissantes tendant vers 0 aux rayons de coupure $r_{c,W}$ et $r_{c,sh}$ des parties Coulombienne et non Coulombienne, respectivement. La version de Mantisi *et. al.* s'écrit :

$$V_{\alpha\beta}^{Total}(r) = \begin{cases} V_{\alpha\beta}^{Rep}(r) & \text{si} \quad r < r_{inf} \\ V_{\alpha\beta}^{Coul}(r) + V_{\alpha\beta}^{Buck}(r) & \text{si} \quad r_{inf} \leq r < r_{c,sh} \\ V_{\alpha\beta}^{Coul}(r) & \text{si} \quad r_{c,sh} \leq r < r_{c,W} \end{cases} \tag{3.5}$$

où α et β sont les types des atomes (O ou Si) et r est la distance qui les sépare.

$$V_{\alpha\beta}^{Coul}(r) = q_\alpha q_\beta e^2 V_W(r) G_W(r), \tag{3.6}$$

$$V_{\alpha\beta}^{Buck}(r) = \left[A_{\alpha\beta} e^{-B_{\alpha\beta} r} - \frac{C_{\alpha\beta}}{r^6} - \left(A_{\alpha\beta} e^{-B_{\alpha\beta} r_{c,sh}} - \frac{C_{\alpha\beta}}{r_{c,sh}^6} \right) \right] G_{sh}(r) \tag{3.7}$$

avec

$$V_W(r) = \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_{c,W}} \right) + \frac{1}{r_{c,W}^2}(r - r_{c,W}), \tag{3.8}$$

$$G_W(r) = \exp\left(-\frac{\gamma_W^2}{(r - r_{c,W})^2} \right), \tag{3.9}$$

$$G_{sh}(r) = \exp\left(-\frac{\gamma_{sh}^2}{(r - r_{c,sh})^2} \right), \tag{3.10}$$

où $\gamma_{sh} = \gamma_W = 0.5$, $r_{c,W} = 10.17$ Å, et $r_{c,sh} = 5.5$ Å.
La partie répulsive à courte portée a la forme suivante :

$$V_{\alpha\beta}^{Rep}(r) = \left(\frac{D_{\alpha\beta}}{r} \right)^{12} + E_{\alpha\beta} r + F_{\alpha\beta} \tag{3.11}$$

où $D_{\alpha\beta}$, $E_{\alpha\beta}$ et $F_{\alpha\beta}$ sont calculés pour assurer la continuité des dérivées premières et secondes du potentiel en r_{inf}.

3.1.3. Notre version de BKS pour SiO_2

Les paramètres listés par Mantisi *et. al.* dans [169, 170, 171] sont erronés, par exemple le potentiel n'est pas continu en r_{inf}. C'est pourquoi nous avons utilisé les expressions du potentiel proposées par Mantisi *et. al.* (reportées ci-dessus), mais avec les paramètres de Carré *et. al.* pour A, B et C, les paramètres de Mantisi *et. al.* pour γ_{sh}, γ_W, $r_{c,sh}$, $r_{c,W}$ et r_{inf} et nous avons calculés D, E et F. Les paramètres qui dépendent de la nature des atomes en interaction sont reportés dans le tableau 3.2.

	$Q = q_\alpha\, q_\beta$	A	B	C	$D \simeq$	$E \simeq$	$F \simeq$	r_{inf}
O–O	1.44	1388.7730	2.76000	175.0000	1.50688	-14.9003	38.91669	1.75
Si–O	-2.88	18003.7572	4.87318	133.5381	1.02194	-3.29743	-15.7691	1.27
Si–Si	5.76	0	0	0	0.0	0.0	0.0	0.0

TABLE 3.2. *Paramétrisation utilisée pour notre version du potentiel de BKS.*

On rappelle que $e^2 = 1602.18/(4\pi 8.8542)$ eV$\cdot$Å, $q_{Si} = 2.4$ et $q_O = -1.2$.

Les potentiels obtenus sont représentés sur la figure 3.1. Seule la liaison Si$-$O comporte une partie attractive.

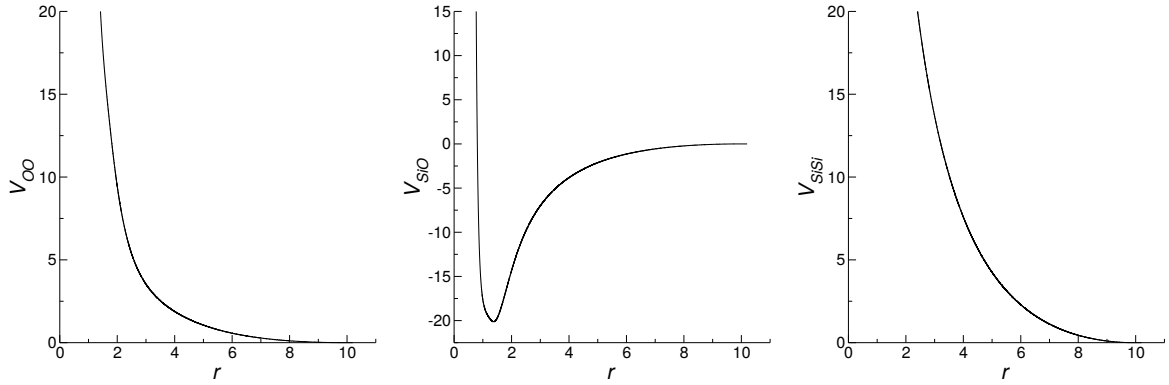


FIGURE 3.1. *Potentiels d'interaction (en* eV*) en fonction des distances entre atomes (en* Å*), pour notre version du potentiel de BKS*

3.1.4. Potentiel de CHIK

Les variantes que nous venons de présenter s'appuient toutes sur la paramétrisation proposée par BKS. Ce n'est pas toujours le cas. Ainsi, le potentiel de CHIK (Carré, Horbach, Ispas et Kob) [155] utilise une forme fonctionnelle presque identique à celle du potentiel de BKS mais des paramètres différents, obtenus en cherchant à reproduire les fonctions de corrélation de paires calculées par simulations moléculaires *ab initio* de Car-Parrinello, en NVT, à $T = 3600$ K, pour une densité fixée à 2.2 g$\cdot$cm^{-3} et dans une cellule contenant 38 unités de SiO_2 (114 atomes).

Le potentiel de CHIK a la forme suivante :

$$V_{\alpha\beta}^{CHIK}(r) = \begin{cases} Q\,e^2\,V_C(r) + V_B(r) & \text{si} \quad r < r_B \\ Q\,e^2\,V_C(r) & \text{sinon} \end{cases} \tag{3.12}$$

avec :

$$\begin{aligned} V_B(r) &= A\exp(-B\,r) - \tfrac{C}{r^6} + \tfrac{D}{r^{24}} - \left[A\exp(-B\,r_B) - \tfrac{C}{{r_B}^6} + \tfrac{D}{{r_B}^{24}}\right] \\ V_C(r) &= \tfrac{1}{r} \end{aligned} \tag{3.13}$$

L'interaction Coulombienne est calculée par une somme d'Ewald. Les paramètres sont listés dans le tableau 3.3.

	$Q = q_\alpha\,q_\beta$	A [155]	B [155]	C [155]	D [155]
Si-Si	3.820836	3150.462646	2.851451	626.751953	3423200.0
Si-O	-1.8248484673619998	27029.419922	5.158606	148.099091	29.0
O-O	0.9124242336809999	659.595398	2.590066	26.836679	113.0

TABLE 3.3. *Paramètres du potentiel de CHIK.* $r_B = 6.5$ *Å,* $q_{Si} = 1.910418$ *et* $q_O = -0.955209$. *On rappelle* $e^2 = 1602.18/(4\pi 8.8542)$ eV·*Å*.

3.1.5. Commentaires sur les potentiels de paires

— A première vue, il peut sembler étrange de modéliser les liaisons covalentes à direction privilégiée dans la silice par une interaction dont l'intensité ne dépend que de la distance entre atomes. Cependant, dans un système binaire, prendre en compte la compétition entre les interactions O-O répulsives et celles Si-O attractives, qui dépend du choix des paramètres du potentiel modèle, permet de reproduire une structure à réseau formée de tétrahèdres Si-O [172].

— D'autres formes fonctionnelles [154] que BKS existent pour simuler la silice, et pour chacune de nombreuses paramétrisations ont été proposées [173, 174, 175].

— S'il est tentant d'inclure les interactions à plusieurs corps pour améliorer les prédictions des simulations de silice, les auteurs de [176] ont montré que même des modèles d'interaction plus complexes, prenant en compte des effets de polarisibilité et de fluctuation de charges, tels que le potentiel de Tangney-Scandolo [165], ne permettent pas forcément d'obtenir des résultats plus réalistes qu'un modèle de type BKS.

3.2. Potentiels à plusieurs corps

3.2.1. Potentiel de Stillinger-Weber-Watanabe

Afin de modéliser le silicium, Stillinger et Weber (SW) ont proposé [177] un potentiel d'interaction à deux et trois corps, s'exprimant comme suit :

$$\mathscr{U} = \sum_i \sum_{j>i} \varepsilon V^{2C}(r_{ij}) + \sum_i \sum_{\substack{jv.i \\ j\neq i}} \sum_{\substack{kv.i \\ k>j}} \varepsilon V^{3C}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) \tag{3.14}$$

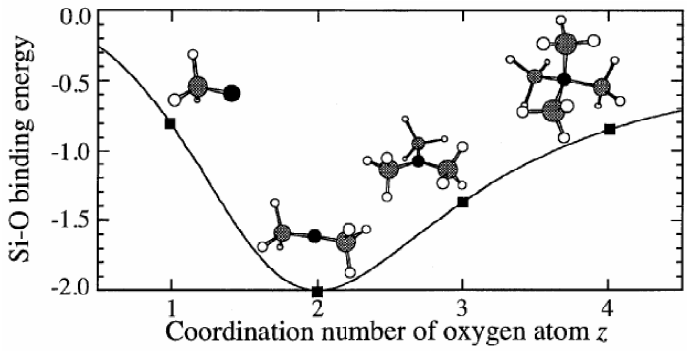


FIGURE 3.2. *Énergie de cohésion des liaisons Si−O en fonction de la coordination en atomes Si de l'atome O (représenté par une sphère noire pleine). La figure est extraite de [179].*

jv.i se lit *j* voisin de *i*, ε est l'unité d'énergie (50 kcal/mol). Le terme à trois corps a pour but de favoriser certains angles entre les liaisons, afin de reproduire des structures tétraédriques par exemple. Ainsi, pour le silicium :

$$V^{3C}_{\mathrm{Si-Si}}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) = g(r_{ij})g(r_{ik})\left(\cos(\theta_{ijk}) + 1/3\right)^2 \tag{3.15}$$

Plus tard, Watanabe *et. al.* ont étendu ce potentiel à la silice, en ajoutant une modélisation de la dépendance de l'intensité des liaisons avec l'environnement local [178, 179]. Pour ce faire, ils ont modifié les paramètres du potentiel de SW et ont introduit un préfacteur g_{SiO} devant la partie à deux corps de l'énergie d'interaction $V^{2C}_{\mathrm{Si-O}}$ dont le but est de faire varier l'intensité de l'interaction Si−O avec la coordination en silicium (nombre de plus proche voisins) de l'atome d'oxygène :

$$V^{2C}_{\mathrm{Si-O}}(r) = g_{\mathrm{SiO}}(z_{\mathrm{O}})\, A_{\mathrm{SiO}}\left(B_{\mathrm{SiO}}\, r^{-p_{\mathrm{SiO}}} - r^{-q_{\mathrm{SiO}}}\right) \exp\left((r - a_{\mathrm{SiO}})^{-1}\right), \text{ si } r < a_{\mathrm{SiO}} \tag{3.16}$$

où z_{O} est une mesure de la coordination en atomes de Si de l'atome O appartenant à la paire Si−O considérée [179]. Le potentiel a été paramétré en fittant des résultats de calculs énergétiques *ab initio* de Hartree-Fock sur des petits clusters de $\mathrm{Si}_x\mathrm{O}_y$. La forme de g_{SiO} a été déterminée pour reproduire les résultats de calculs *ab initio* de l'énergie de cohésion des liaisons Si−O en fonction de la coordination de l'atome O (voir Fig. 3.2).

Il est important de noter que dans le potentiel de Watanabe *et. al.* la liaison O−O est purement répulsive (c'est aussi le cas pour le potentiel de BKS).

Ce potentiel a été utilisé pour étudier la cinétique d'oxydation de nano-particules de silicium [180]. Il a également été étendu pour modéliser des systèmes de Si−O−F et Si−O−Cl [181], sans modification par rapport à la version de Watanabe *et. al.* (1999) [179] pour les interactions entre les Si et les O, puis utilisé pour étudier des dépôts de films de silice par pulvérisation magnétron réactive [117, 118].

Plus tard (2004), Watanabe *et. al.* ont modifié leur potentiel, en prenant en compte le degré d'oxydation des atomes de Si et en modifiant le terme à trois corps [159], pour mieux reproduire les contraintes compressives mesurées dans des films de silice amorphe produits par oxydation thermique d'un crystal de Si [159].

Cette dernière version de leur potentiel a été utilisée par Samela *et. al.* pour étudier le bombardement d'une surface de silice amorphe par des clusters de Ar_{12} ou de Ar_{43} fortement énergétiques ($1-120$ keV) [182]. Notons que dans cette étude, le potentiel de Watanabe *et. al.* (2004) est encore légèrement modifié. D'une part les auteurs ont dû changer certains termes du potentiel, selon eux pour des raisons de stabilité numérique (non détaillées). D'autre part, pour améliorer la description des collisions entre les atomes très énergétiques [183], Samela *et. al.* ont ajouté des termes répulsifs au potentiel de Watanabe *et. al.* (2004).

Le potentiel de Watanabe *et. al.* est un des rares potentiels assez simple à pouvoir simuler des oxydes de silicium de différentes teneur en oxygène (de Si à SiO_2). On appelera Watanabe-Samela le potentiel qui reprend la dernière version publiée par Watanabe *et. al.* [159], en adoptant les modifications proposées par [182] mais sans ajouter de termes répulsifs. Pour être clair, on reporte ci-dessous l'expression complète du potentiel que nous appelons potentiel de Watanabe-Samela.

Potentiel de Watanabe-Samela

On choisit d'exprimer les longueurs en Å et les énergies en eV. Les échelles sont fixées par $\sigma = 2.0951$ Å et $\varepsilon = 2.1696$ eV. L'énergie totale du système s'écrit :

$$\mathscr{U} = \sum_i \sum_{\substack{jv.i \\ j>i}} \varepsilon V_2(i,j) + \sum_i \sum_{\substack{jv.i \\ j\neq i}} \sum_{\substack{kv.i \\ k>j}} \varepsilon V_3(i,j,k) \tag{3.17}$$

où *jv.i* se lit *j* voisin de *i*.

Le terme à deux corps entre les atomes i et j s'écrit :

$$V_2(i,j) = \begin{cases} g(i,j)\, A_{ij} \left(B_{ij} r_{ij}^{-p_{ij}} - r_{ij}^{-q_{ij}} \right) \exp\left[(r_{ij} - \sigma a_{ij})^{-1} \right] & \text{si} \quad r_{ij} < \sigma\, a_{ij} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \tag{3.18}$$

Dans cette expression, la fonction $g(i,j)$ fait varier l'intensité des interactions des liaisons Si$-$O en fonction de la coordination z_i en Si de l'atome de O. Plus précisément :

$$g(i,j) = \begin{cases} g_{\mathrm{O}}(z_i)\, g_{\mathrm{Si}}(z_j) & \text{si} \quad i = \mathrm{O} \quad \text{et} \quad j = \mathrm{Si} \\ g_{\mathrm{Si}}(z_i)\, g_{\mathrm{O}}(z_j) & \text{si} \quad i = \mathrm{Si} \quad \text{et} \quad j = \mathrm{O} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \tag{3.19}$$

avec $g_{\mathrm{Si}} = 1$ chez Samela *et. al.* (c'est une des modifications par rapport à [159]) et

$$g_{\mathrm{O}}(z_i) = \frac{p_5}{\exp\left[(p_6 - z_i)/p_7 \right] + 1} \exp\left[p_8 \left(z_i - p_9 \right)^2 \right] \tag{3.20}$$

Il semble qu'il y ait une erreur de typographie dans l'expression de cette dernière équation chez Samela *et. al.* [182], on a donc repris l'expression donnée dans [159].

Dans l'équation 3.20, z_i désigne la coordination de l'atome d'oxygène i en atomes de Si. De manière générale, la coordination z_i d'un atome i de type α_i ($\alpha_i \in \{\mathrm{Si}, \mathrm{O}\}$) est ici définie comme suit :

$$z_i = \sum_{\substack{j\neq i \\ \alpha_j \neq \alpha_i}} f_c\left(r_{ij}\right) \tag{3.21}$$

A_{SiSi}	7.04955	$a^{\mathrm{SiSi}}_{1,\mathrm{SiSiSi}}$	1.2	$\gamma^{\mathrm{SiO}}_{1,\mathrm{SiSiO}}$	0.124	$\alpha_{1,\mathrm{SiOSi}}$	1.6
B_{SiSi}	0.60222	$\cos\theta^0_{1,\mathrm{SiSiSi}}$	$-1/3$	$a^{\mathrm{SiSi}}_{1,\mathrm{SiSiO}}$	1.15	$\mu_{1,\mathrm{OSiO}}$	10.5
p_{SiSi}	4.0	$\alpha_{1,\mathrm{SiSiSi}}$	-1.35	$a^{\mathrm{SiO}}_{1,\mathrm{SiSiO}}$	1.10	$\gamma^{\mathrm{SiO}}_{1,\mathrm{OSiO}}$	0.31
q_{SiSi}	0.0	$\mu_{2,\mathrm{SiSiSi}}$	5.878	$\cos\theta^0_{1,\mathrm{SiSiO}}$	$-1/3$	$a^{\mathrm{SiO}}_{1,\mathrm{OSiO}}$	1.1
a_{SiSi}	1.8	$\nu_{2,\mathrm{SiSiSi}}$	1.6	$\alpha_{1,\mathrm{SiSiO}}$	0.3	$\cos\theta^0_{1,\mathrm{OSiO}}$	$-1/3$
A_{SiO}	21.0	$\xi_{2,\mathrm{SiSiSi}}$	6.0	$\mu_{2,\mathrm{SiSiO}}$	5.878	p_1	0.30367
B_{SiO}	0.038	$\gamma^{\mathrm{SiSi}}_{1,\mathrm{SiSiSi}}$	1.01	$\gamma^{\mathrm{SiSi}}_{2,\mathrm{SiSiO}}$	1.01	p_2	3.93233
p_{SiO}	5.3	$z^0_{2,\mathrm{SiSiSi}}$	0.0	$\gamma^{\mathrm{SiO}}_{2,\mathrm{SiSiO}}$	1.082	p_3	0.25345
q_{SiO}	-1.1	$a^{\mathrm{SiSi}}_{2,\mathrm{SiSiSi}}$	1.8	$a^{\mathrm{SiSi}}_{2,\mathrm{SiSiO}}$	1.8	p_4	3.93233
a_{SiO}	1.3	$\cos\theta^0_{2,\mathrm{SiSiSi}}$	$-1/3$	$a^{\mathrm{SiO}}_{2,\mathrm{SiSiO}}$	1.5	p_5	5.274
A_{OO}	-12.29	$\alpha_{2,\mathrm{SiSiSi}}$	0.3	$\cos\theta^0_{2,\mathrm{SiSiO}}$	$-1/3$	p_6	0.712
B_{OO}	0.0	$\mu_{1,\mathrm{SiSiO}}$	3.0	$\alpha_{2,\mathrm{SiSiO}}$	0.3	p_7	0.522
q_{OO}	2.24	$\nu_{1,\mathrm{SiSiO}}$	3.6	$\mu_{1,\mathrm{SiOSi}}$	2.5	p_8	-0.0372
a_{OO}	1.25	$\xi_{1,\mathrm{SiSiO}}$	2.0	$\gamma^{\mathrm{OSi}}_{1,\mathrm{SiOSi}}$	0.15	p_9	-4.52
$\mu_{1,\mathrm{SiSiSi}}$	4.0	$z^0_{1,\mathrm{SiSiO}}$	2.6	$a^{\mathrm{OSi}}_{1,\mathrm{SiOSi}}$	0.2	R	1.2
$\gamma^{\mathrm{SiSi}}_{1,\mathrm{SiSiSi}}$	0.088	$\gamma^{\mathrm{SiSi}}_{1,\mathrm{SiSiO}}$	0.032	$\cos\theta^0_{1,\mathrm{SiOSi}}$	-0.812	D	0.05

FIGURE 3.3. *Liste des paramètres utilisés par Watanabe et. al. (2004) [159]. Les paramètres non reportés sont nuls. $p_{1..4}$ ne sont pas utilisés dans le potentiel Watanabe-Samela.*

avec

$$f_c(r) = \begin{cases} 1 & \text{si} \quad r < R-D \\ 1 - \frac{r-R+D}{2D} + \frac{\sin(\pi(r-R+D)/D)}{2\pi} & \text{si} \quad R-D \leq r < R+D \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \tag{3.22}$$

La fonction à trois corps s'exprime quand à elle de la façon suivante :

$$V_3(i,j,k) = \Lambda_1(i,j,k)\Theta_1(\theta_{jik}) + \Lambda_2(i,j,k)\Theta_2(\theta_{jik}) \tag{3.23}$$

$$\Lambda_n(i,j,k) = \lambda_{n,jik}(z_i)\exp\left[\frac{\gamma^{jj}_{n,jik}}{r_{ij} - a^{ij}_{n,jik}} + \frac{\gamma^{ik}_{n,jik}}{r_{ik} - a^{ik}_{n,jik}}\right] \tag{3.24}$$

$$\Theta_n(i,j,k) = \left(\cos(\theta_{jik}) - \cos(\theta^0_{n,jik})\right)^2 + \alpha_{n,jik}\left(\cos(\theta_{jik}) - \cos(\theta^0_{n,jik})\right)^3 \tag{3.25}$$

$$\lambda_{n,jik}(z_i) = \mu_{n,jik}\left(1 + \nu_{n,jik} + \exp\left[-\xi_{n,jik}(z_i - z^0_{n,jik})\right]\right) \tag{3.26}$$

Notons que le terme à trois corps fait lui aussi intervenir la coordination des atomes, à travers les fonctions $\lambda_{1,jik}$ et $\lambda_{2,jik}$. Par ailleurs, il semble que les expressions de l'équation (3.24) soient incorrectes dans [159] et [182].

Les paramètres sont ceux de Watanabe *et. al.* (2004) [159]. On en donne la liste dans le tableau de la figure 3.3.

3.2.2. Potentiel de Tersoff

Le potentiel de Tersoff est aussi un potentiel à plusieurs corps, proposé initialement pour modéliser le silicium [184]. Il s'écrit de la façon suivante [184, 185] :

$$\mathscr{U} = \frac{1}{2}\sum_{j\neq i} U_i = \frac{1}{2}\sum_{j\neq i} V_{ij}^R(r_{ij}) + \frac{1}{2}\sum_{j\neq i} B(G_{ij})\, V_{ij}^A(r_{ij}) \tag{3.27}$$

où R et A signifient répulsif et attractif et B désigne une fonction décroissante et convexe prenant pour argument une "coordination" G_{ij} calculée comme suit :

$$G_{ij} = \sum_k f_c(r_{ik})\, g(\theta_{jik})\, f(r_{ij} - r_{ik}) \tag{3.28}$$

La fonction B permet de diminuer l'intensité de l'attraction ij lorsque d'autres liaisons ik incluant l'atome i sont présentes. L'effet des autres liaisons dépend de leur position, $g(\theta)$ est en effet choisie pour privilégier certains angles, pour favoriser une structure tétraédrique dans le silicium par exemple. Le potentiel de Tersoff ne comprend pas d'interaction à longue portée comme l'interaction Coulombienne.

3.2.3. Extension du potentiel de Tersoff à la silice

Récemment Munetoh *et. al.* ont paramétrisé le potentiel de Tersoff pour modéliser la silice [160]. La forme fonctionnelle utilisée est celle proposée par Tersoff, elle s'exprime de la façon suivante :

$$E = \frac{1}{2}\sum_i \sum_{j\neq i} V_{ij} \tag{3.29}$$

$$V_{ij} = f_C(r_{ij})\left[f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})\right] \tag{3.30}$$

$$f_C(r) = \begin{cases} 1 & : \quad r < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\sin\left(\frac{\pi}{2}\frac{r-R}{D}\right) & : \quad R - D < r < R + D \\ 0 & : \quad r > R + D \end{cases} \tag{3.31}$$

$$f_R(r) = A\exp(-\lambda_1 r) \tag{3.32}$$

$$f_A(r) = -B\exp(-\lambda_2 r) \tag{3.33}$$

$$b_{ij} = (1 + \beta^n {\zeta_{ij}}^n)^{-\frac{1}{2n}} \tag{3.34}$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k\neq i,j} f_C(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp\left[{\lambda_3}^m (r_{ij} - r_{ik})^m\right] \tag{3.35}$$

$$g(\theta) = \gamma_{ijk}\left(1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{[d^2 + (\cos\theta - \cos\theta_0)^2]}\right) \tag{3.36}$$

Les paramètres choisis pour SiSi sont essentiellement les mêmes que dans [185]. Pour SiO et OO, Munetoh *et. al.* [160] ont cherché à reproduire : *(i)* les structures et énergies de liaison des molécules Si_2OH_6, $Si_4O_4H_8$, $Si_2O_2H_6$ et $Si_6O_6H_{12}$ calculés par simulation *ab initio* (la présence d'atomes d'hydrogène étant complètement négligée dans le calcul de dynamique moléculaire) et *(ii)* des mesures expérimentales des paramètres de maille du crystal α-quartz.

3.2.4. Notre version de Tersoff pour SiO_2

Plusieurs études ont montré la nécessité de modifier la fonction de cutoff f_C du potentiel de Tersoff, pour décrire les terminaisons en atome d'hydrogène d'une surface de silice hydroxylée [186], le transport thermique dans un crystal de nitrure de gallium (GaN) [187], ou encore pour mesurer les constantes élastiques du silicium cristallin [188].

LAMMPS implémente la version du potentiel de Tersoff proposée dans [160]. Nous l'avons modifié en régularisant la fonction de coupure f_c suivant la méthode proposée dans [186] :

$$f_C(r) = \begin{cases} 1 & : \quad r < R-D \\ \frac{1}{2} - \frac{9}{16}\sin\left(\frac{\pi}{2}\frac{r-R}{D}\right) - \frac{1}{16}\sin\left(\frac{3\pi}{2}\frac{r-R}{D}\right) & : \quad R-D < r < R+D \\ 0 & : \quad r > R+D \end{cases} \tag{3.37}$$

L'effet de cette modification sur l'énergie et la force entre les atomes Si et O est représenté sur la figure 3.4.

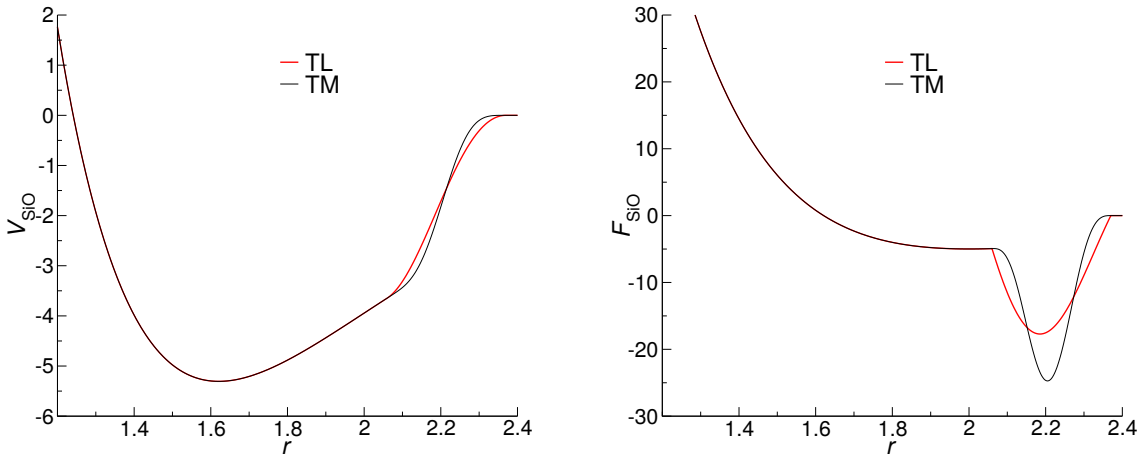


FIGURE 3.4. *Effet de la régularisation sur le potentiel de Tersoff : TL désigne la version implémentée dans LAMMPS [160] et TM la version modifiée.*

3.3. Potentiels à charges variables

3.3.1. Potentiel COMB

Le potentiel COMB (Charge-Optimized Many Body) est un potentiel développé spécifiquement pour l'étude des surfaces [189]. Il a l'avantage d'avoir été paramétré pour une large gamme de matériaux, dont la silice.

Energie potentielle : Le principe du potentiel COMB est d'introduire pour chaque atome i, une charge partielle q_i non entière qui rend compte de la densité d'électrons autour de cet atome. On

doit donc supposer que les charges partielles peuvent être échangées entre atomes, leur somme étant constante. Afin de calculer la répartition des charges, on introduit un principe d'égalisation de l'électronégativité [190, 191] qui revient à dire que le gaz d'électrons s'équilibre thermodynamiquement à des échelles de temps beaucoup plus courtes que celles qui sont pertinentes pour le mouvement des noyaux atomiques.

L'énergie d'un système d'atomes de positions $\{\mathbf{r}\}$ et de charges partielles $\{\mathbf{q}\}$ s'écrit :

$$\mathscr{U}(\{\mathbf{r}\},\{\mathbf{q}\}) = \mathscr{U}^{es}(\{\mathbf{r}\},\{\mathbf{q}\}) + \mathscr{U}^{short}(\{\mathbf{r}\},\{\mathbf{q}\}) + \mathscr{U}^{vdw}(\{\mathbf{r}\}) + \mathscr{U}^{corr}(\{\mathbf{r}\}) \tag{3.38}$$

- L'énergie électrostatique $\mathscr{U}^{es}$ inclut l'énergie d'ionisation des atomes et les interactions Coulombienne charge-charge. L'interaction Coulombienne entre les charges est coupée par des fonctions de cutoff.
- L'énergie à courte portée $\mathscr{U}^{short}$ s'écrit comme l'énergie totale du potentiel de Tersoff, mais la partie répulsive est corrigée pour prendre en compte la variation du rayon atomique avec la charge. La partie attractive est également modifiée pour prendre en compte la variation de recouvrement des atomes avec la charge. Elle est en plus modifiée de manière à ce que l'influence de la mesure de la coordination (voir éq. (3.28)) décroisse lorsque la charge augmente.
- L'interaction de van der Waals est calculée par le potentiel de Lennard-Jones.
- Des termes correctifs $\mathscr{U}^{corr}$ sont ajoutés pour corriger les résultats donnés par le potentiel. Par exemple pour corriger le fait que les paramètres de maille de certaines formes crystallines de SiO_2 sont sous-estimés, un terme répulsif est ajouté.

Calcul des charges : La somme des charges doit rester à tout instant constante *(C1)*. L'électronégativité par unité de charge χ_i de l'atome i est définie comme [192]

$$\chi_i = \frac{\partial \mathscr{U}}{\partial q_i} \tag{3.39}$$

Leur distribution est calculée en imposant le principe d'égalisation de l'électronégativité qui stipule que tous les χ_i sont égaux à chaque instant *(C2)*. Les deux conditions *C1* et *C2* ci-dessus reviennent à chercher les charges qui minimisent à chaque instant l'énergie $\mathscr{U}$, à positions fixées, sous la contrainte de conservation de la charge totale.

Plutôt que de réaliser cette minimisation par résolution d'un problème inverse [1], le potentiel COMB utilise une version modifiée de la méthode proposée par Rick *et. al.* [193]. On explique cette dernière ci-dessous :

Considérons d'abord les charges comme des variables dynamiques indépendantes, de somme constante Q_{tot}. Le lagrangien $\mathscr{L}$ du système s'écrit alors :

$$\mathscr{L} = \frac{1}{2}\sum_i m_i \dot{r}_i^2 + \frac{1}{2}\sum_i s_i \dot{q}_i^2 - \mathscr{U}(\{\mathbf{r}\},\{\mathbf{q}\}) - \lambda\left(\sum_i q_i - Q_{tot}\right) \tag{3.40}$$

1. La complexité de l'inversion d'une matrice est $O(N^2)$.

Le deuxième terme à droite correspond à une énergie cinétique fictive associée aux variations de charge des atomes et les s_i représentent l'inertie d'un ion aux changements de sa charge. Ces derniers sont pris tous égaux (ci-dessous on note leur valeur m_q). Le mouvement des atomes et des charges est ensuite déduit des équations d'Euler-Lagrange :

$$\begin{cases} m_i \ddot{r}_i = -\frac{\partial \mathscr{U}}{\partial r_i} \\ m_q \ddot{q}_i = -\frac{\partial \mathscr{U}}{\partial q_i} - \lambda = -\chi_i - \lambda = \overline{\chi} - \chi_i \end{cases} \tag{3.41}$$

où la dernière égalité est obtenue en utilisant le fait que la charge est constante, ce qui implique $\sum_i \ddot{q}_i = 0$ et donc $\lambda = -\frac{1}{N}\sum_i \chi_i = -\overline{\chi}$. Elle montre que si, par exemple, l'électronégativité d'un atome est plus grande que la moyenne, une "force" va agir pour diminuer sa charge. La masse m_q doit être prise assez petite pour que les charges s'ajustent très rapidement aux mouvement des atomes [1], et assez grande pour que le pas de temps requis pour résoudre les équations du mouvement ne soit pas trop petit. Cette méthode présente deux avantages : d'abord elle conserve l'énergie totale du système dynamique formé par les ions et les charges ($E_{tot} = \frac{1}{2}\sum_i m_i \dot{r}_i^2 + \frac{1}{2}\sum_i s_i \dot{q}_i^2 + \mathscr{U}(\{\mathbf{r}\},\{\mathbf{q}\})$), ensuite l'équilibration des charges peut être effectuée en résolvant une équation d'évolution avec des algorithmes de complexité $O(N)$, tels que l'algorithme de Verlet. Par contre, le principe d"égalisation de l'électronégativité n'est jamais vraiment réalisé.

Le potentiel COMB fait évoluer le système différement [189] : avant chaque évolution du mouvement des ions, l'équation d'évolution des charges suivante

$$m_q \ddot{q}_i = \overline{\chi} - \chi_i - \eta \dot{q}_i \tag{3.42}$$

est itérée en supposant les ions fixes jusqu'à ce que le principe d'égalisation de l'électronégativité soit satisfait avec une tolérance donnée. Ensuite, les ions sont autorisés à bouger. Le terme d'amortissement η est ajouté pour converger plus rapidement. Avec cette méthode, l'énergie totale n'est plus conservée.

Le potentiel COMB a été paramétré pour la silice dans deux études [162, 163]. La dernière version (COMB3) date de 2013 [189]. Elle inclut dans le calcul de l'énergie électrostatique la détermination des dipôles induits, suivant la même méthode que le calcul des charges, dans le calcul de l'énergie électrostatique.

3.4. Potentiels utilisés dans cette thèse

Dans un matériau, les interactions entre les atomes sont d'origine quantique : pour les calculer correctement, il faudrait en principe déterminer à chaque instant la structure électronique, ce qui est numériquement très coûteux. Pour cette raison, la dynamique moléculaire classique rend compte des énergies d'interaction entre les atomes par des potentiels (fonctions analytiques des coordonnées des atomes) qui sont des approximations des interactions réelles.

1. Cette condition est équivalente à l'approximation de Born-Openheimer de séparation des degrés de liberté des électrons de ceux des noyaux.

Pour construire ces potentiels, il faut d'abord modéliser les effets physiques jugés pertinents pour le système étudié : interaction Coulombienne entre les charges des noyaux, répulsion de Pauli entre nuages électroniques, dépendances angulaires des liaisons covalentes, polarisibilité des molécules,... Ensuite, il faut calibrer les formes analytiques proposées, ce qui est toujours réalisé à partir de configurations très spécifiques : dans le cas de la silice, il peut s'agir par exemple du cristal de quartz alpha, de silice liquide à 3600 K ou même d'une molécule de H_4SiO_4.

Aucun potentiel n'a été calibré à partir de films déposés par vaporisation de silice, et il est impossible de savoir comment les modèles disponibles dans la littérature se comporteraient dans une situation de dépôt. Devant cette difficulté, nous avons procédé par essai-erreur, en déposant des films avec les potentiels de BKS et de Tersoff [1], puis en évaluant la validité de ces potentiels par comparaison des films obtenus avec ceux déposés expérimentalement.

1. Nous avons également implémenté le potentiel de Garofalini [194] pour simuler l'eau du gaz résiduel, mais la présence de la liaison O−H impose un pas de temps trop petit (0.1 fs) pour simuler un dépôt de plusieurs nanomètres. Nous avons commencé à implémenter le potentiel de Watanabe-Samela pour simuler le dépôt à partir de SiO. Le calcul des forces avec ce potentiel est délicat et parfois mal implémenté (comme dans [195]), on le détaille donc dans l'annexe D.

4

Simulation moléculaire du dépôt de silice

Sommaire

4.1. Protocole numérique 64
4.1.1. Préparation des substrats 64
4.1.2. Algorithme utilisé pour simuler le dépôt 65
4.1.3. Analyse des films obtenus 68
4.2. Résultats numériques avec le potentiel de Tersoff 69
4.2.1. Données préliminaires et effet de substrat 69
4.2.2. Effet de taille 72
4.2.3. Effet de la température du substrat 74
4.2.4. Effet de la distribution des énergies d'impact 75
4.2.5. Effet de l'énergie d'impact 76
4.2.6. Effet de la composition chimique des particules issues de la source 78
4.2.7. Bilan sur les dépôts avec le potentiel de Tersoff 79
4.3. Résultats numériques avec le potentiel de BKS 81
4.3.1. Effet de l'énergie d'impact 81
4.3.2. Effet de l'énergie cinétique interne des particules 82
4.3.3. Comparaison des potentiels de BKS et de Tersoff 84
4.4. Résumé et discussion 88

4.1. Protocole numérique

Nous avons vu au chapitre 2 que le dépôt peut être réduit à une série d'impacts indépendants de particules sur un substrat. La première étape d'une simulation est donc la préparation du substrat, par équilibration puis refroidissement d'un liquide. Ensuite, le film est déposé en résolvant la succession des impacts de particules. Dans cette section, nous allons décrire comment chacune de ces deux étapes a été réalisée puis expliquer comment nous avons analysé les films obtenus. Notre présentation sera illustrée par des données obtenues avec le potentiel de Tersoff.

4.1.1. Préparation des substrats

Pour préparer le substrat, on commence par équilibrer et refroidir un liquide dans une cellule de simulation avec des conditions périodiques dans toutes les directions ; puis on crée une surface libre en supprimant les conditions périodiques le long d'une direction. Plusieurs travaux ont montré que les propriétés d'un substrat ainsi préparé dépendent significativement des conditions de pression et de température auxquelles le système est soumis avant et après la création d'une surface [196, 197]. Par exemple, pour de la silice amorphe, la densité, la distribution des angles Si−O−Si ou encore la coordination des atomes d'oxygène et de silicium près de la surface ne sont pas les mêmes selon que la surface libre est générée à haute ou basse température [197].

Or, il est probable que les propriétés de la surface du substrat affectent la croissance du film. Afin de tester cette idée, nous avons choisi de préparer les substrats selon deux protocoles qui sont illustrés sur la figure 4.1, où l'on représente l'évolution de l'énergie potentielle moyenne par atome au cours de la création des substrats, ainsi que les conditions (microcanique NVE, canonique NVT,...) de la simulation. Dans les deux cas, nous commençons par construire un cristal de cristobalite β, composé soit de 41472 (volume de 82.8 Å^3) soit de 5184 (volume de 41.4 Å^3) atomes ($\rho = 2.43$ g$\cdot$cm^{-3}), dans une cellule de simulation cubique et périodique dans chaque direction. Ce cristal est chauffé à 5000 K à volume constant, au moyen d'un thermostat de type Nose-Hoover [198], pendant 500 ps pour le liquéfier. Puis il est refroidi de 5000 K à 3000 K en 500 ps. Il est enfin maintenu à 3000 K pendant 3000 ps (courbe noire sur les figures 4.1-a et 4.1-b), ce qui suffit à l'équilibrer à cette température. La pression vaut alors 1 GPa.

A partir de là, les deux procédures diffèrent. Dans le protocole S1 (figure 4.1-a), le système est refroidi à volume constant, de 3000 K à 300 K en 2000 ps (courbe rouge). À 300 K, sa pression est de -2.05 GPa. Ensuite, les conditions périodiques dans la direction z sont supprimées : une surface libre est ainsi générée. Sur la figure 4.1, l'ouverture de la cellule se traduit par un saut de l'énergie potentielle. Dans le cas du grand système, de 41472, en même temps que la surface libre est créée on coupe la cellule en deux dans la direction z, pour ne garder que la moitié des atomes (l'épaisseur est alors d'environ 42 Å). Pour finir, on laisse l'énergie se stabiliser à 300 K pendant 7000 ps (courbe bleue). Le film est alors en tension, sous une pression de $\simeq -1.3$ GPa.

Dans le protocole S2 (figure 4.1-b), le système est aussi équilibré à 3000 K, mais à pression constante

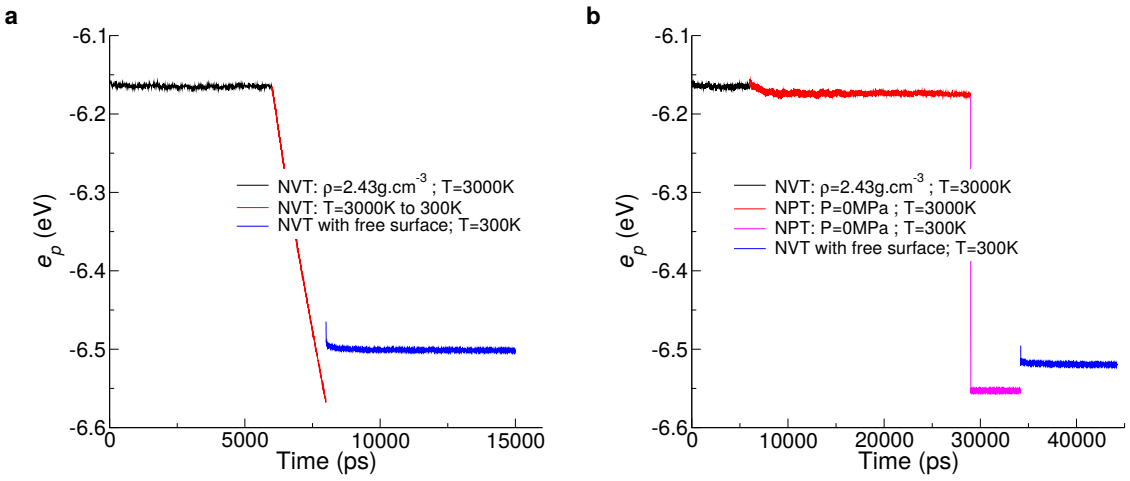


FIGURE 4.1. *Suivi de l'énergie potentielle moyenne par atome e_p, au cours de la fabrication des substrats de type S1* ***(a)*** *et S2* ***(b)*** *utilisés pour le dépôt. Initialement, les échantillons sont de taille 41472 atomes.*

(courbe rouge) plutôt qu'à volume constant : la pression est maintenue à 0 MPa, au moyen d'un barostat de type Nose-Hoover [198], pendant 23000 ps. C'est une durée qui permet à l'énergie d'atteindre une valeur moyenne constante. La densité moyenne à l'équilibre vaut alors environ 2.13 $g \cdot cm^{-3}$ et la cellule de simulation a un volume de ~ 86.6 Å^3. Ensuite, ce système est maintenu à 300 K et 0 MPa (courbe violette), pendant 5000 ps pour que l'énergie se stabilise ; on obtient une densité de $\rho = 2.22$ $g \cdot cm^{-3}$ pour une cellule de taille $L = 85.3$ Å. A partir de là, une surface libre le long de z est générée comme pour le système S1. Là encore on observe le saut d'énergie engendré par la coupure des liaisons interatomiques aux deux surfaces de l'échantillon. Contrairement au cas du protocole S1, tous les atomes sont conservés dans la cellule de simulation lors de la suppression des conditions périodiques. On laisse finalement l'énergie se stabiliser à 300 K pendant 10000 ps (courbe bleue).

Il y a deux difficultés techniques notables. D'abord, pour bien conserver l'énergie avec le schéma d'intégration de "Verlet vitesses", il se trouve qu'il est nécessaire de réduire d'un facteur environ égal à 2 le pas de temps après qu'on a créé une surface libre par rapport à la configuration en cellule périodique dans toutes les directions. C'est une observation empirique, faite pour le potentiel de Tersoff, et pour laquelle nous n'avons pas d'explication. Une deuxième difficulté est que la création soudaine des surfaces libres induit des changements abrupts de la microstructure au niveau des surfaces créées. Cela se manifeste par l'éjection de particules. Pour les conserver dans la cellule de simulation et qu'elles se rattachent à la surface du substrat, des conditions de réflexion sont imposées près des surfaces libres.

4.1.2. Algorithme utilisé pour simuler le dépôt

Comme discuté au chapitre 2, on va simuler le dépôt sur un substrat d'une surface de quelques nm^2, par une série d'impacts qui modélisent l'arrivée à la surface de particules issues de la source. La distance entre la source et le substrat ($\simeq 1$ m) étant très grande devant la taille caractéristique de la source ($\simeq 1$ cm), on considérera cette dernière comme ponctuelle. Ainsi, puisque le porte-substrat est

hémisphérique, on supposera que les particules émises arrivent en incidence normale sur la surface.

Sous ces hypothèses, le schéma général de l'algorithme est le suivant :

1. **Introduction d'une ou plusieurs particules dans la cellule de simulation.** On modélise l'arrivée d'une particule en l'introduisant au-dessus du film avec une vitesse dirigée vers le substrat (le film croît selon la direction z, dans le sens des z positifs). Pour introduire une particule, on commence par tirer aléatoirement les coordonnées x et y de son barycentre (son orientation est tirée aléatoirement). Ensuite, on lui assigne une énergie cinétique associée à la quantité de mouvement totale dans la direction z. La quantité de mouvement de la particule dans les directions horizontales x et y est nulle, puisque l'impact se produit en incidence normale. Pour éviter de perdre du temps à résoudre la dynamique de l'ensemble du système pendant que la particule se déplace vers le substrat, on fixe sa position verticale en la positionnant le plus près possible de la surface. Pour cela, on détermine la position de l'atome le plus haut dans la simulation dans le cylindre de centre (x,y) et de rayon $\sim r_c$, avec r_c le rayon de coupure des interactions entre atomes. Ensuite, on place la particule à une distance légèrement plus grande que r_c de cet atome.
2. **Simulation microcanonique de l'impact.** À partir de cette situation initiale, on résout l'impact en laissant le système évoluer selon une dynamique microcanonique (à énergie constante) avec le schéma d'intégration de Verlet-vitesses. On simule de cette manière la dynamique du système entier pendant un temps suffisament long pour que l'énergie des particules incidentes se stabilise. On constate qu'une durée de 16 ps est suffisante (voir ci-après). Il faut noter que comme on a introduit une particule avec une quantité de mouvement selon z, la quantité de mouvement de tout le système est non nulle : il pourrait être en mouvement vers les z négatifs. Pour éviter cet artefact, on impose que la vitesse moyenne des atomes du substrat est nulle à tout instant.
3. **Élimination des particules non condensées.** À l'issue de l'étape microcanonique, on identifie les particules éjectées ou réfléchies par la surface et on les élimine. Ceci est réalisé de façon assez rudimentaire en mesurant la position verticale la plus haute z_{max} des atomes dans la simulation avant introduction de la particule, et en supprimant tous les atomes positionnés à des hauteurs plus grandes que $z_{max}+d$, où d est une distance légérement supérieure au rayon de coupure r_c.
4. **Thermalisation.** Pour finir, l'ensemble du système est thermalisé pendant 4 ps, en utilisant un thermostat de type Nose-Hoover [198]. Cette étape permet de maintenir la température du système constante, comme c'est le cas dans les expériences de dépôt (voir chapitre 1). Sauf mention contraire, tous les dépôts ont été réalisés à 300 K. On élimine encore les particules non condensées apparues à l'issue de cette étape, de la même manière qu'à l'étape 3.

Dans la suite, on appellera "cycle" les étapes 1 à 4 de ce schéma.

Ce protocole est illustré sur les figures 4.2-a et b. Pour élaborer ces figures, on a appliqué le schéma décrit ci-dessus, avec le potentiel de Tersoff, en introduisant à chaque cycle deux particules de SiO et une particule de O_2, chacune ayant une énergie cinétique de 1 eV. Le substrat utilisé est de grande

taille (41472 atomes) et a été préparé selon le protocole S2. Les mesures représentées sur ces figures ont été réalisées après $\simeq 4$ nm de croissance. Le temps en abscisse correspond au temps total de la simulation depuis le tout premier cycle du dépôt. Chaque marche correspond à un cycle de l'algorithme et les deux figures représentent les mêmes cycles. À chaque cycle, une molécule de O_2 et deux molécules de SiO sont insérées. À gauche, on représente l'évolution de la moyenne des positions verticales de tous les atomes insérés au début d'un cycle. À droite, on représente la moyenne de leur énergies potentielles. On peut voir que pour chaque impact, l'énergie et la position moyenne des atomes incidents sont stabilisés avant la fin des 20 ps. C'est cette observation qui justifie l'utilisation d'une durée de cycle de 16 ps. Par contre, on observe parfois des événements de relaxation comme après le premier impact, où l'énergie chute après 11 ps, puis se restabilise rapidement. Ces événements existent et posent la question de l'existence d'événements thermiquements activés, mais nous n'avons pas moyen d'effectuer une étude statistique permettant de mieux les caractériser. Il est aussi possible que l'impact mette en jeu des phénomènes plus ou moins longs à résoudre : rebond, stabilisation autour du point d'impact, échauffement local et diffusion, réarrangement des atomes autour du point d'impact, dissociation des atomes de la molécule incidente,... Notre étude qualitative montre qu'en moyenne, l'ensemble de ces événements se réalisent en un temps inférieur à la dizaine de picosecondes.

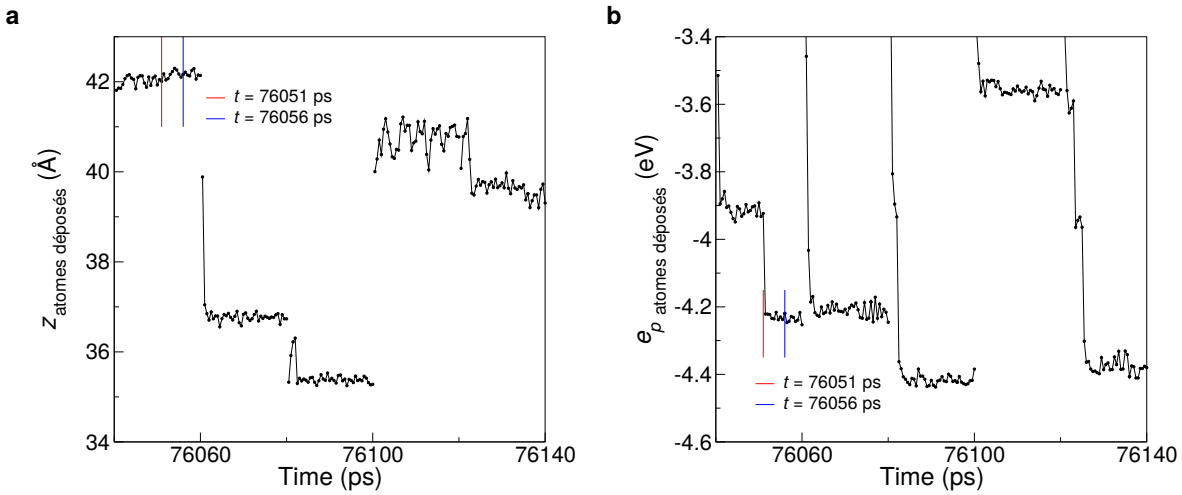


FIGURE 4.2. *Simulation avec le potentiel de Tersoff de 4 impacts de particules, d'énergie cinétique incidente $e_c = 1$ eV, sur un substrat de 41472 atomes préparé selon le protocole S2.* ***(a)*** *Évolution de la moyenne de la position verticale des atomes qui viennent d'être insérés dans la cellule de simulation et de* ***(b)*** *leur énergie potentielle moyenne.*

La première étape de l'algorithme, l'introduction de particules, est celle pour laquelle nous avons développé le plus de variantes. En effet, ne connaissant ni quelles particules sont émises de la source, ni la distribution de leur énergie, nous avons testé l'influence de ces paramètres en introduisant :

- les particules avec une énergie cinétique constante donnée.
- les particules avec une énergie distribuée selon la loi d'effusion en cellule de Knudsen [voir équation (2.2)].
- des particules de composition chimique différente : SiO, SiO-O_2 et SiO_2.

— les particules avec une énergie constante et de l'énergie cinétique dans les degrés de liberté internes.

4.1.3. Analyse des films obtenus

Pour caractériser les films produits numériquement, on va s'intéresser à 3 propriétés qui reviennent souvent dans les études expérimentales de dépôt : la densité ρ, la stœchiométrie $S_{\mathrm{O/Si}} = N_{\mathrm{O}}/N_{\mathrm{Si}}$ et la contraintes intrinsèque σ_h, avec

$$\sigma_h = \frac{\sigma_{xx} + \sigma_{yy}}{2} \tag{4.1}$$

On étudiera aussi l'énergie potentielle par atome e_p. Ces propriétés sont susceptibles d'évoluer le long de l'épaisseur du film, c'est pourquoi on va en mesurer les profils selon l'axe de croissance (axe z).

Pour construire ces profils, on divise la cellule de simulation en tranches T le long de l'axe z. L'interface substrat–film est située autour de $z = 0$ et le film se trouve du côté des z positifs. Une tranche est définie comme par le volume V_T compris entre deux hauteurs z_b et z_h. Elle contient N_T atomes. Ensuite, on définit :

$$\begin{aligned}
\rho^T &= \frac{1}{V_T} \sum_{i \in T} m_i \\
{S_{\mathrm{O/Si}}}^T &= \frac{\text{Nombre d'atomes de O dans } T}{\text{Nombre d'atomes de Si dans } T} \\
{\sigma_h}^T &= \frac{1}{V_T} \sum_{i \in T} {\sigma_h}^i \\
{e_p}^T &= \frac{1}{N_T} \sum_{i \in T} {e_p}^i
\end{aligned} \tag{4.2}$$

Les deux premières équations sont directes et indépendantes du potentiel d'interaction utilisé. Pour les deux dernières, qui donnent la contrainte et l'énergie potentielle, on utilise dans le cas des potentiels de Tersoff et de BKS les mesures de la contrainte par atome $\underline{\underline{\sigma}}_i$ et de l'énergie potentielle par atome ${e_p}^i$ telles qu'implémentées dans LAMMPS [199].

On précisera pour toutes les mesures l'épaisseur des tranches utilisées pour construire les profils.

4.2. Résultats numériques avec le potentiel de Tersoff

Dans cette section, on va simuler la croissance de films en utilisant le potentiel de Tersoff. C'est le premier potentiel que nous avons utilisé et celui avec lequel nous avons testé l'influence du plus grand nombre de paramètres.

4.2.1. Données préliminaires et effet de substrat

Comme on l'a vu plus haut, les conditions de préparation d'un substrat de silice amorphe affectent les propriétés de sa surface libre et pourraient donc en principe avoir une influence sur la croissance du film. Pour tester cette éventualité, on simule des dépôts sous vide poussé sans particule de gaz résiduel, sur des substrats de grande taille (41472 atomes) préparés selon les protocoles S1 et S2.

Pour ce dépôt, on introduit à chaque cycle une molécule de O_2 et deux molécules de SiO [1]. Pour simplifier la situation, on envoie toutes les particules avec une énergie constante, dont on teste deux valeurs : $e_c = 0.1$ eV et 1 eV, ce qui est à comparer avec les 0.26 eV obtenus pour une cellule de Knudsen à 1500 K.

Les films obtenus sur les substrats de type S2 sont représentés sur la figure 4.3. On peut voir une nette différence entre la microstructure du substrat et celle des films. La densité du substrat apparaît en effet plus homogène que celle des films. Par ailleurs, les films déposés à 0.1 eV sont moins denses que ceux déposés à 1 eV, et leur structure présente de très petits "pores".

On rapelle que les substrats ont une surface libre de $\sim 8.5 \times 8.5$ nm^2. Les films représentés ont une épaisseur d'environ 10 nm. Le film déposé à 1 eV contient 17187 Si et 32755 O ($S_{O/Si} = 1.906$). Il a été déposé à partir de 9400 cycles (18800 SiO et 9400 O_2), c'est-à-dire en 188 ns. Le film à gauche (0.1 eV) a été déposé en autant de cycles, mais contient moins d'atomes : 14453 Si et 26447 O ($S_{O/Si} = 1.83$). Ainsi, on voit que le coefficient de collage des atomes incidents augmente avec leur énergie cinétique, et que celui des atomes de silicium est plus élevé que celui des atomes d'oxygène.

Passons maintenant à l'analyse des profils. On les représente sur la figure 4.4, pour les 4 films déposés (à 0.1 eV et 1 eV, sur des substrats de type S1 et S2). Sur ces graphiques, les substrats correspondent à la région $z < 0$, l'interface substrat–film à $z = 0$ et les films à $z > 0$. On note que la contrainte dans les substrats préparés selon S1 est très en tension ($\simeq$ 1300 MPa), tandis que les substrats préparés selon S2 sont presque libres de contrainte ($\simeq$ 100 MPa). Ceci vient du fait que la préparation des substrats de type S1 est faite à volume constant tandis que celle des substrats de type S2 est réalisée à pression constante, égale à zéro. La faible tension observée dans les substrats de type S2 est due à la tension de surface et est apparue à la création de la surface libre. La densité des deux substrats est également très différente, puisque les substrats de type S1 ont une densité proche de 2.45 g$\cdot$cm^{-3} et les substrats

1. Notons que lorsqu'on a fait ce test, la distance entre les atomes des molécules n'était pas rigoureusement leur distance d'équilibre, si bien que les molécules présentaient une légère vibration, avec une énergie cinétique oscillant autour de 0.015 eV. On a vérifié plus tard que cela n'a aucune incidence sur les dépôts.

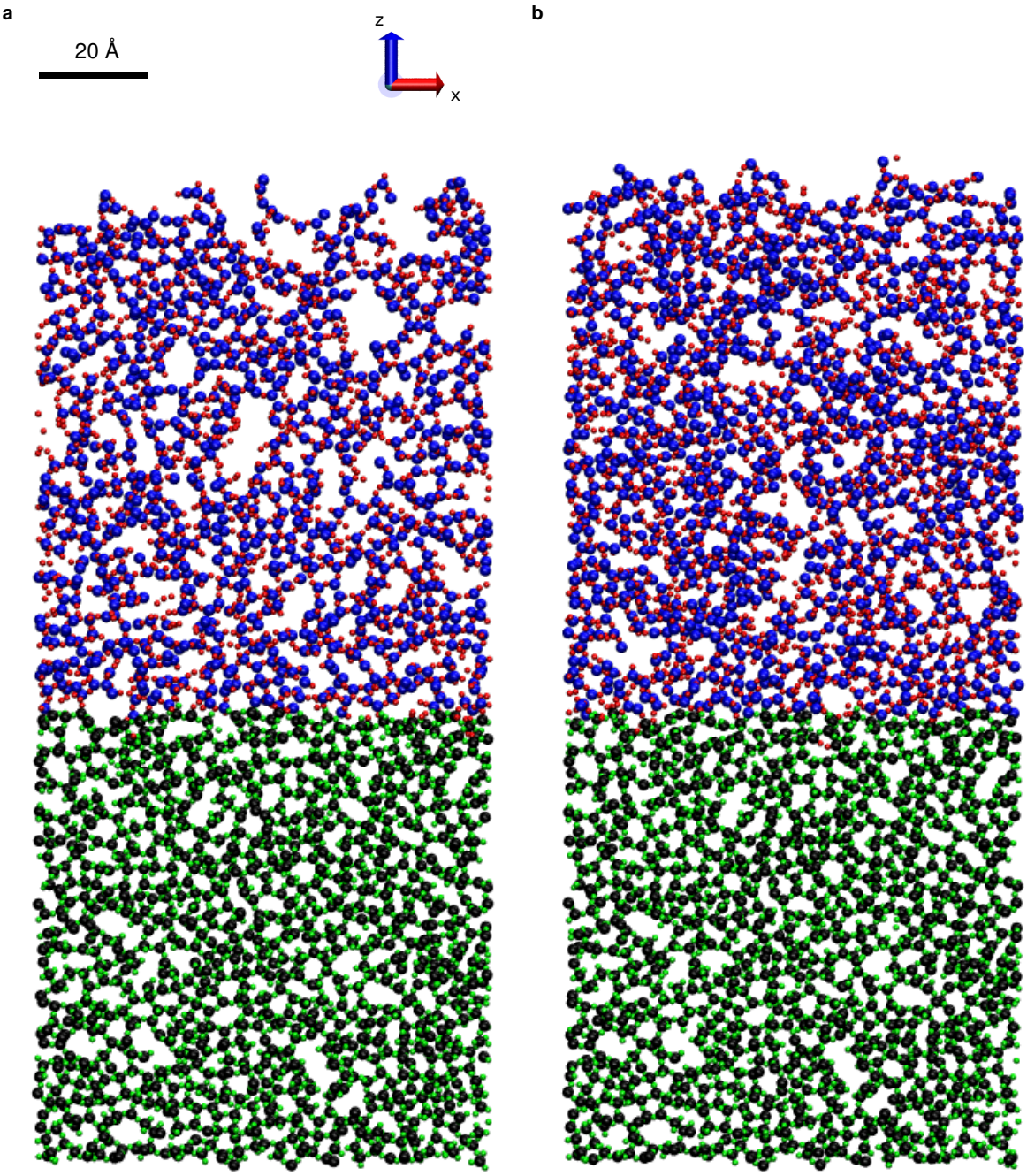


FIGURE 4.3. *Tranches de 6 Å d'épaisseur d'un système formé d'un substrat de silice (Si : noir, O_2 : vert) et d'un film de SiO_x (Si : bleu, O_2 : rouge). Le substrat a été préparé selon le protocole S2. Les films ont été obtenus en envoyant à chaque cycle une molécule de O_2 et deux molécules de SiO avec des énergies cinétiques d'impact constantes, égales à $e_c = 0.1$ eV **(a)** et $e_c = 1$ eV **(b)**. La température de dépôt est de* 300 K.

de type S2 ont une densité voisine de 2.2 $g \cdot cm^{-3}$. Par contre, les énergies potentielles par atome sont très proches dans les deux cas. Pour finir, les deux types de substrats sont formés de silice amorphe et leur nombre d'atomes d'oxygène est donc égal à deux fois celui d'atomes de silicium.

Les films déposés s'étendent dans la région $z > 0$. L'interface entre les substrats et les films est très visiblement marquée par les évolutions abruptes des propriétés mesurées. Par exemple, l'énergie

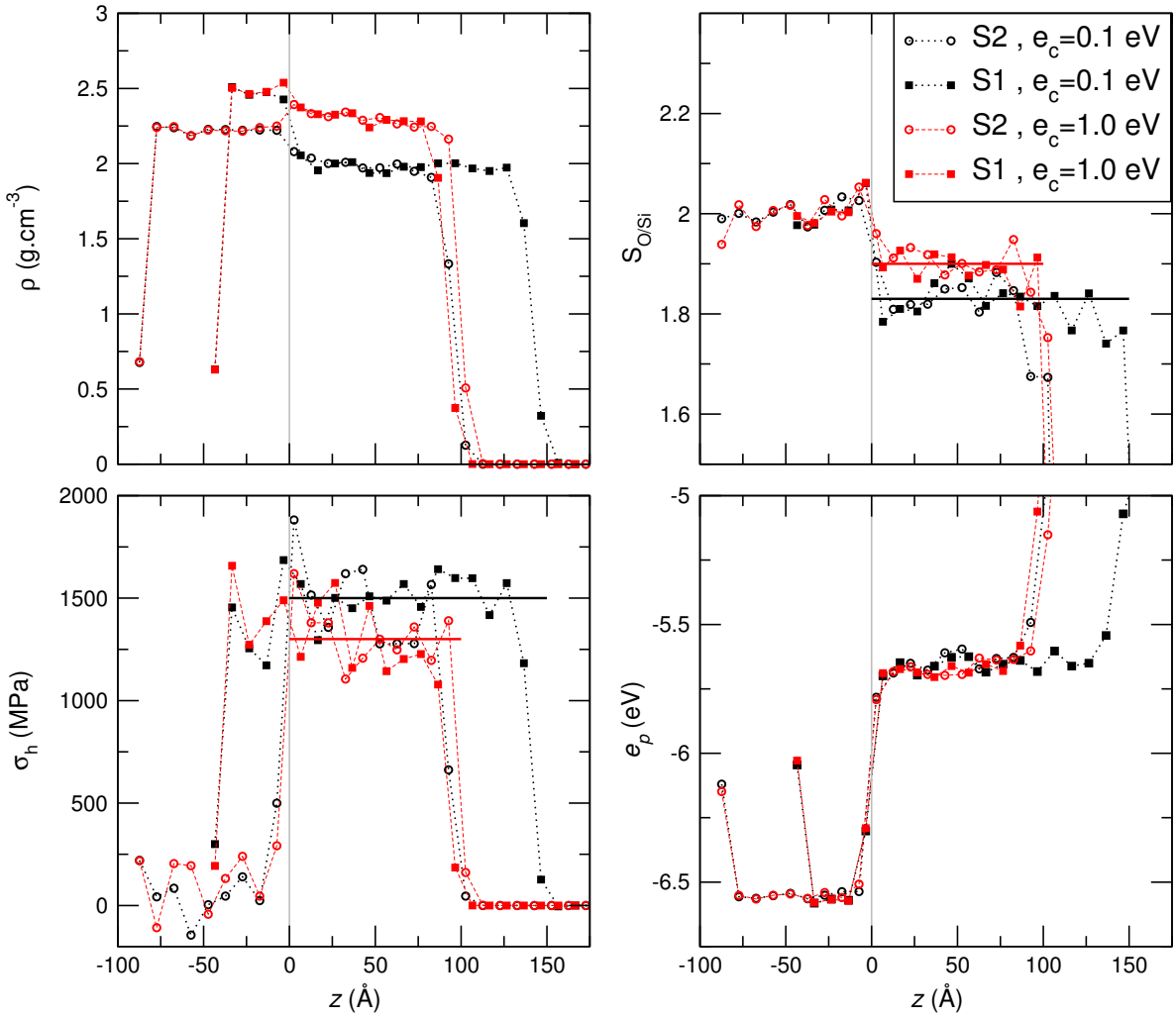


FIGURE 4.4. *Effet du protocole de préparation du substrat sur les films déposés. Les dépôts sont réalisés avec des particules d'énergie incidente* $e_c = 0.1$ eV*, sur un substrat de taille* $\sim 8.53 \times 8.53$ nm^2*. Les profils sont mesurés sur des tranches de* 10 *Å.*

potentielle par atome passe de -6.5 eV à -5.6 eV en 10 Å. De la même façon, la surface libre des films est marquée par une variation abrupte des profils, qui deviennent tous égaux à zéro. Pour finir, il faut noter que toutes les grandeurs mesurées, notamment dans le film le plus épais (dépôt sur un substrat S2 à 0.1 eV), atteignent un plateau à $z \simeq 50$ Å, autour duquel elles se stabilisent, avant de chuter vers 0 à l'extrémité du film. Ces données suggèrent que les propriétés des films atteignent rapidement une valeur constante dans leur épaisseur et que cette valeur peut être mesurée en faisant croître des films d'une dizaine de nanomètres.

On observe une différence importante entre les mesures de densité et d'énergie potentielle, qui sont assez homogènes dans l'épaisseur du film, et celles de stœchiométrie et de contraintes, qui sont marquées par de grandes fluctuations. Cependant, pour chaque film, ces fluctuations ont lieu autour d'une valeur moyenne clairement identifiable. Pour évaluer cette valeur, on moyenne les données sur une région comprise entre $z = 0$ et la surface libre des films (marquée par la chute des profils vers 0). Les valeurs ainsi mesurées sont représentées par des traits épais continus sur les graphes de contrainte et

de stœchiométrie de la figure 4.4.

Si ce protocole de mesure permet de mettre en évidence des différences notables entre les films déposés à 0.1 eV et 1 eV, on ne note aucune différence systématique entre les deux substrats utilisés. Par ailleurs, on peut faire un certain nombre de remarques sur les propriétés des films déposés :

— La densité des films vaut : $\rho(0.1\text{ eV}) \simeq 1.98\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et $\rho(1\text{ eV}) \simeq 2.29\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$: on retrouve ce qu'on avait constaté visuellement sur la figure 4.3, à savoir que les films déposés à 1 eV sont plus denses que ceux déposés à 0.1 eV.

— Les films sont légèrement déficients en oxygène par rapport à la composition des particules envoyées. En effet, on mesure : $S_{\text{Si/O}}(0.1\text{ eV}) = 1.83$ et $S_{\text{Si/O}}(1\text{ eV}) = 1.9$. Ceci est dû au fait que les atomes d'oxygène rebondissent plus que les atomes de silicium lors de l'impact. Si on note γ_X le coefficient de collage des atomes d'espèce X incidents, on obtient pour les films déposés sur le substrat de type S2 : $\gamma_O(1\text{ eV}) = 0.87$, $\gamma_{Si}(1\text{ eV}) = 0.91$, $\gamma_O(0.1\text{ eV}) = 0.70$ et $\gamma_{Si}(0.1\text{ eV}) = 0.77$. Les atomes d'oxygène sont donc plus souvent réfléchis.

Ces deux observations, l'augmentation de la densité et du taux de particules incidentes condensées avec l'augmentation de l'énergie d'impact, suggèrent que les particules plus énergétiques ont tendance à trouver leur place plus profondément dans le film lors de l'impact. À noter aussi que :

— L'énergie potentielle dépend très peu de l'énergie d'impact pour les deux valeurs testées : $e_p(0.1\text{ eV}) \simeq -5.68\text{ eV}$ et $\sigma_h(1\text{ eV}) \simeq -5.65\text{ eV}$. Par contre, il est important de noter que dans les deux cas, l'énergie potentielle par atome dans les films est bien plus élevée que dans le substrat ($e_p = -6.55\text{ eV}$), alors que les deux sont à la même température. Cette différence montre clairement l'état hors d'équilibre des films déposés.

— Comme on l'a discuté plus haut, les contraintes fluctuent beaucoup le long de l'épaisseur des films. On mesure les valeurs moyennes : $\sigma_h(0.1\text{ eV}) \simeq 1.5\text{ GPa}$ et $\sigma_h(1\text{ eV}) \simeq 1.3\text{ GPa}$: dans les deux cas, les films sont sous forte tension.

Temps de calcul : Pour effectuer les simulations de dépôt, on utilise la version parallélisée de LAMMPS. Sur nos machines, avec 64 cœurs logiques, le temps mis pour produire un des films représentés sur la figure 4.3 est de 50 jours avec un pas de temps de 0.5 fs. Pour un film déposé sur un substrat de type S1, qui contient deux fois moins d'atomes, il faut 40 jours pour simuler les 9400 cycles nécessaires pour former les films représentés sur la figure 4.3.

4.2.2. Effet de taille

Ici, on va comparer les films obtenus sur un grand ($\sim 8.53 \times 8.53\text{ nm}^2$) et un petit substrat ($\sim 4.265 \times 4.265\text{ nm}^2$), toutes choses égales par ailleurs. Commençons par rappeler qu'on appelle cycle l'ensemble des 4 étapes de l'algorithme de dépôt décrit ci-dessus. La durée de l'ensemble de ces 4 étapes est de 20 ps. Précédemment, on a déposé sur les grands substrats l'équivalent de 2 SiO_2 par cycle (sous la forme de 2 SiO et 1 O_2). Pour comparer des dépôts sur des substrat de tailles différentes, il faut que le flux de particules incidentes soit le même quelle que soit la taille de substrat utilisée. Comme la surface du petit substrat est 4 fois plus petite que celle du grand, on va donc injecter sur le

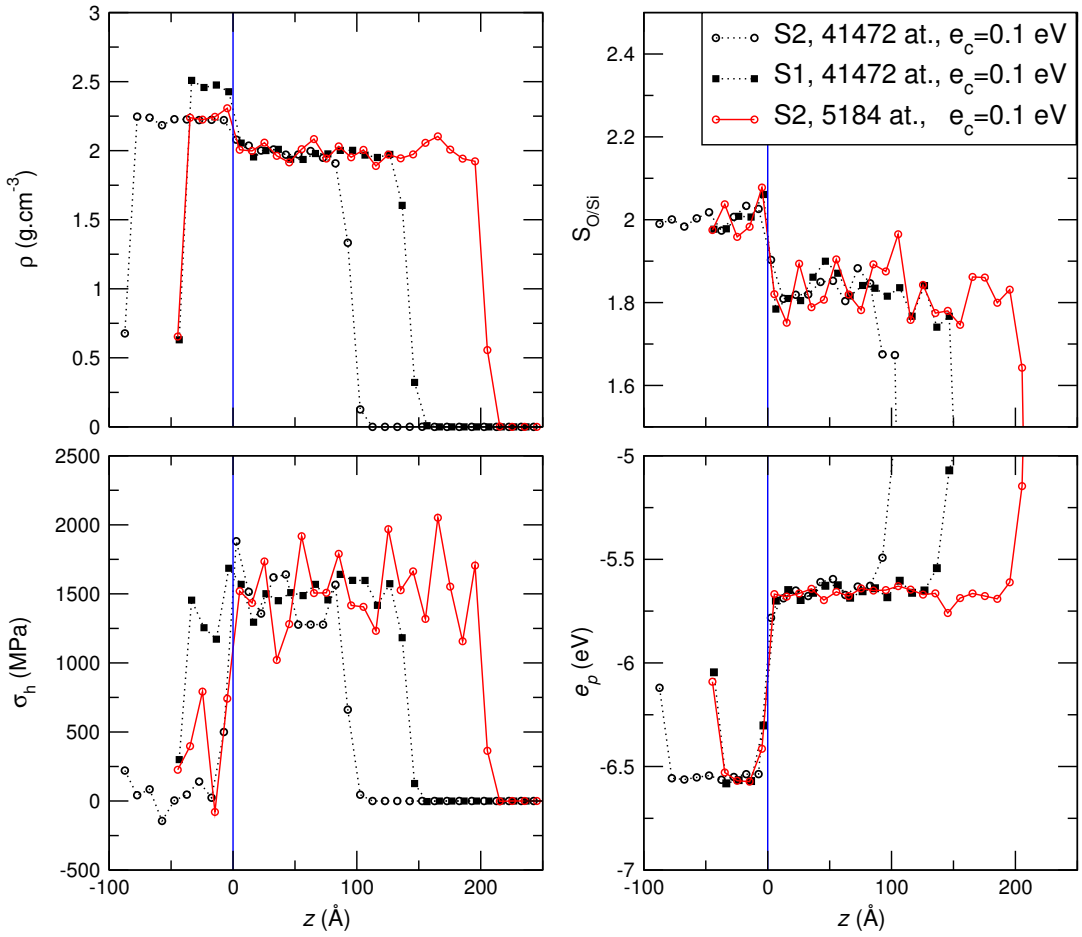


FIGURE 4.5. *Effet de la taille du substrat sur les films déposés, avec le potentiel de Tersoff. Les particules ont une énergie d'impact constante, égale à* $e_c = 0.1$ eV. *Les substrats utilisés ont une taille de* $\sim 8.53 \times 8.53\,\text{nm}^2$ *(cercles et carrés noirs) ou une taille de* $\sim 4.26 \times 4.26\,\text{nm}^2$ *(cercles rouges). Les profils sont mesurés sur des tranches de* 10 *Å pour tous les systèmes.*

petit substrat l'équivalent de 2 SiO_2 tous les 4 cycles. Pour ce faire, on va répéter des séquences de 4 cycles comme suit :

1. Insertion de 1 SiO.
2. Insertion de 1 O_2.
3. Insertion de 1 SiO.
4. Pas de particules insérées, mais le cycle est quand même simulé.

Les résultats sont présentés sur la figure 4.5. On n'observe aucune différence significative entre les valeurs moyennes obtenues avec les deux tailles de substrat. Cela est particulièrement clair pour les profils de densité et d'énergie potentielle, qui fluctuent très peu même sur les petits systèmes. Pour les profils de stœchiométrie et de contraintes, les fluctuations sont nettement plus importantes pour les petits systèmes. Néanmoins, elles oscillent autour d'une valeur moyenne approximativement indépendante de la taille de substrat.

Temps de calcul : Il faut autant de cycles pour faire croître un film de 100 Å d'épaisseur sur un petit substrat que sur un grand substrat. Sur nos machines de 64 cœurs, cela prend environ 10 jours pour un petit substrat. Pour faire croître un film deux fois plus épais, il faut presque 30 jours : la simulation devient de plus en plus coûteuse à mesure que le film croît parce que la cellule contient de plus en plus d'atomes. L'idée de notre étude étant de tester l'influence d'un maximum de paramètres du dépôt avant de mener des études statistiques plus précises, on utilisera des substrats de petite taille pour tous les nouveaux dépôts présentés dans la suite.

4.2.3. Effet de la température du substrat

Pour tester l'influence de la température du substrat, on a comparé les films obtenus dans les sous-sections précédentes (à 300 K) à des films déposés sur un petit substrat à 600 K. Ce substrat a été préparé en suivant le protocole S2, mais avec la température de 600 K au lieu de 300 K, et le dépôt suit exactement le même schéma que celui utilisé pour le film déposé sur le petit substrat dans la sous-section 4.2.2, excepté bien sûr pour la température. Pour la comparaison, avant de calculer les propriétés des films déposés sur le substrat chaud, on a maintenu ces derniers à 300 K pendant 2.5 ns.

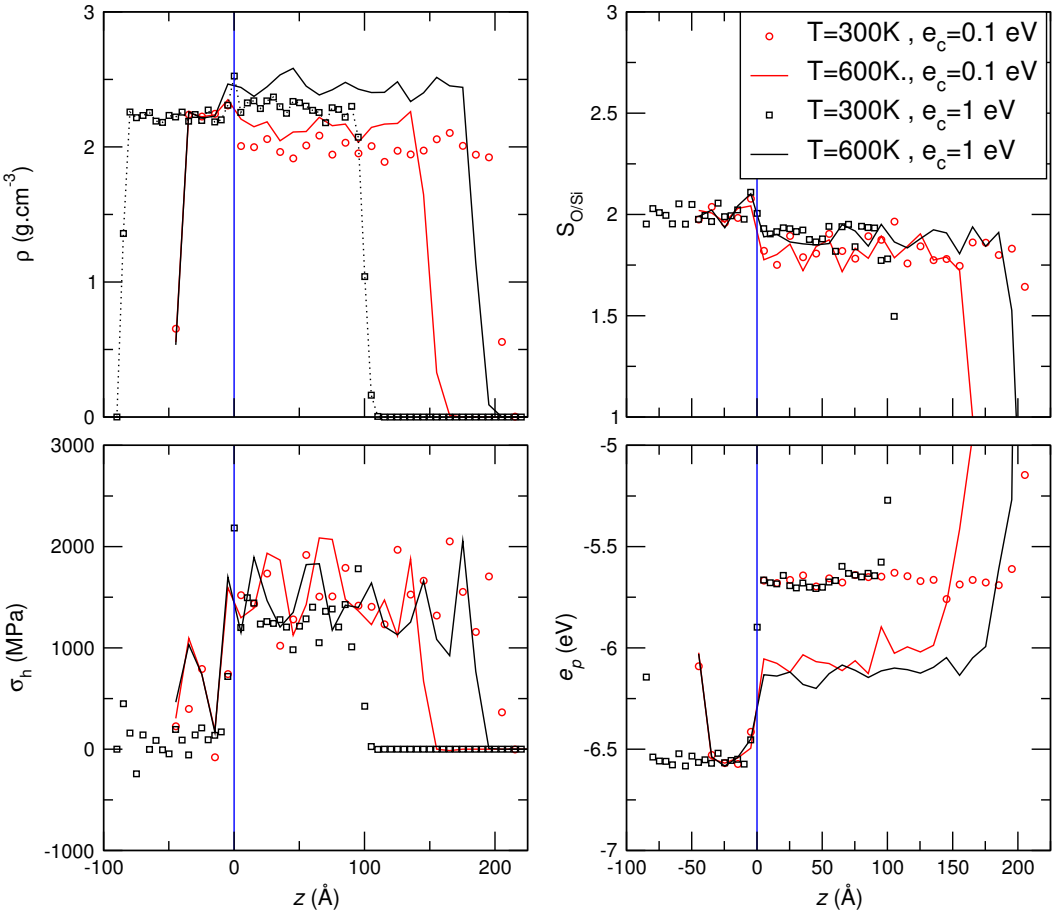


FIGURE 4.6. *Effet de la température du substrat pendant le dépôt, avec le potentiel de Tersoff. Les données à $T = 300$ K et 1 eV ont été obtenus sur un grand substrat, les autres sur un petit. Les profils sont mesurés sur des tranches de 10 Å pour tous les systèmes, sauf pour le grand substrat, où des tranches de 5 Å sont utilisées.*

Les résultats, reportés sur la figure 4.6, montrent que la densité est plus élevée pour les films déposés sur le substrat chaud que sur le substrat froid, et l'énergie par atome plus faible. Ces deux observations suggèrent que des événements activés se sont produits pour les dépôts à haute température, qui ont permis aux films d'atteindre un état mieux relaxé. Il faut cependant noter que l'élévation de température affecte le mécanisme de collage des particules incidentes, comme le montre le fait que la stœchiométrie du film déposé à 600 K et 1 eV est plus déficiente en oxygène que celle du film déposé à 300 K et 1 eV. Ainsi, les variations des propriétés des films pourraient provenir uniquement de la modification des impacts des particules incidentes (coefficient de collage par exemple). Notons que la contrainte moyenne n'est pas affectée par l'élévation de température.

4.2.4. Effet de la distribution des énergies d'impact

Jusqu'à présent, on a déposé des films en introduisant des particules avec une énergie cinétique d'impact constante. Or on sait que dans le cas de la cellule de Knudsen, les particules sont émises avec une énergie distribuée selon une loi Gamma (voir chapitre 2), ce qui est susceptible d'affecter les propriétés des dépôts. Pour tester cette éventualité, on dépose des particules avec une énergie cinétique d'impact distribuée la loi d'effusion :

$$p(e_c) = \frac{1}{(k_B T_s)^2} e_c \exp\left(-\frac{e_c}{k_B T_s}\right) \tag{4.3}$$

où T_s est la température de la source (du gaz dans une cellule de Knudsen par exemple). On rappelle que l'énergie moyenne de cette distribution est $2k_BT_s$ et l'énergie la plus probable k_BT_s. Pour que les particules introduites atteignent le substrat dans un temps raisonnable, on impose que si l'énergie sélectionnée aléatoirement est inférieure à 0.04 eV, alors on assigne à la particule une énergie de 0.04 eV.

Les dépôts sont effectués en introduisant les molécules de SiO et O_2 comme décrit dans la sous-section 4.2.2, sur des substrats de petite taille. On se place dans le cas d'un dépôt à énergie moyenne de 1 eV, que l'on compare avec un dépôt étudié précédemment pour lequel toutes les particules incidentes avaient l'énergie cinétique de 1 eV (sur substrat de grande taille).

Comme le montrent clairement les résultats de la figure 4.7, à énergie d'impact moyenne égale, les propriétés des films ne dépendent pas sensiblement de la distribution de l'énergie cinétique d'impact, bien que la distribution testée (voir éq. (4.3)), le rapport de l'écart type sur la valeur moyenne est égal à environ 0.7.

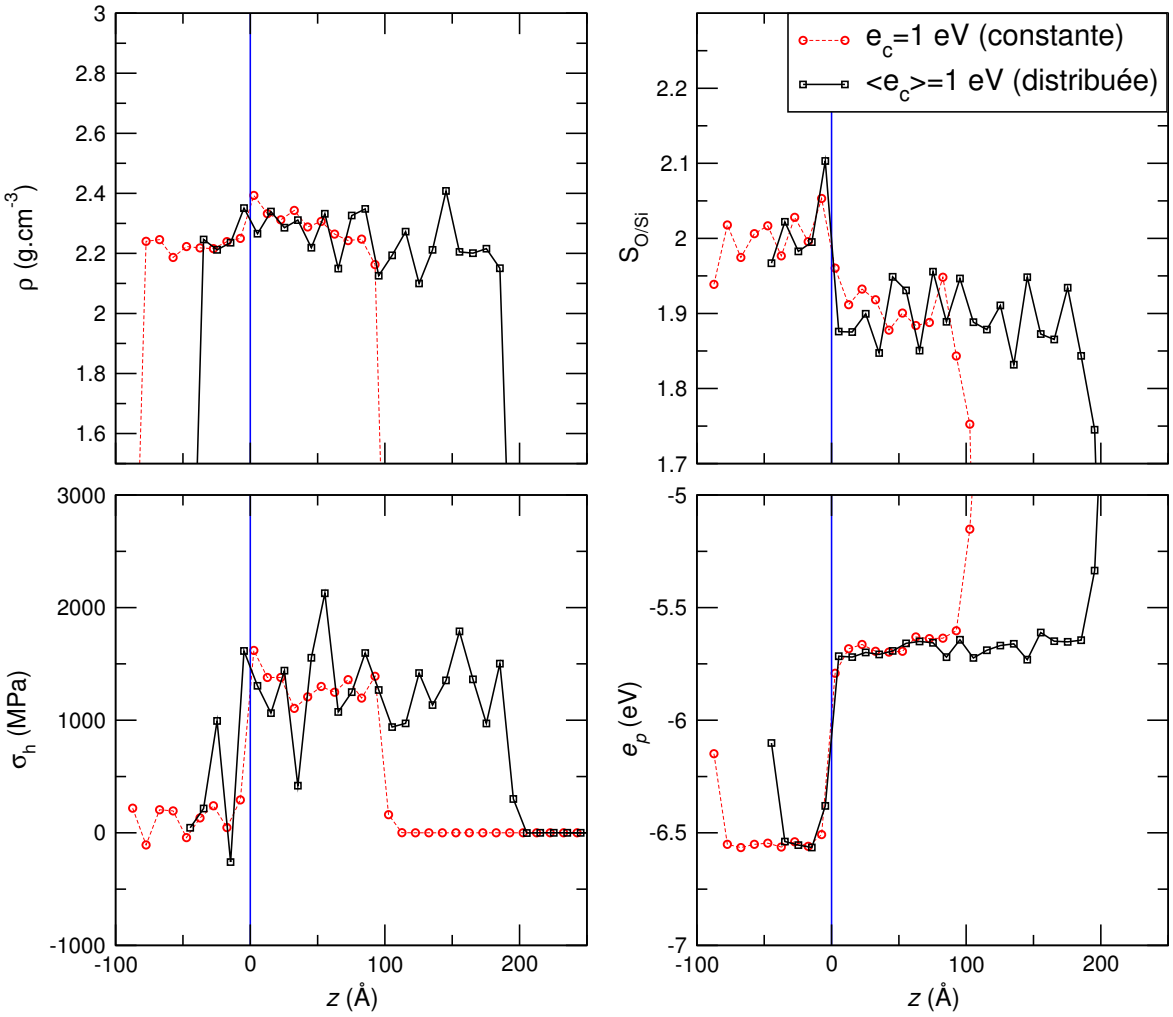


FIGURE 4.7. *Effet de la distribution des énergies d'impact des particules incidentes sur les films déposés. Les particules ont une énergie d'impact de moyenne égale* 1 eV, *distribuée selon la loi décrite dans l'équation 4.3 (symboles noirs) ou constante (symboles rouges). Les profils sont mesurés sur des tranches de* 10 *Å pour tous les systèmes.*

4.2.5. Effet de l'énergie d'impact

Comme on l'a discuté au chapitre 2 ainsi qu'à la sous-section 4.1.2 de ce chapitre, à l'exception du cas où l'évaporation est réalisée ne cellule de Knudsen, il y a d'importantes incertitudes sur la valeur moyenne de l'énergie d'impact des particules issues de la source. De ce fait, il est indispensable de faire varier l'énergie cinétique afin de comprendre comment elle affecte les propriétés des films déposés. Pour tester cela, on va utiliser de petits systèmes, et le protocole de dépôt décrit pour ces derniers dans la sous-section 4.2.2 sur l'effet de taille. Avec ce protocole, on va faire croître des films en envoyant des particules à des énergies de 0.1, 5 ou 10 eV.

Les résultats, représentés sur la figure 4.10 montrent une nette dépendance de toutes les propriétés des films avec l'énergie d'impact. Ainsi, à mesure que l'énergie d'impact augmente, l'énergie potentielle

par atome diminue, les films se densifient et la contrainte passe de tensile ($\sigma_h(0.1\,\text{eV}) \simeq 1.5$ GPa) à compressive ($\sigma_h(20\,\text{eV}) \simeq -0.75$ GPa). Seule la stœchiométrie n'est pas une fonction strictement monotone de l'énergie puisqu'elle sature autour de $\simeq 1.95$ à 5 entre 10 eV. Cela reste néanmoins plus élevé qu'à 0.1 eV, où $S_{\text{Si/O}}(0.1\,\text{eV}) \simeq 1.83$.

La diminution de l'énergie potentielle par atome avec l'augmentation de l'énergie cinétique ne signifie pas que les films déposés à forte énergie d'impact soient proches de l'équilibre thermodynamique, puisque leur densité est très éloignée de celle de la silice à 300 K. La densification et la mise en compression des films à plus haute énergie cinétique, ainsi que le fait que la stœchiométrie des films se rapproche de celles des particules introduites, sont des observations cohérentes avec l'idée, largement acceptée pour les dépôts par pulvérisation [200, 201], que les particules plus énergétiques s'enfoncent dans le film et le mettent en compression.

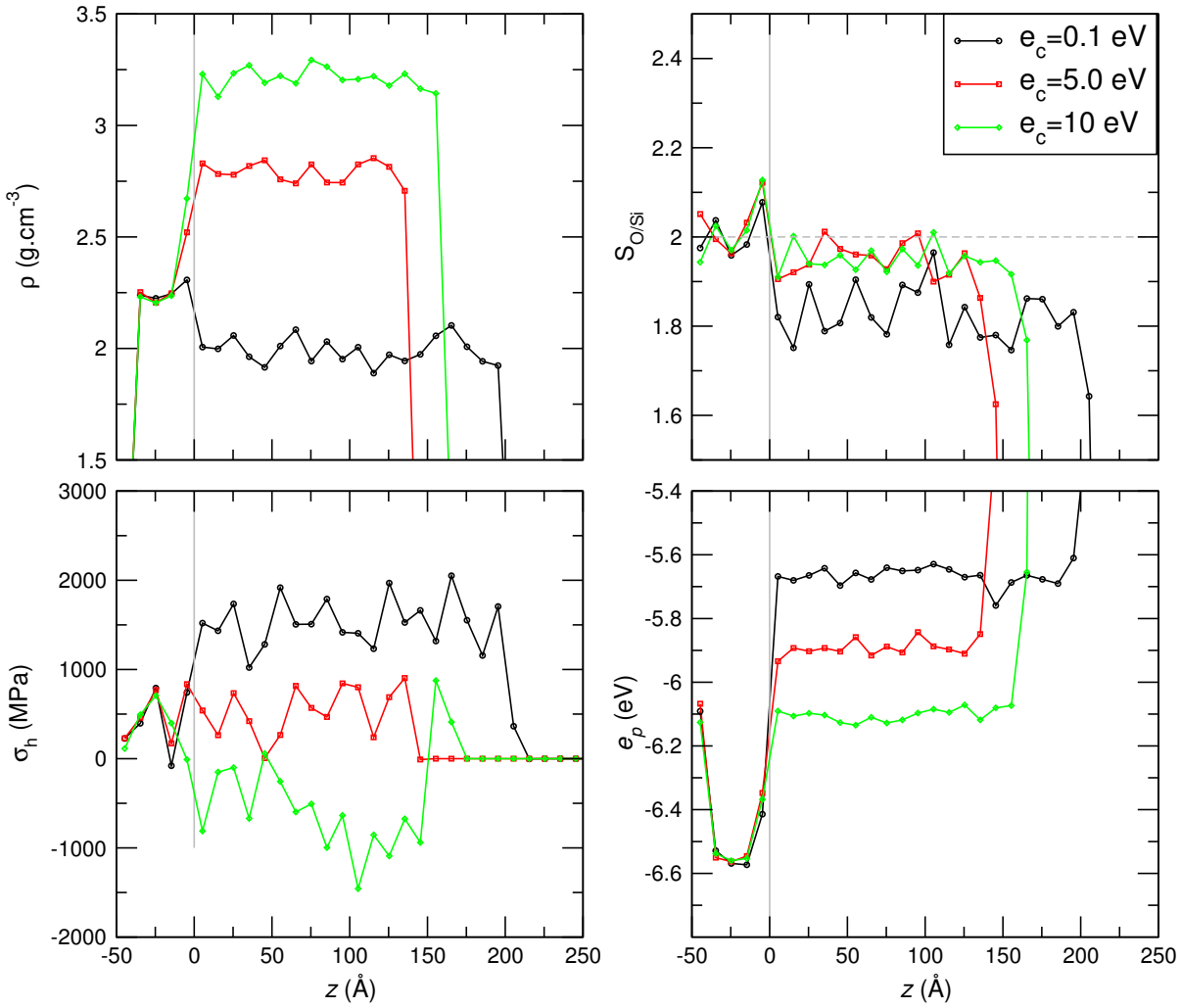


FIGURE 4.8. *Effet de l'énergie d'impact des particules incidentes sur les films déposés. Les particules ont une énergie d'impact constante, égale à* 0.1, 5 *ou* 10 eV. *Les substrats utilisés ont une taille de* $\sim 4.26 \times 4.26\,\text{nm}^2$. *Les profils sont mesurés sur des tranches de* 10 Å *pour tous les systèmes.*

Cela étant, les films en compression obtenus à 10 eV présentent une densité considérable, de 3.2 $g \cdot cm^3$, qui n'est pas du tout pertinente par rapport aux valeurs reportées dans les expériences (voir chapitre 1). On verra plus tard dans ce chapitre que cet effet est la conséquence d'un artefact du potentiel de Tersoff, qui représente mal la répulsion à courte portée entre atomes.

4.2.6. Effet de la composition chimique des particules issues de la source

On a vu dans la discussion des différentes techniques de vaporisation de SiO_2 (voir chapitre 2) qu'on ne connaît la composition des particules évaporées que dans le cas d'une évaporation en cellule de Knudsen, où le gaz qui effuse est la phase vapeur en équilibre avec la silice chauffée (deux tiers des molécules qui effusent sont des SiO et un tiers des O_2). Par contre on ne sait pas quelles particules sont émises dans les cas de l'évaporation libre de la vaporisation par canon à électrons. Des études suggèrent que la majorité des molécules émises de la surface d'une pastille de SiO_2 chauffée seraient des molécules de SiO_2 [129]. On envoie sur des petits substrats deux molécules de SiO_2 tous les 4 cycles, alors que précédemment on envoyait deux SiO et un O_2 tous les quatre cycles. Ainsi, les particules envoyées sont différentes mais les flux sont les mêmes.

On compare des dépôts de SiO_2 à 1 eV sur des petits substrats à des dépôts de SiO et O_2 sur des grands substrats (les flux entre petits et grands substrats sont identiques). Dans les deux cas, on considère les substrats de type S2. Notons pour finir que les molécules de SiO_2 envoyées sont exactement à l'équilibre, de sorte qu'elles ne contiennent pas d'énergie cinétique moyenne due aux degrés de liberté internes.

Les résultats sont reportés sur la figure 4.9. Des différences entre les deux dépôts sont clairement observables : le dépôt réalisé à partir de molécules de SiO_2 a une stœchiométrie égale à celle du substrat de silice, alors qu'elle est égale à $\simeq 1.9$ pour l'autre film. On peut comprendre cela en remarquant que les atomes d'oxygène dans les molécules de SiO_2 sont fortement liés au silicium, de sorte que si l'un des atomes de SiO_2 rebondit, toute la molécule rebondit. Par ailleurs, l'énergie potentielle par atome est nettement plus faible dans le cas du film déposé à partir de SiO_2. Il faudrait étudier plus en détails la microstructure pour rationaliser cette observation. Enfin, les contraintes sont plus tensiles avec les SiO_2 ($\simeq 1.6$ GPa contre $\simeq 1.3$ GPa pour l'autre film) ; par contre il est difficile de déterminer si les densités des deux films sont différentes, parce qu'on ne sait pas très bien quelle est la valeur stationnaire de la densité pour le film déposé à partir de SiO et O_2.

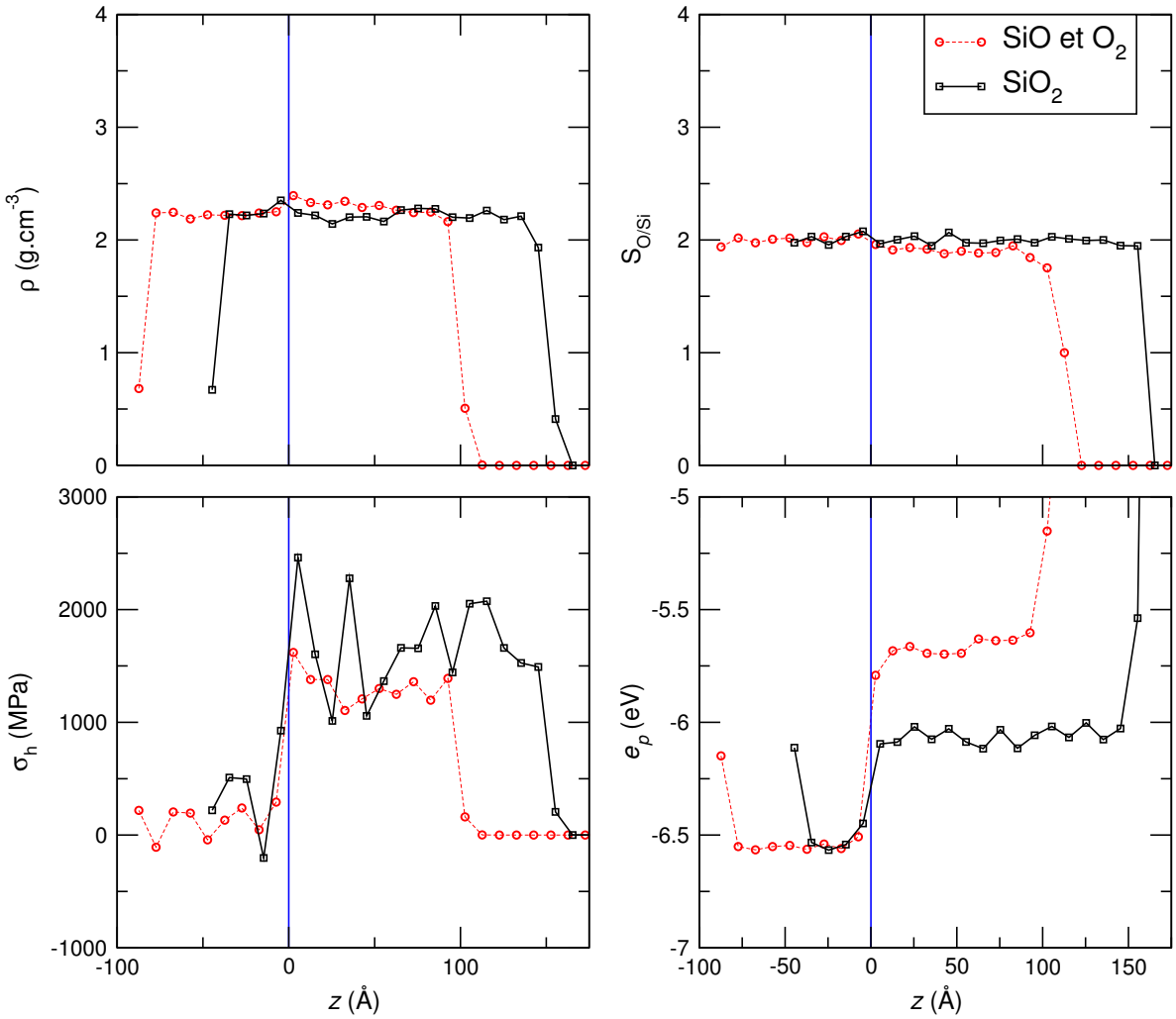


FIGURE 4.9. *Effet de la composition chimique des particules incidentes sur les films déposés. Les particules ont une énergie d'impact constante, égale à* $e_c = 1$ eV. *Les substrats utilisés ont une taille de* $\sim 8.53 \times 8.53$ nm^2 *(symboles rouges) ou une taille de* $\sim 4.26 \times 4.26$ nm^2 *(symboles noirs). Dans un cas des molécules de SiO et de* O_2 *selon le protocole décrit dans la sous-section 4.2.2 pour les grands systèmes (symboles rouges), dans l'autre des molécules de* SiO_2 *sont envoyées (symboles noirs). Les profils sont mesurés sur des tranches de* 10 Å *pour tous les systèmes.*

4.2.7. Bilan sur les dépôts avec le potentiel de Tersoff

Dans cette section, on a déposé des films avec le potentiel de Tersoff en suivant un même algorithme de dépôt, dont on a modifié systématiquement certains paramètres. Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'absence d'influence de certains de ces paramètres. Ainsi, le protocole de fabrication des substrats n'a pas d'influence sur les propriétés des films, qui se stabilisent rapidement (5 nm) autour d'une valeur moyenne constante. Par ailleurs, pour les deux tailles de substrats testées ($\sim 4.26 \times 4.26$ nm^2 et $\sim 8.53 \times 8.53$ nm^2), on n'a pas non plus observé de différence lors du dépôt.

Lorsque les films sont déposés sur un substrat à 600 K, ils semblent mieux relaxés qu'à 300 K, puis-

qu'ils sont légèrement plus denses et que l'énergie potentielle par atome est plus faible ; par contre les contraintes et la stœchiométrie sont les mêmes que le substrat soit froid ou chaud.

Afin de tester l'influence possible de la composition chimique des particules incidentes, on a fait croître des films soit par dépôt de SiO et de O_2 soit par dépôt de SiO_2. On a trouvé que l'énergie potentielle par atome et la stœchiométrie des films sont clairement affectées par la nature des particules envoyées. En particulier, le ratio du nombre d'oxygènes sur le nombre de silicium est très proche de 2 avec les molécules de SiO_2 alors qu'avec les molécules de SiO et de O_2 il est de l'ordre de 1.9, ce qui peut s'expliquer par le fait que les atomes de O sont entraînés dans le film par les atomes de Si. Les contraintes aussi sont affectées par la composition chimique des particules envoyées, puisqu'elles sont plus tensiles (de près de 300 MPa) pour le dépôt à partir de molécules de SiO_2. Nous ne savons pas pour le moment interpréter cette mise en tension, et une étude statistique plus poussée semble nécessaire pour quantifier précisément les différences observées pour la contrainte.

Un autre paramètre affecte encore plus notablement les propriétés des films déposés : l'énergie d'impact des particules incidentes. À mesure qu'elle augmente, les films sont plus en compression. Pour une énergie de 10 eV, on obtient des films en contrainte (compressive) de -600 MPa. C'est un peu plus que les valeurs expérimentales sous vide poussé (voir chapitre 1). Par contre, ces films ont une densité très grande ($\rho = 3.2\ \mathrm{g \cdot cm^{-3}}$) qui n'est pas réaliste du tout par rapport aux expériences.

Nous avons aussi aussi testé l'effet de la dispersion de l'énergie cinétique des particules incidentes et constaté qu'à énergie moyenne fixée, les propriétés du dépôt sont les mêmes que l'énergie d'impact soit distribuée ou constante.

4.3. Résultats numériques avec le potentiel de BKS

Dans cette section, nous présentons des résultats numériques obtenus avec le potentiel de BKS (voir chapitre 3 pour l'expression du potentiel et sa paramétrisation) et le même schéma numérique que précédemment. Comme on l'a fait avec le potentiel de Tersoff, on va évaluer l'influence d'un certain nombre de paramètres sur la croissance des films. L'étude avec le potentiel de Tersoff a montré que l'énergie d'impact contrôle sensiblement les propriétés des films, on commencera donc par étudier son influence. Tous les substrats utilisés ici sont de petite taille (5184 atomes, 4.39 nm^2) et ont été préparés selon le protocole S2.

Notons avant de présenter les résultats que les interactions Coulombiennes du potentiel de BKS imposent d'utiliser un rayon de coupure, de 10.17 Å. C'est grand par rapport au rayon de coupure du potentiel de Tersoff (2.8 Å). De ce fait, le nombre de voisins par atome est élevé et le calcul des forces est très long. Pour accélérer les calculs, on a tabulé le potentiel en suivant la méthode proposée dans [202]. Par ailleurs, toutes les simulations présentées dans cette section utilisent un pas de temps de 1 fs.

Avec le potentiel de BKS, on ne peut pas construire de molécules de O_2 (l'interaction entre atomes de O est décrite comme une simple répulsion). On introduira donc des molécules de SiO_2 dans toutes les simulations.

4.3.1. Effet de l'énergie d'impact

On commence par faire croître des films en introduisant une molécule de SiO_2 chaque cycle, avec une énergie cinétique fixée, de valeur 0.5, 1, 5 et 10 eV. Cette fois encore les molécules de SiO_2 ne sont pas tout à fait à l'équilibre et contiennent de l'énergie cinétique liée aux degrés de liberté internes. La valeur de cette énergie oscille autour de 0.16 eV.

Les résultats sont reportés sur la figure 4.10. Comme pour le cas du potentiel de Tersoff, l'énergie cinétique d'impact a un très fort effet sur les propriétés des films déposés. On retrouve les tendances observées pour la densité et la contrainte, à savoir qu'elles sont respectivement des fonctions croissantes et décroissantes de l'énergie d'impact. Par contre, la stœchiométrie semble ne pas en dépendre puisqu'elle reste constante et égale à 2. Cela est probablement lié au fait que l'on envoie des particules de SiO_2, qui entraînent les oxygènes dans le film. Enfin, l'énergie potentielle par atome est assez peu affectée par l'énergie d'impact, même si on peut voir qu'elle diminue légèrement lorsque l'énergie augmente, comme c'était le cas pour le potentiel de Tersoff.

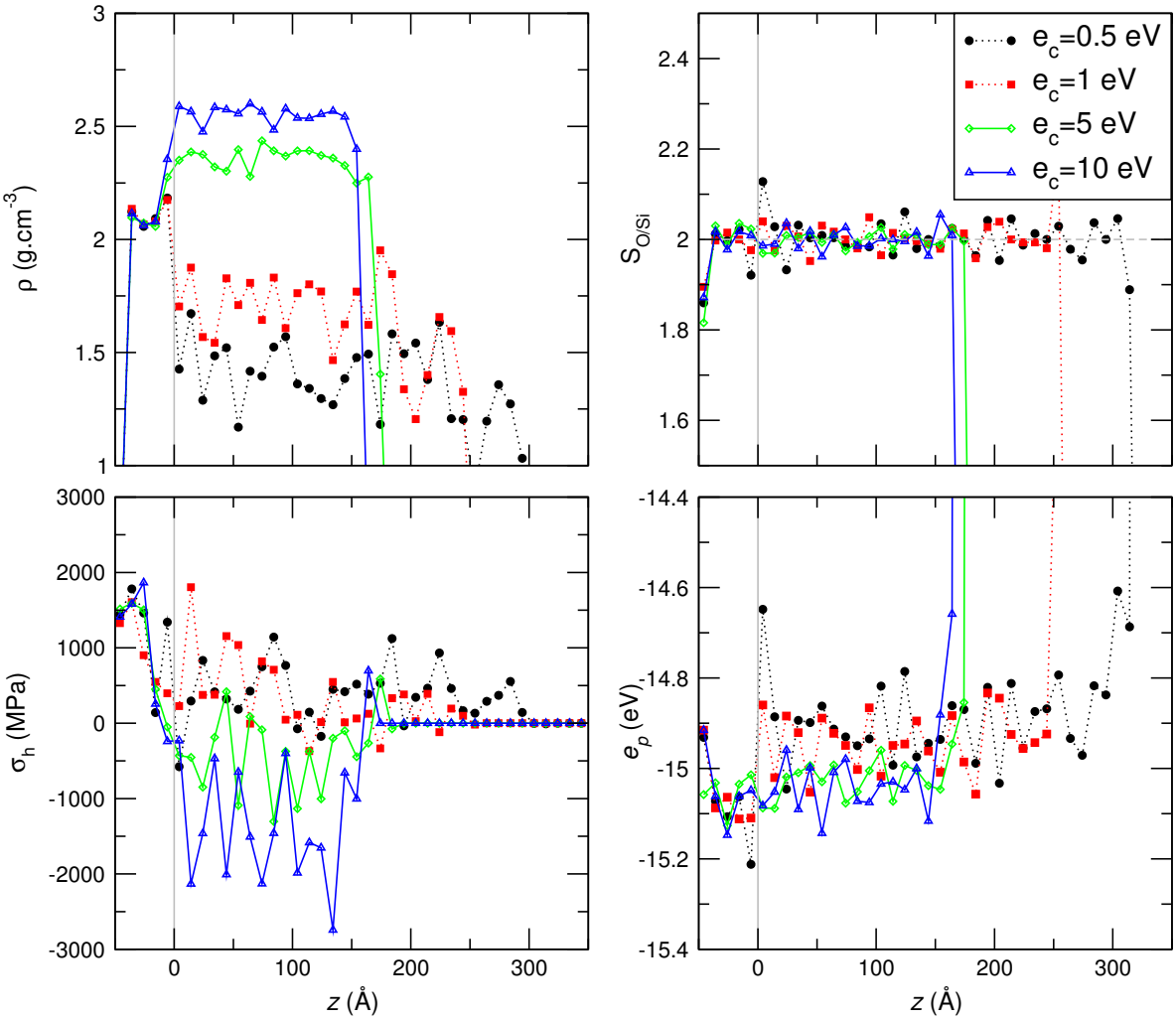


FIGURE 4.10. *Effet de l'énergie d'impact des particules incidentes sur les films déposés, avec le potentiel de BKS. Les particules ont une énergie d'impact constante, égale à* 0.5 , 1 , 5 *ou* 10 eV. *Les substrats utilisés ont une taille de* $\sim 4.39 \times 4.39\,\mathrm{nm}^2$. *Les profils sont mesurés sur des tranches de* 10 *Å pour tous les systèmes.*

4.3.2. Effet de l'énergie cinétique interne des particules

Avec ce potentiel, on a testé l'effet de l'énergie cinétique contenue dans les degrés de liberté internes des particules incidentes. Pour cela, à partir d'une molécule de SiO_2 à l'équilibre, on tire les vitesses des atomes selon une loi de Maxwell. Ce tirage introduit une quantité de mouvement non nulle pour la molécule de SiO_2, qu'il va falloir annuler. Notons η_α^i les composantes ($\alpha \in \{x,y,z\}$) de la vitesse (tirée selon la loi de Maxwell) de l'atome i, m_i sa masse et m_G celle de la molécule de SiO_2, la quantité de mouvement totale de la molécule p_α^η est alors donnée par :

$$p_\alpha^\eta = \sum_i m_i\, \eta_\alpha^i \tag{4.4}$$

Pour envoyer la molécule sur le film, on ajoute aux vitesses des atomes une composante selon z, calculée à partir de l'énergie cinétique d'impact e_c, ce qui permet d'obtenir la composante selon α de

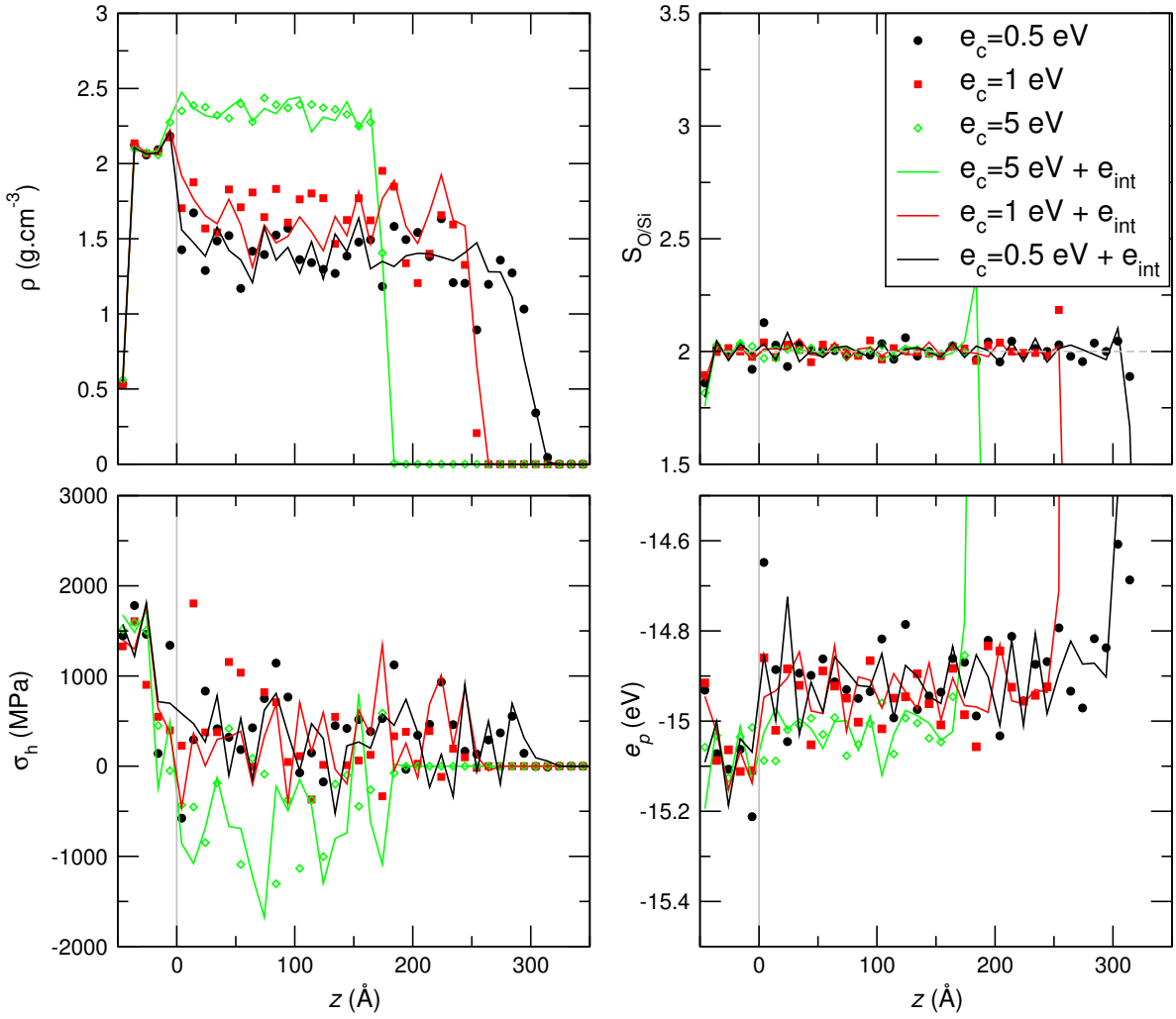


FIGURE 4.11. *Effet de l'énergie cinétique contenue dans les degrés de liberté internes des particules incidentes, avec le potentiel de BKS. Les particules ont une énergie d'impact constante, égale à* 0.5 , 1 *ou* 5 *et avec (lignes continues) ou sans (symboles) énergie interne. Les substrats utilisés ont une taille de* $\sim 4.39 \times 4.39\,\mathrm{nm}^2$. *Les profils sont mesurés sur des tranches de* 10 *Å pour tous les systèmes.*

la vitesse de l'atome i :

$$v_\alpha^i = \left(\eta_\alpha^i - \frac{1}{m_G} p_\alpha^\eta\right) - \sqrt{\frac{2e_c}{m_G}}\delta_{\alpha,z} \tag{4.5}$$

avec $\delta_{\alpha,z}$ le symbole de Kronecker.

On suppose que les vibrations des degrés de liberté interne des molécules de SiO_2 correspondent à une température de 1500 K. Le théorème d'équipartition fixe alors l'énergie cinétique moyenne des SiO_2 à : $e_{int} = \frac{9}{2}k_B T = 0.58$ eV.

Les résultats sont représentés sur la figure 4.11. On ne peut pas voir de différence marquée, même s'il est possible que des petites différences soient masquées par les fluctuations des données. Par contre, on voit clairement que les données obtenues à 0.5 eV avec de l'énergie interne (c'est-à-dire avec une énergie cinétique totale de 0.58 eV) sont tout à fait distinctes de celles obtenues à 1 eV (voir la densité par exemple). Cette différence montre donc que le dépôt n'est pas sensible à l'énergie cinétique

totale des particules incidentes, mais plutôt à leur énergie cinétique d'impact. D'un point de vue physique, cela signifie que les propriétés des films, par exemple leur densité, ne sont pas contrôlées par l'échauffement local des particules incidentes, mais plutôt par leur quantité de mouvement à l'impact et leur capacité à pénétrer dans le film.

4.3.3. Comparaison des potentiels de BKS et de Tersoff

Dans cette section, on a utilisé le potentiel de BKS pour déposer des films à partir de molécules de SiO_2. En s'appuyant sur les résultats obtenus avec le potentiel de Tersoff, qui ont montré l'importance de l'énergie cinétique des particules incidentes, on a mené deux types de simulations. On a dans un premier temps déposé des films en faisant varier l'énergie d'impact des particules incidentes. Dans ce cas, comme pour le potentiel de Tersoff, on observe un effet fort de l'énergie d'impact sur les propriétés des films : plus cette énergie est élevée, plus les films sont denses et plus ils se mettent en compression. Ensuite on a reproduit ces simulations à énergie d'impact variable, mais en prenant cette fois en compte l'énergie cinétique interne des particules incidentes. Ce second test a permis de montrer que c'est l'énergie d'impact et non l'énergie cinétique totale des particules incidentes qui contrôle les propriétés des films déposés. Cette observation est cruciale, parce qu'elle suggère que l'énergie des particules incidentes ne contrôle pas la croissance des films déposés par l'intensité de l'échauffement local généré au niveau de l'impact, mais plutôt par la pénétration des atomes incidents dans le film.

Quantitativement par contre, les résultats obtenus avec les deux potentiels sont tout à fait différents. Pour rendre compte de cette différence, on trace sur la figure 4.12 les mesures de densité et de contrainte intrinsèque en fonction de l'énergie d'impact des particules incidentes. Il est frappant de voir à quel point les résultats dépendent du potentiel utilisé. Les films se mettent en compression à des énergies plus élevées pour le potentiel de Tersoff ($\sim$ 6.5 eV) que pour le potentiel de BKS ($\sim$ 1.5 eV), et surtout les densités alors obtenues sont très différentes : presque 3 $g \cdot cm^{-3}$ avec le potentiel de Tersoff contre environ 1.8 $g \cdot cm^{-3}$ avec le potentiel de BKS.

Pour comprendre ces différences, on a analysé la microstructure de films déposés à 10 eV, avec le potentiel de Tersoff et avec le potentiel de BKS (voir sous-section 4.2.5 et 4.3.1 pour les détails du protocole de dépôt de ces films). Les systèmes (substrat et film), déposés avec les potentiels de Tersoff et BKS sont représentés sur les figures 4.13-(a) et 4.14-(a), respectivement. On voit très nettement que le film produit avec le potentiel de Tersoff est beaucoup plus compact que celui produit avec le potentiel de BKS. Pour aller plus loin, on a mesuré la fonction radiale de distribution entre les atomes de Si dans ces films et dans les substrat (figure 4.13-(b) et 4.14-(b)). Cette fonction est toujours piquée autour de $\simeq$ 3.1 Å. Par contre, pour le film produit avec le potentiel de Tersoff, on observe en plus un pic autour de 2.4 Å. Ainsi, la forte densité observée dans les films produits par le potentiel de Tersoff est due à la possibilité de former des paires Si – Si avec des longueurs de liaison bien plus petites que dans la silice amorphe ou liquide.

Pour comprendre cela, on représente sur les figures 4.13-(c) et 4.14-(c) l'énergie d'interaction d'une

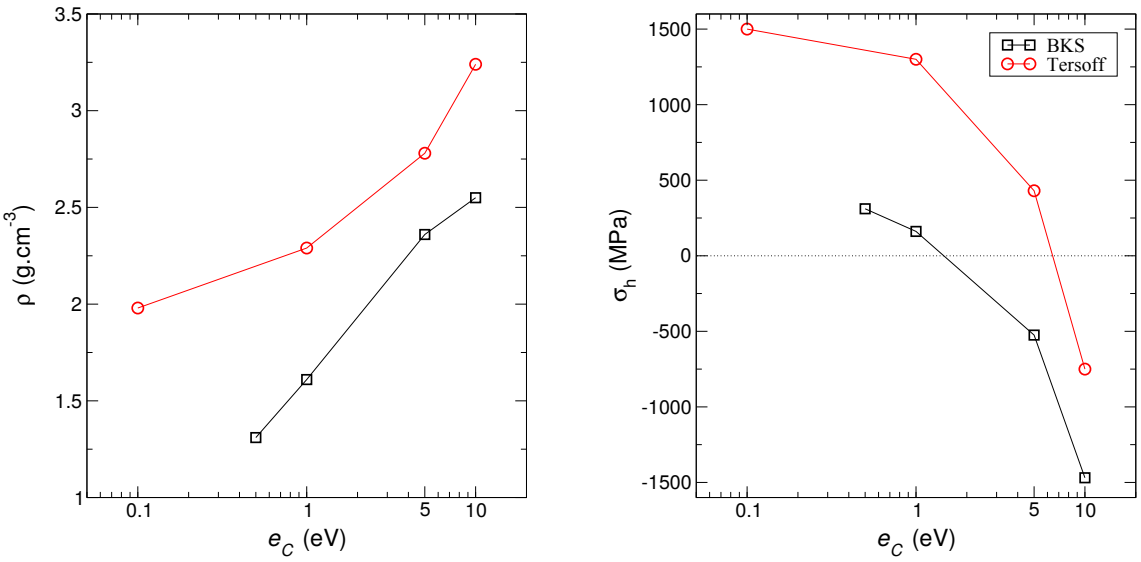


FIGURE 4.12. *Résumer des propriétés des films déposés sur des substrats à* 300 K. *Ces résultats sont ceux qui ont été obtenus aux sous-sections 4.2.5 et 4.3.1. Gauche : densité moyenne des films en fonction de l'énergie cinétique d'impact des particules incidentes. Droite : contraintes moyennes dans les films en fonction de l'énergie d'impact.*

paire d'atomes Si – Si, comme décrite par chacun des deux potentiels. Dans le cas du potentiel de BKS, la force entre ces deux atomes est toujours répulsive. L'intensité de cette répulsion a précisément été choisie pour reproduire les propriétés de la silice sour forme amorphe ou liquide (voir chapitre 3). Au contraire, dans le cas du potentiel de Tersoff, cette interaction est attractive entre 2.296 Å et 2.8 Å (rayon de coupure). Ces différences s'expliquent par le fait que le potentiel de Tersoff a été construit pour reproduire la densité des phases crystallines de la silice sous très haute pression. En effet, entre $5-8$ GPa à 300 K, la silice à l'équilibre forme une phase crystalline appelée Stishovite, dont la densité est de 4.28 $g \cdot cm^3$. Ce potentiel permet de bien retrouver cette forme crystalline, avec une densité de 4.5 $g \cdot cm^3$, mais à pression de 2.4 GPa, une valeur bien plus faible que la valeur réelle, ce qui indique assez clairement que la paramétrisation récente (2007) proposée par Munetoh *et. al.* [160], que nous avons utilisée, tend à permettre la formation de structures très denses, à des pressions trop faibles. Le potentiel de BKS, quant à lui est utilisé depuis bien plus longtemps pour simuler la silice sous forme de solide amorphe ou de liquide surfondu, les premiers travaux remontant à [153]. Par ailleurs, la forme la plus proche de celle que l'on utilise a permis de reproduire qualitativement les courbes de pression-module de compressibilité dans de la silice amorphe jusqu'à des grandes valeurs de pression 25 GPa [170].

Ces divers éléments nous amènent à conclure que le potentiel de BKS décrit mieux le dépôt que le potentiel de Tersoff.

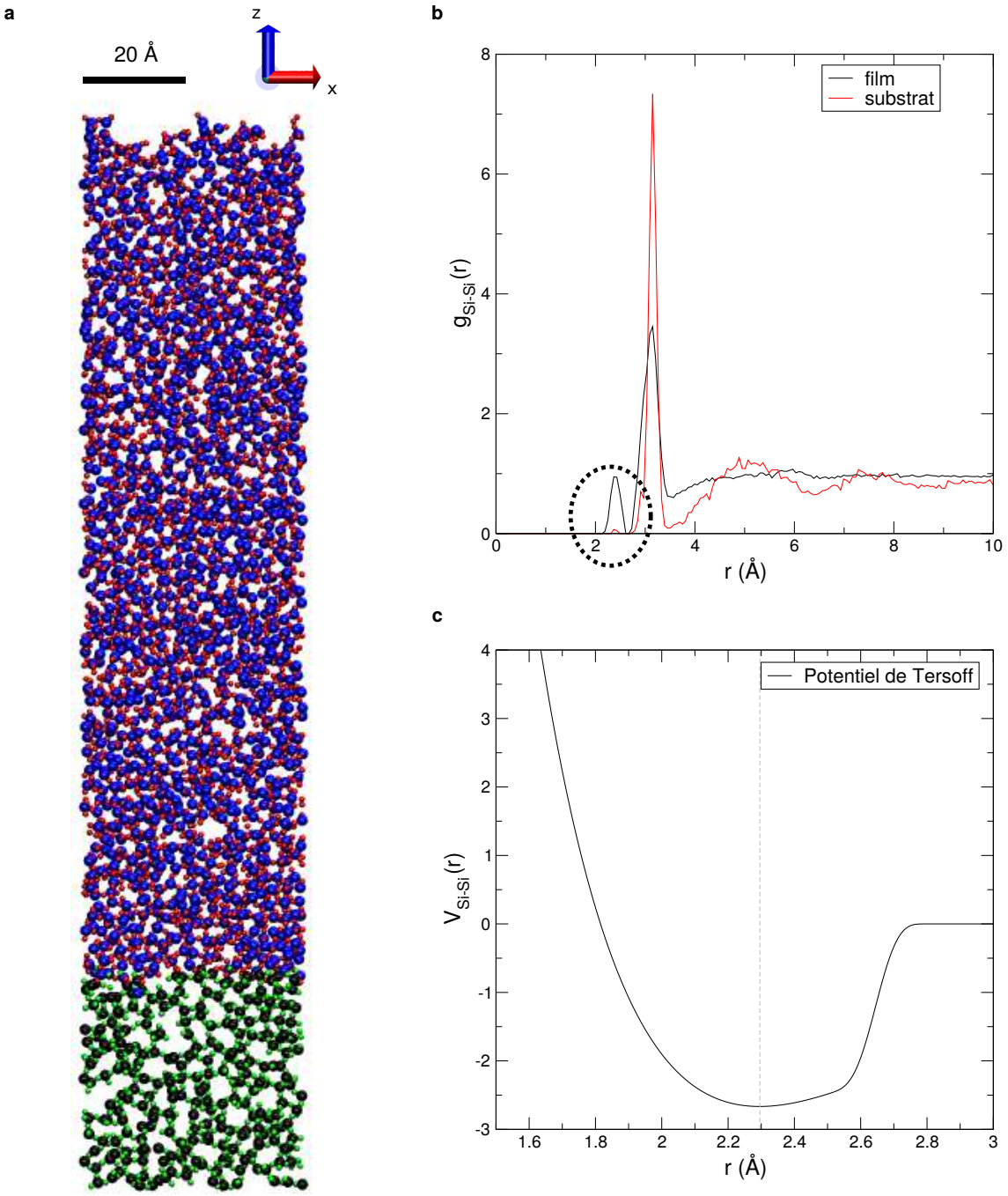


FIGURE 4.13. *Étude d'un dépôt à* 10 eV *avec le potentiel de Tersoff. Le film a été déposé en suivant le protocole détaillé dans la sous-section 4.2.5. (a) Visualisation d'une tranche du système le long de l'axe y (6 Å d'épaisseur). (b) Fonction de distribution radiale pour les atomes de Si, dans le film (courbe noire) et dans le substrat (courbe rouge). (c) Énergie potentielle de Tersoff pour deux atomes de Si en fonction de la distance qui les sépare. La ligne droite en gris est au niveau du minimum d'énergie, autour de* 3 *Å.*

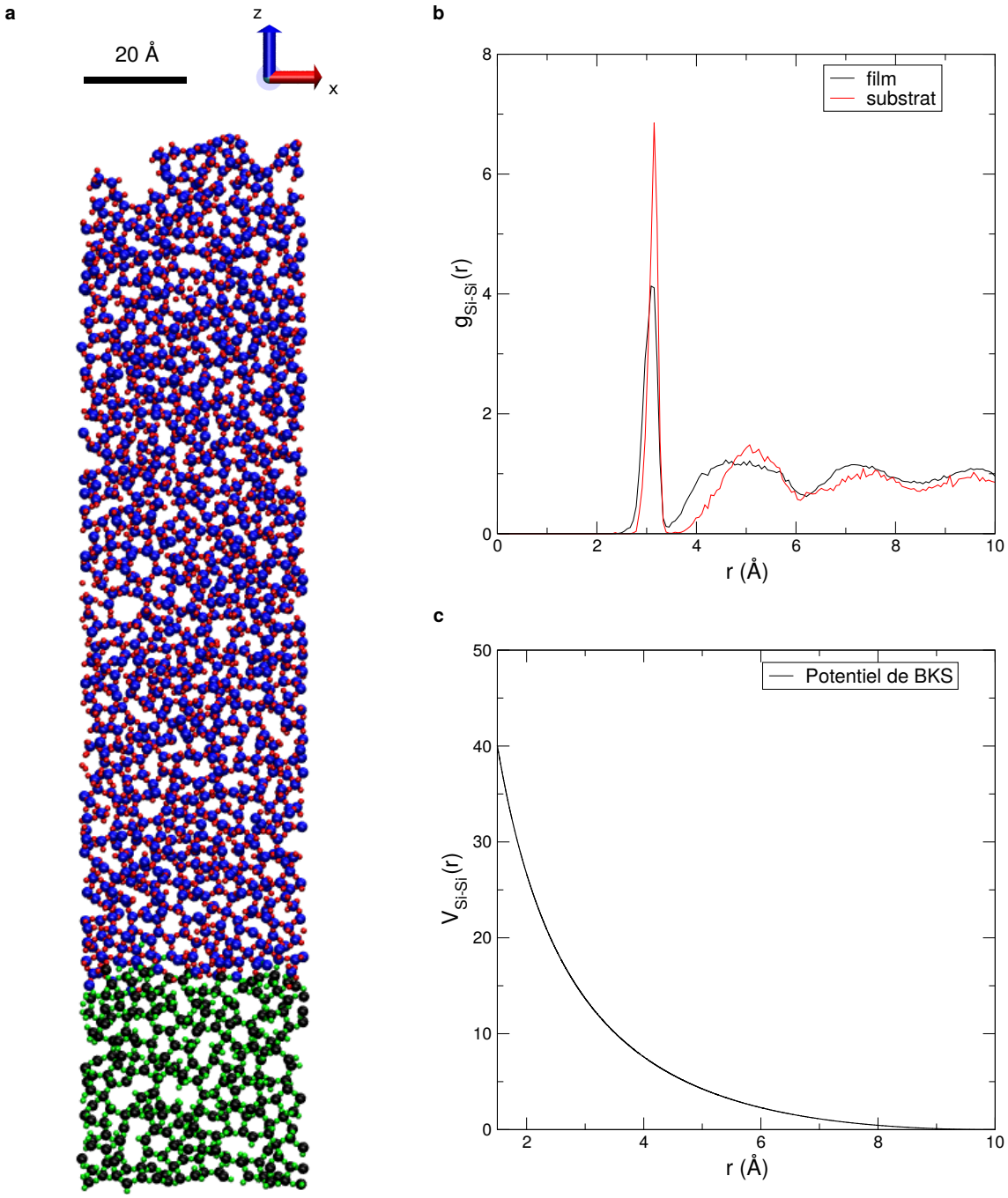


FIGURE 4.14. *Étude d'un dépôt à* 10 eV *avec le potentiel de BKS. Le film a été déposé en suivant le protocole détaillé dans la sous-section 4.3.1. (a) Visualisation d'une tranche du système le long de l'axe y (6 Å d'épaisseur). (b) Fonction de distribution radiale pour les atomes de Si, dans le film (courbe noire) et dans le substrat (courbe rouge). (c) Énergie potentielle de BKS pour deux atomes de Si en fonction de la distance qui les sépare. La ligne droite en gris est au niveau du minimum d'énergie, autour de* 3 *Å.*

4.4. Résumé et discussion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'ensemble des résultats numériques obtenus avec les potentiels de Tersoff et de BKS. Si nous avons étudié systématiquement l'effet de certains paramètres, il est évident que nous n'avons pas pu multiplier les résultats (étant donnés les temps de calcul mis en jeu pour chaque dépôt). Inévitablement, notre exploration de l'espace des paramètres reste lacunaire.

Cela étant, nous avons montré qu'on peut faire croître des films jusqu'à des épaisseurs de 15 nm, et que leurs propriétés (densité, stœchiométrie, contraintes et énergie potentielle par atome) fluctuent autour d'une valeur moyenne constante dans leur épaisseur à partir de 5 nm environ. Nous avons observé que que la croissance ne dépendait pas des protocoles numériques utilisés pour préparer les substrats, ni de leur taille. En particulier, au-delà de 4×4 nm^2, la taille du substrat n'a pas d'influence sur les propriétés des films, hormis les effets attendus de fluctuations. Par ailleurs, nous avons montré qu'un certain nombre de paramètres – distribution des énergies d'impact, vibration des degrés de liberté internes, composition chimique des particules incidentes – ont un effet négligeable ou faible sur le film déposé. Les contraintes notamment ne sont affectées par aucun de ces paramètre. Au final, il ressort de notre étude que l'énergie d'impact est le paramètre de contrôle le important, c'est même le seul dont la variation a un effet clair sur les contraintes intrinsèques (voir figure 4.12).

Pour résumer les principales caractéristiques des films obtenus, nous représentons sur le graphe de la figure 4.15 en abscisse les densités et en ordonnée les contraintes intrinsèques. Comme nous l'avons discuté plus haut, nos résultats dépendent significativement du potentiel utilisé. Les courbes contrainte-densité obtenues avec le potentiel de Tersoff ne sont pas réalistes par rapport aux résultats expérimentaux, alors qu'au contraire, il est frappant de constater que le potentiel de BKS permet de faire croître des films dans des conditions très proches de l'expérience. Par exemple, en interpolant

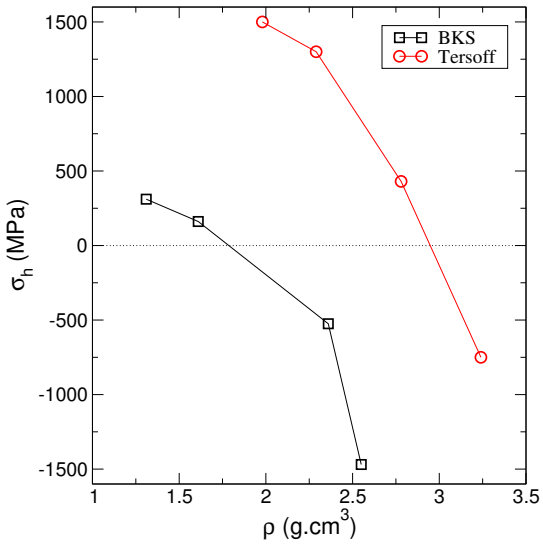


FIGURE 4.15. *Courbes contraintes-densité dans les films déposés sur des substrats à* 300 K. *Ces résultats sont construits à partir de ceux représentés sur la figure 4.12.*

nos données, nous voyons que l'on peut faire croître un film avec une contrainte de ~ -400 MPa et une densité de $\sim 2.23\ \mathrm{g\cdot cm^{-3}}$ (en prenant $e_c = 3.7$ eV). Ces valeurs sont très proches de celles obtenues expérimentalement par Scherer *et. al.* [41] (voir chapitre 1) qui obtiennent au vide le plus poussé des contraintes intrinsèques entre -360 MPa et -400 MPa, à une densité de $\sim 2.23\ \mathrm{g\cdot cm^{-3}}$. Cette correspondance est tout à fait remarquable.

Nous disposons maintenant d'un modèle (algorithme et potentiel d'interaction) pertinent pour simuler le dépôt de silice par canon à électrons, et donc étudier plus en détails les propriétés des films obtenus par ce processus de fabrication. Néanmoins, notre modèle prédit que dans les expériences de dépôt étudiées, les particules sont éjectées de la silice vaporisée au canon à électrons avec une énergie cinétique autour de 4 eV. C'est en contradiction avec l'hypothèse de Leplan *et. al.* [38], selon laquelle l'énergie cinétique serait au plus égale à 0.3 eV [38] et en contradiction avec l'idée largement acceptée que la vaporisation par canon à électrons est comparable au processus d'évaporation libre [42]. En effet, nous avons vu que les théories existantes de l'évaporation libre indiquent que l'énergie moyenne des particules évaporées est égale à $2k_BT_s$, avec T_s la température de la source évaporée. Il faudrait donc se placer à plus de 23000 K pour obtenir une énergie moyenne de 4 eV en évaporation libre, ce qui est impossible. Est-ce que les conditions de nos simulations correspondent à celles des expériences ? Plus précisément :

— Les simulations se placent dans des conditions de vide idéal. Est-il alors légitime de comparer les films numériques à ceux déposés expérimentalement, dans une enceinte contenant nécessairement du gaz résiduel, notamment de l'eau ? Au chapitre suivant, nous allons présenter des expériences de dépôt réalisées sous différents niveaux de vide, dont des vides très poussés, afin de quantifier l'effet du gaz résiduel et de nous rapprocher le plus possible des conditions de vide des simulations.

— Est-il possible que les particules émises de la source de silice aient effectivement une énergie cinétique de l'ordre de 4 eV ? Pour répondre à cette question, il faudrait en principe réaliser une mesure expérimentale de l'énergie des particules au-dessus d'une source de silice. De telles expériences n'étant pas disponibles pour l'instant, nous allons chercher au chapitre suivant à tester de manière indirecte cette prédiction déduite de nos simulations.

5

Nouvelles expériences et conséquences physiques

Sommaire

5.1. Description d'une expérience de dépôt 92
5.1.1. Protocole de déposition 92
5.1.2. Quelle est la composition du gaz dans l'enceinte ? 95
5.1.3. Identification de deux paramètres de contrôle 96
5.2. Dépôt de films de silice sous vide poussé 99
5.2.1. Description des conditions de dépôt 99
5.2.2. Propriétés des films 99
5.3. Évaluation expérimentale du rôle de la source 105
5.3.1. Dépôt de SiO : description des expériences et résultats 105
5.3.2. Retour sur les données de la littérature 109
5.4. Discussion et conclusion 112

Dans ce chapitre, nous présentons des résultats expérimentaux de dépôt de films minces d'oxyde de silicium, obtenus à Essilor par Delphine Poinot. Les expériences ont été réalisées dans le cadre de cette thèse, dans le but d'apporter des éléments de réponse aux questions posées par les travaux numériques que nous avons présentés au chapitre précédent.

5.1. Description d'une expérience de dépôt

5.1.1. Protocole de déposition

Les machines utilisées sont des machines d'évaporation Balzers, BAK 760, instrumentées par des capteurs pour caractériser le dépôt (vitesse de dépôt, pression de gaz résiduel, etc.) et mesurer les propriétés des films *in situ* (contraintes intrinsèques), pendant leur croissance. L'intérieur de la machine est présenté sur la figure 5.1. On peut identifier 3 ensembles fonctionnels :

— Le système de dépôt, composé du carousel (porte substrat hémisphérique) et de l'ensemble des éléments de vaporisation. Ces éléments comprennent un creuset à effet Joule, un creuset pour la vaporisation par canon à électrons (la tension aux bornes du canon est de 6 keV) et des caches pivotant qui sont utilisés pour faire écran aux particules vaporisés quand les sources sont en fonction.

— Le système de pompage, qui comprend une pompe à vide et un piège froid (tuyaux parcourus par un liquide froid).

— Un ensemble de capteurs, permettant de caractériser à la fois les conditions de l'expérience (pression totale et température dans l'enceinte, vitesse du dépôt,...) et aussi les propriétés du film déposé (contraintes intrinsèques, masse déposée, épaisseur du dépôt).

Le protocole de dépôt se déroule selon la séquence suivante :

1. Les substrats sont positionnés sur le carousel et les matériaux sources dans le creuset où ils seront vaporisés.
2. La pompe à vide est mis en route jusqu'à ce que la pression dans l'enceinte ait atteint la valeur cible. Elle reste active pendant le dépôt.
3. Selon les cas, un nettoyage des substrats peut être réalisé en les bombardant par exemple avec un faisceau ionique d'Ar^+.
4. Le système d'évaporation (effet Joule ou canon à électrons) est mis en route, avec le cache au-dessus de la source. En même temps le piège froid est activé. Dans le cas du canon à électrons, le faisceau a un diamètre de l'ordre de 1 mm, il balaye la source sur une aire $\simeq 5\,\mathrm{cm}^2$ en dessinant un 8 à une vitesse inférieure à 1 s par cycle (soit $\simeq 50\,\mathrm{mm}\cdot\mathrm{s}^{-1}$). Sans ce balayage, les propriétés des films ne sont pas reproductibles, sans qu'on sache bien pourquoi.
5. Le cache est enlevé et le dépôt commence. Une sonde à quartz positionnée sur l'axe du carousel enregistre la masse déposée par unité de surface. Cette mesure est utilisée pour asservir

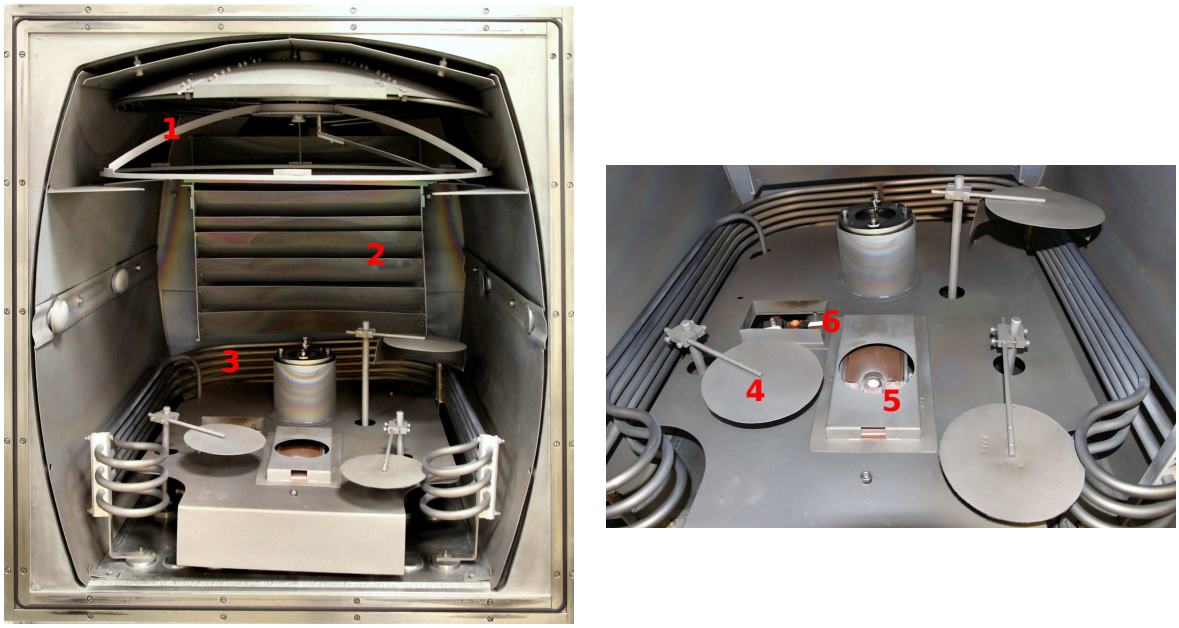


FIGURE 5.1. *Enceinte de dépôt Balzers BAK 760 utilisée pour les expériences présentées dans ce chapitre. La distance entre la source et le substrat est de l'ordre de* 70 cm. *1 : Emplacement du carousel (calotte hémisphérique sur laquelle les substrats sont disposés). 2 : Orifice d'entrée de la pompe à vide. 3 : Piège froid (ensemble de tuyaux parcourus par un liquide à basse température ($\lesssim -100\,^{\circ}$C). 4 : Cache pivotable. 5 : Creuset pour les sources vaporisées par canon à électrons. 6 : Creuset à effet Joule.*

la puissance de fonctionnement du système de vaporisation de façon à maintenir la vitesse de dépôt constante.

6. Une fois que le dépôt est terminé, le système d'évaporation est éteint et le cache est repositionné au-dessus de la source.
7. Le piège froid est progressivement remis à température ambiante pour limiter la condensation de l'eau lors de la remise à l'air.
8. L'enceinte est ouverte.

La mesure de masse m, et donc de flux de masse déposée ϕ_m, est reliée à la vitesse de croissance v selon :

$$v = \frac{\phi}{\rho} \tag{5.1}$$

où ρ est la densité du film, qui ne peut être déterminée qu'après la mise à l'air, et donc *ex situ*. En pratique, l'expérimentateur fixe une consigne de flux de masse. S'il vise une vitesse de croissance donnée et ne connaît pas la densité des films qu'il va déposer, il doit procéder par essais et erreurs pour déterminer quel flux correspond à la vitesse visée. Une autre difficulté existe : la sonde à quartz d'asservissement n'est pas placée exactement au même endroit que les substrats, si bien que le flux de masse qu'elle enregistre peut être très légèrement différent du flux de masse sur le film. En pratique, une autre sonde est placée à côté des substrats et est utilisée pour mesurer la vitesse de croissance.

Pour illustrer le protocole de dépôt, on représente sur la figure 5.2 l'évolution en fonction du temps

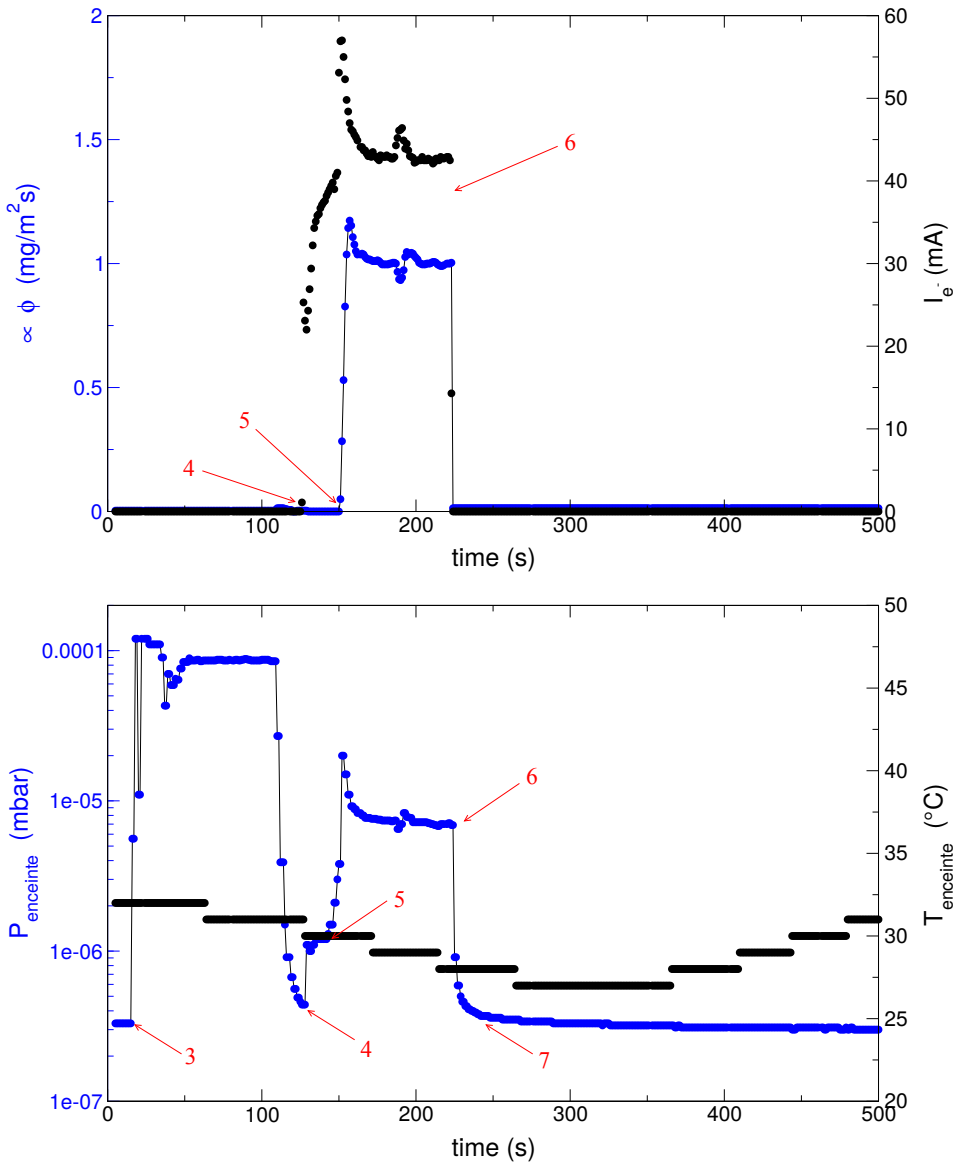


FIGURE 5.2. *Évolution des paramètres de process lors d'un dépôt de silice par canon à électrons. Le flux de masse (ϕ) est mesuré à l'aide de la sonde à quartz placée sur l'axe du carousel.*

d'un ensemble de paramètres process mesurés pendant un dépôt de silice par vaporisation par canon à électrons. Le temps reporté sur l'axe des abscisses correspond à la durée qui s'est écoulée à partir de la fin de l'étape 2 (voir description des étapes du dépôt ci-dessus).

Sur la figure du haut, on reporte le flux de masse cible (à un facteur multiplicatif près) et l'intensité du faisceau d'électrons bombardant la source. Sur la figure du bas, on reporte la pression de gaz résiduel et la température dans l'enceinte. Les numéros en rouge sur les deux figures correspondent aux étapes du protocole décrit précédemment. La pression dans l'enceinte à la fin de l'étape 2 (mise sous vide), appelée pression de base, est ici constante et égale à $\simeq 3 \cdot 10^{-7}$ mbar. Ensuite, le canon à ions d'Ar^+ est mis en route (étape 3) et la pression augmente très vite jusqu'à 10^{-4} mbar. Cette étape s'accompagne d'une baisse de la température, due à la mise en marche du piège froid. L'arrêt

du canon à ions est marqué par la chute de la pression, qui rejoint presque le niveau de base. Le canon à électrons est alors activé : on peut le voir en regardant l'intensité du faisceau émis I_{e^-}, qui passe de 0 à environ 40 mA. L'activation du canon provoque une augmentation de la pression, due à l'éjection dans l'enceinte des produits de la vaporisation de la silice. Une fois que l'intensité a atteint 40 mA, le cache est pivoté et le dépôt commence (étape 5). Dans le temps où le flux de masse passe de zéro à la valeur cible, la boucle d'asservissement fait augmenter rapidement la puissance de la source, ce qui résulte en un pic d'intensité. Ce pic est accompagné d'un pic de la pression, qui diminue ensuite pour atteindre rapidement une valeur stable : $P_{\text{dépôt}} = 7 \cdot 10^{-6}$ mbar. Lorsque le canon est arrêté (étape 6), la pression chute d'abord très rapidement puis continue de diminuer vers son niveau de base. Avant l'ouverture, le piège froid est remis progressivement à température ambiante (étape 7). Cela provoque l'augmentation lente (limitée par l'inertie thermique de la machine) de la température dans l'enceinte.

5.1.2. Quelle est la composition du gaz dans l'enceinte ?

Sur la figure 5.2, on voit que lorsque des sources de gaz (canon à ions, à électrons) sont mises en route, la pression augmente, puis que, après extinction de ces sources, elle chute rapidement vers la valeur de base $P_{\text{base}} = 3 \cdot 10^{-7}$ mbar. Pour comprendre cette évolution, rappelons (voir chapitre 1) que lorsque la pompe fonctionne le nombre d'atomes N dans une enceinte suit une équation du type :

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = -\lambda(t)N(t) + \dot{N}_0(t) \tag{5.2}$$

où $\lambda > 0$, λ n'est pas constant pendant la mise sous vide parce qu'il dépend de la pression et de la composition du gaz résiduel. $\dot{N}_0$ est le taux de particules introduites dans l'enceinte à cause des fuites (on l'appelera ici le taux de fuites) : joints, vis, pompe, dégazage des parois de l'enceinte. Le dégazage (désorption de particules adsorbées sur les surfaces de l'enceinte) est particulièrement important (voir chapitre 1). Le taux de dégazage d'une espèce dépend de sa pression partielle et de la durée du pompage (ce qui explique que $\dot{N}_0$ dépende du temps). Il devient de plus en plus faible à mesure que la pression diminue. En dessous d'un certain seuil de pression, $\dot{N}_0$ devient constant sur le temps de l'expérience.

On comprend donc que la pression de base sur la figure 5.2, obtenue après plus de 12 heures de pompage, reste constante au cours du temps : le niveau de pression a alors atteint le seuil auquel le nombre de particules pompées par unité de temps est égal au taux de fuites, ce taux n'évoluant plus sur le temps de l'expérience. Ensuite, la vaporisation de la source revient à ajouter une fuite de taux constant, dont la valeur définit la pression $P_{\text{dépôt}}$. Pour finir, quand la source n'est plus vaporisée, le taux de fuite revient à son niveau de base, comme le montre la chute de pression vers P_{base}.

Sur la base de ces observations, on va considérer que les espèces présentes pendant le dépôt sont celles à l'issue du pompage, auxquelles s'ajoutent celles provenant de la vaporisation de la source. On suppose aussi que le gaz est un mélange de gaz parfaits, si bien que $P_{\text{dépôt}} = P_{\text{base}} + P_{\text{source}}$. On ne connaît pas la composition du gaz résiduel. Comme on l'a vu au chapitre 1, le gaz contient probablement majoritairement de l'eau, du dioxygène, du dihydrogène et des hydrocarbures. On considèrera que c'est un gaz parfait de particules de masse molaire $M_{\text{base}} = 20\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pour les particules issues

de la source, on ne connaît ni la forme chimique sous laquelle elles sont vaporisées ni la forme sous laquelle elles sont présentes dans l'enceinte (décomposition, adsorption de certaines espèces sur le piège froid ou sur les parois de l'enceinte,...). Dans la suite, on supposera que les espèces issues de la source (de SiO_2 ici ou de SiO dans la section suivante) qui contribuent à la pression totale sont les mêmes que celles qui forment le gaz à l'équilibre avec la phase condensée de la source. Ainsi pour la silice, on supposera que deux tiers sont des SiO et un tiers des O_2 ; pour le monoxyde de silicium, on considérera que toutes sont des SiO.

Pour finir, lorsque du gaz est ajouté dans l'enceinte, il est introduit selon un débit asservi sur la mesure de pression totale. On considèrera alors que $P_{\text{dépôt}} = P_{\text{base}} + P_{\text{source}} + P_{\text{ajouté}}$.

5.1.3. Identification de deux paramètres de contrôle

En nous appuyant sur les hypothèses que nous venons de formuler sur le gaz résiduel dans l'enceinte, nous pouvons construire deux paramètres de contrôle pour interpréter les effets du gaz résiduel pendant une expérience de dépôt. Avant de faire cela, commençons par noter que la donnée de la pression du gaz résiduel est insuffisante. En effet, augmenter la pression d'oxygène par exemple peut à la fois ralentir les particules issues du creuset, et favoriser la condensation de molécules de dioxygène sur le film. Il est donc nécessaire d'introduire des paramètres permettent de caractériser l'importance de ces deux effets indépendamment.

Flux relatif de gaz résiduel

Pour évaluer l'importance du flux de particules de gaz résiduel incidentes sur le film, on va construire la quantité

$$\phi_{\text{X}} = \frac{\text{flux de particules d'espèce X issues du gaz résiduel}}{\text{flux d'atomes de Si qui se condensent sur le substrat}} \tag{5.3}$$

que l'on appelera flux relatif de X. ϕ_{X} prend de petites valeurs aux vides les plus poussés, où l'effet du gaz est négligeable.

Tous les atomes de Si qui se condensent sur le film viennent de la source, cependant, en général il n'est pas possible de calculer le flux d'atomes de Si sur le film à partir du flux de Si vaporisés par la source, d'une part parce qu'on ne connaît ce dernier que pour l'évaporation en cellule de Knudsen, d'autre part parce que les collisions avec le gaz peuvent dévier les atomes de Si vaporisés et qu'alors la relation entre ces deux flux devient compliquée. On peut cependant calculer le flux des Si condensés à partir de la composition (SiO_s) et de la densité ρ du film, ainsi que de sa vitesse de croissance v :

$$J_{\text{Si}} = \frac{N_a \rho v}{M_{\text{Si}} + s \cdot M_{\text{O}}} \tag{5.4}$$

où M_{X} désigne la masse molaire de l'espèce X (Si ou O).

Pour estimer le flux sur le substrat du gaz d'espèce X (H_2O, O_2 par exemple) présent dans l'enceinte,

on utilise la théorie cinétique des gaz [voir éq. (C.5)]. Au bilan, on a donc :

$$\phi_{\mathrm{X}} = \left(\frac{N_a \rho v}{M_{\mathrm{Si}} + s \cdot M_{\mathrm{O}}} \right)^{-1} \times \frac{N_a P_{\mathrm{X}}}{\sqrt{2\pi M_{\mathrm{X}} R T}} \tag{5.5}$$

où M_{X}, P_{X} et T sont respectivement la masse molaire de l'espèce X, sa pression partielle dans le gaz résiduel et la température du gaz résiduel.

En pratique, pour calculer ϕ exactement, il est nécessaire de connaître la densité et la stœchiométrie du film déposé. C'est un problème car dans de nombreux travaux, seuls les taux de croissance sont reportés. Cependant on note que : (i) la densité des films obtenus varie très faiblement, de sorte qu'il est raisonnable de travailler avec $\rho = 2\ \mathrm{g cm^{-3}}$ lorsqu'elle n'est pas connue ; (ii) les stœchiométries sont très proches de $x = 2$ pour les dépôts à partir de SiO_2 ; elles varient entre $x = 1$ et $x = 2$ pour les dépôts à partir de SiO (ce qui implique, en prenant $x = 1$ pour référence, que la variation relative du facteur $(M_{\mathrm{Si}} + xM_{\mathrm{O}})^{-1}$ est d'au plus 25 %).

Nombre moyen de collisions

Les vitesses des particules issues de la source peuvent être modifiées par des collisions avec les particules du gaz résiduel. Pour qualifier la probabilité qu'une particule issue de la source entre en collision avec une particule du gaz présent dans la chambre, on introduit le nombre moyen de collisions n_c :

$$n_c = \frac{\text{distance creuset-substrat}}{\text{libre parcours } l_{s-g}} \tag{5.6}$$

n_c donne une estimation du nombre moyen de collisions d'une particule émise par la source pendant son trajet vers le film. Le libre parcours moyen l_{s-g} (d'une particule de la source traversant le gaz) est obtenu en supposant que la vitesse des particules de la source est beaucoup plus grande que celle des particules du gaz (qui est à ~ 300 K). Sous cette hypothèse, on a :

$$l_{s-g} = \frac{k_B T}{\pi d^2 P} \tag{5.7}$$

Dans cette formule, d est la section efficace de collision (grossièrement de l'ordre de la somme du rayon des particules du gaz et de la source), on la prendra égale à 5 Å dans toute la suite. Notons que cette estimation du libre parcours est différente de celle obtenue pour les particules de gaz (l_{g-g}), qui fait intervenir un facteur $\sqrt{2}$: $l_{g-g} = l_{g-g}/\sqrt{2}$.

Interprétation des quantités introduites

L'intérêt des deux paramètres ϕ et n_c, est qu'on peut les estimer à partir des conditions expérimentales (pression de gaz résiduel, vitesse de croissance, distance source-substrat) et de propriétés simples des films (densité, stœchiométrie). Par ailleurs, ils permettent de distinguer différents régimes de dépôt :

— quand $n_c \lesssim 1$, le plus souvent les particules issues de la source ne vivent aucune collision avec les particules du gaz. Dans ces conditions, il ne peut donc pas y avoir d'oxydation des particules vaporisées pendant le trajet jusqu'au film, ni aucun ralentissement.

— quand $n_c \lesssim 1$ et en plus $\phi \lesssim 1$, les particules qui se condensent sur le film sont essentiellement celles de la source.

Pour ces deux raisons, un film qui croît sous vide poussé n'est formé que des seules particules issues de la source, sans qu'intervienne aucun phénomène de ralentissement ou d'oxydation du film par condensation de l'oxygène ou de l'eau du gaz résiduel.

5.2. Dépôt de films de silice sous vide poussé

On a vu au chapitre précédent qu'il était possible de simuler numériquement la croissance de films de silice sous vide parfait, mais qu'il était difficile de prendre en compte la présence de gaz résiduel. On va donc essayer de se rapprocher expérimentalement des conditions des simulations, en déposant des films de silice dans une enceinte où le niveau de vide est le plus poussé possible.

5.2.1. Description des conditions de dépôt

Les films sont déposés à partir de la vaporisation par canon à électrons de granulats ($\varnothing \simeq 1-5$ mm) de silice. Trois expériences ont été réalisées, toutes en asservissant l'intensité du faisceau d'électrons sur la même consigne de flux de masse. Les vitesses de croissance ont été mesurées *ex situ* (voir explication ci-dessus) et sont égales à 1.4 ± 0.2 nm$\cdot$s^{-1}. Dans toutes les expériences, la température dans l'enceinte varie autour de 300 K. Au final, la seule différence entre ces expériences concerne le gaz résiduel dans l'enceinte :

Exp. SiO_2-a : Établissement d'un vide poussé ($P_{\text{base}} \simeq 3 \cdot 10^{-7}$ mbar).

Exp. SiO_2-b : Pression de base établie à $1.5 \cdot 10^{-5}$ mbar.

Exp. SiO_2-c : Pression de base établie à $2 \cdot 10^{-5}$ mbar et ajout d'oxygène selon un débit asservi à la pression $P_{\text{dépôt}} = 2 \cdot 10^{-4}$ mbar.

On résume les conditions explorées dans le tableau 5.1.

	SiO_2-a	**SiO_2-b**	**SiO_2-c**
$P_{\text{dépôt}}$(mbar)	$7 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$
n_c	0.093	0.4	2.7
P_{base}(mbar)	$3 \cdot 10^{-7}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
ϕ_{base}	0.036	1.8	2.8
P_{SiO}(mbar)	$(2/3) \times 6.7 \cdot 10^{-6}$	$(2/3) \times 1.5 \cdot 10^{-5}$	$(2/3) \times 1.5 \cdot 10^{-5}$
ϕ_{SiO}	0.36	0.82	0.93
P_{O_2}(mbar)	$(1/3) \times 6.7 \cdot 10^{-6}$	$(1/3) \times 1.5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$
ϕ_{O_2}	0.21	0.48	22

TABLE 5.1. *Paramètres adimensionels n_c et ϕ pour les différents dépôts de silice. Ces paramètres ont été calculés en suivant les hypothèses détaillées dans la sous-section 5.1.2. Les valeurs de densité et stœchiométrie des films utilisées dans les calculs sont celles reportées sur la figure 5.4. On a utilisé $T = 300$ K. On rappelle que la distance source-substrat vaut* 70 cm.

5.2.2. Propriétés des films

Dans ces conditions les films croissent sous contrainte (contraintes résiduelles dans le plan perpendiculaire à l'axe de croissance). Les contraintes qui apparaissent pendant la croissance sont appelées les

contraintes intrinsèques. Comme on le montre dans l'annexe B, elles courbent le substrat. En mesurant (par méthode optique) la déflection de ce dernier [1] au cours du dépôt, il est possible de déterminer la contrainte intégrée s le long de l'épaisseur e du film :

$$s(e) = \int_0^e \sigma_h(z)\mathrm{d}z \tag{5.8}$$

où z est la direction de croissance et $\sigma_h = (\sigma_{xx} + \sigma_{yy})/2$.

La dérivée de $s(e)$ donne le niveau de contrainte en fonction de l'épaisseur e, tandis que $s(e)/e$ est la contrainte moyenne dans le film d'épaisseur e. Rappelons que l'épaisseur est une fonction linéaire du temps puisque la vitesse de croissance est constante. Sur la figure 5.3, on représente la quantité $s(e(t))/e_f$ (avec e_f l'épaisseur du film, mesurée hors de l'enceinte) en fonction du temps au cours d'une expérience de type **SiO_2–a** (ces données sont issues du même dépôt que celui décrit sur la figure 5.2).

Au début du dépôt, la déflection du substrat est nulle. Lorsque le canon à ions est mis en route (étape 3), le substrat se courbe très légèrement, ce qui se traduit par une faible diminution de $s(e)/e_f$: la région près de la surface libre du substrat est probablement comprimée par le bombardement. Ensuite, le canon à électrons est allumé, avec le cache au dessus de la source (étape 4), et le cache est pivoté (étape 5) : le dépôt commence. Le graphe de l'encadré représente l'évolution de la contrainte intégrée $s(e)$, du début à la fin du dépôt. On observe que $s(e)$ diminue quasi linéairement du début à la fin du dépôt, ce qui signifie que la contrainte est constante dans l'épaisseur du film. La contrainte moyenne

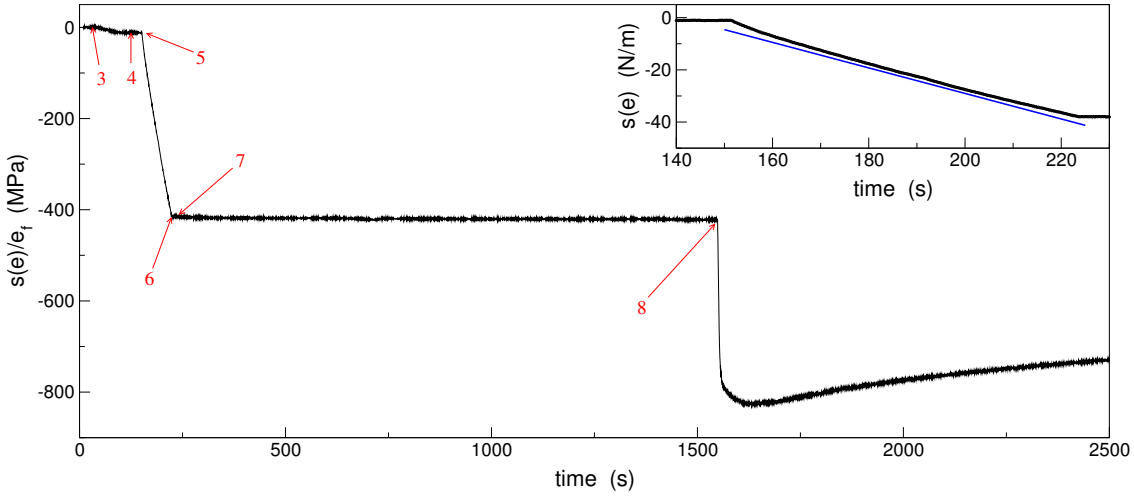


FIGURE 5.3. *Évolution de la quantité $s(e)/e_f$ ($e_f = 109.1$ nm) pendant le dépôt et à l'ouverture de l'enceinte. Cette courbe et celles de la figure 5.2 ont été obtenues lors de la même expérience. On rappelle les différentes étapes du dépôt notées sur la figure. 3 : Activation canon à ions. 4 : Allumage canon à électrons (le canon à ions a été éteint 10 s avant. 5 : Ouverture du cache. 6 : Arrêt du canon à électrons et fermeture du cache. 7 : Préparation de l'ouverture (mise à température ambiante du piège froid). 8 : Ouverture de l'enceinte. Dans l'insert, on représente la contrainte intégrée $s(e)$ pendant le dépôt.*

1. Les substrats utilisés pour la mesure de contrainte sont des lamelles en quartz de 60×5 mm, d'épaisseur $\simeq 0.14$ mm.

dans le film est donnée par la valeur de $s(e)/e_f$ à la fin du dépôt (étape 6) ; elle est égale à -415 MPa. Pendant que le film est maintenu dans l'enceinte, la contrainte reste presque constante : elle vaut -421 MPa juste avant l'ouverture de l'enceinte (étape 8). À la mise à l'air, la contrainte moyenne dans le film chute abruptement vers un minimum à -826 MPa. Finalement, une fois le film en contact avec l'air ambiant, la contrainte évolue de plus en plus lentement vers un état moins compressif.

Dans la suite, on présentera des mesures de contrainte *in situ* ($\sigma_{in\ situ} = s(e_f)/e_f$: c'est la mesure *in situ* de la contrainte intrinsèque) et *ex situ* (minimum de la courbe $s(e)/e_f$ après la mise à l'air). Ces mesures seront complétées par celles de la densité des films (ρ) et de leur stœchiométrie ($S_{O/Si}$). Les mesures de stœchiométrie ont été réalisées par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford, au Centre Etudes Nucléaires de Bordeaux Gradignan. Les densités ont été obtenues en combinant les mesures de masse déposée par unité de surface (sonde à quartz [1]) et d'épaisseur (spectroscopie ellipsométrique) de films déposés sur des substrats de silicium disposés sur le carousel. Pour les statistiques, de 1 à 7 dépôts ont été réalisés selon le type d'expériences.

Sur la figure 5.4, on présente l'ensemble des données disponibles en fonction du nombre moyen de collisions n_c. Pour l'expérience sous vide poussé (de type **SiO_2-a**), on ne dispose pas de la stœchiométrie. Pour les deux autres expériences, elle est égale à 2.06 sans ajout de gaz et 2.14 lorsque du dioxygène est ajouté, ce qui montre de façon attendue que le film qui a crû sous atmosphère de O_2 est le plus oxydé, même si cet effet reste modéré.

Pour interpréter le reste des données, rappelons que notre problème est de comprendre pourquoi les films déposés sous vide par vaporisation de silice au canon à électrons présentent en général des contraintes compressives et d'identifier les facteurs qui contrôlent cette mise en compression. En particulier, on a identifié 2 facteurs potentiellement importants (voir conclusion du chapitre 4) : l'énergie d'impact des particules et la possible oxydation du film par le gaz présent dans l'enceinte (H_2O, O_2, H_2,...).

Les expériences que l'on vient de présenter vont nous permettre de discriminer l'importance de ces deux mécanismes. En effet, dans l'expérience **SiO_2-a**, le paramètre ϕ_{base} est petit (égal à 0.036), ce qui implique que l'oxydation par des espèces du gaz résiduel est négligeable. Un possible effet des produits de la vaporisation de SiO_2 reste marginal puisqu'on s'attend à ce que $\phi_{\text{SiO}} = 0.36$ et $\phi_{\text{O}_2} = 0.21$. Enfin, $n_c < 0.1$, de sorte que la probabilité de ralentissement d'une particule vaporisée par collision est totalement négligeable. L'expérience **SiO_2-a** approche donc les conditions "idéales" du vide parfait qu'on a étudiées en simulation numérique.

Dans l'expérience **SiO_2-b**, le paramètre n_c reste suffisamment faible ($n_c = 0.4$) pour que les collisions soient négligeables. Si des collisions avec le gaz interviennent, leur effet sur le ralentissement doit rester modéré. En revanche, la valeur de $\phi_{\text{base}} = 1.8$ indique que pour chaque condensation d'un atome de Si, il y a 2 à 3 impacts de molécules du gaz résiduel, provenants des adsorbats sur les parois, qui sont probablement majoritairement constitués d'eau (voir chapitre 1).

1. La sonde à quartz utilisée pour mesurer la densité est positionnée sur le carousel, à côté du substrat. Ce n'est pas la même que celle qui contrôle la vitesse de croissance. Cette dernière se trouve sur l'axe du carousel.

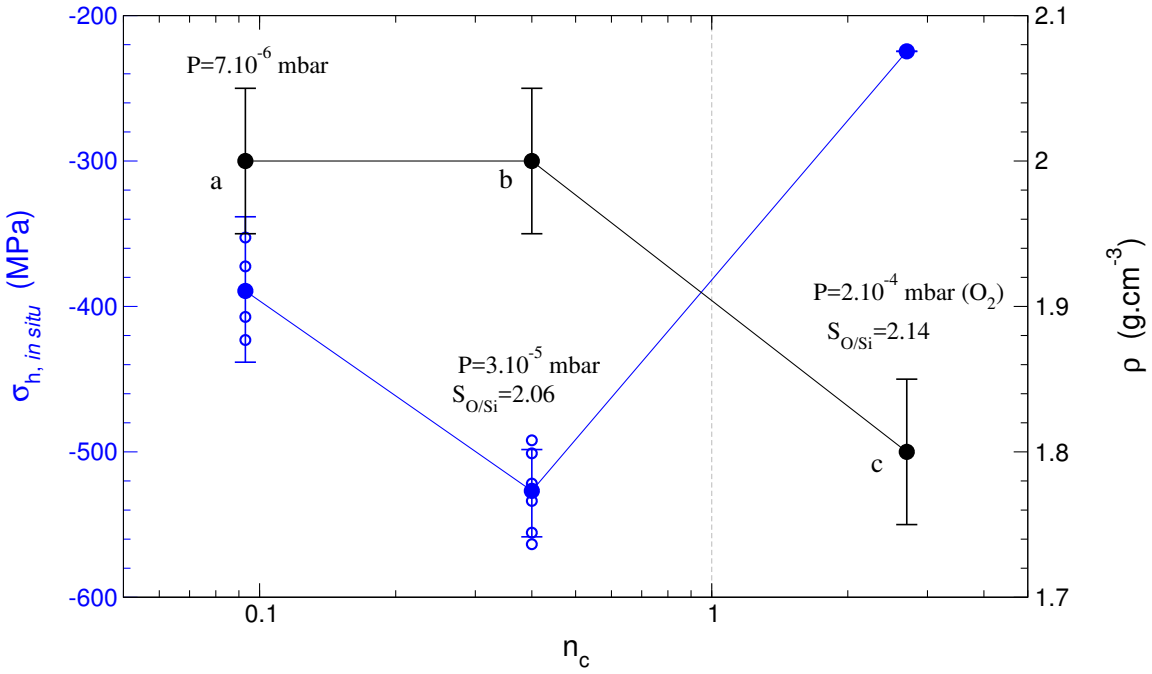


FIGURE 5.4. *Contraintes résiduelles intrinsèques mesurées in situ et densité des films, en fonction du nombre moyen de collisions n_c.*

Dans l'expérience **SiO_2-c**, le niveau ϕ_{base} est proche de celui de l'expérience **SiO_2-b**. Par contre, le flux relatif de O_2, ϕ_{O_2}, a une valeur très élevée ($\phi_{O_2} = 22$), ce qui implique que le film est soumis à un flux important d'oxygène. Cela devrait augmenter les phénomènes d'oxydation. Une différence tout à fait notable est que $n_c = 2.7$, de sorte que chaque particule évaporée subie en moyenne presque 3 collisions, ce qui implique maintenant un ralentissement significatif.

On résume schématiquement la pertinence des effets d'oxydation et de ralentissement collisionnel pour ces 3 expériences dans le tableau 5.2.

	SiO_2-a	**SiO_2-b**	**SiO_2-c**
oxydation par H_2O	Ø	✓	✓
oxydation par O_2	Ø	Ø	✓
ralentissement	Ø	Ø	✓

TABLE 5.2. *Évaluation de la possible importance de mécanismes physiques (oxydation et ralentissement) pour les dépôts à partir de silice.*

Revenons maintenant aux mesures de $\sigma_{in\ situ}$ de la figure 5.4. De l'expérience **SiO_2-a** à l'expérience **SiO_2-b**, c'est-à-dire avec l'intervention des effets d'oxydation, on voit une forte mise en compression du film. C'est une observation qui n'a jamais été faite auparavant pour la silice, et qui montre que l'oxydation a tendance à accroître la compression du film. Comme le gaz résiduel contient probablement une forte proportion d'eau, ce phénomène est à rapprocher de l'observation, lors de la mise à

l'air, d'une forte mise en compression, qui est attribuée à l'adsorption d'eau dans les pores [83].

Quand on passe de l'expérience **SiO_2-b** à l'expérience **SiO_2-c**, on voit une forte chute de la contrainte compressive. La difficulté est que de **SiO_2-b** à **SiO_2-c**, l'introduction d'une forte quantité de O_2 rend plausibles deux effets : l'oxydation du film par le dioxygène et l'effet de ralentissement collisionnel des particules issues de la source. Il faut rappeler à ce sujet les mesures de Scherer *et. al.* [41] et Leplan *et. al.* [38] qui ont étudié l'effet sur les contraintes de la présence de gaz résiduel, dans des gammes de pression allant de $1.5 \cdot 10^{-5}$ mbar à $4 \cdot 10^{-4}$ mbar. Ils observent que la valeur de la contrainte intrinsèque est la même, que le gaz résiduel soit composé d'argon ou de dioxygène. Cela plaide contre l'idée que l'oxydation par O_2 ait un rôle significatif sur les contraintes, même si on mesure une légère différence de stœchiométrie des films, et nous conduit donc à penser que la différence de contrainte entre les expériences **SiO_2-b** et **SiO_2-c** doit être attribuée à l'effet de ralentissement des particules. Cette interprétation est cohérente avec les résultats du chapitre précédent, où l'on a vu que des vitesses d'impact plus faibles conduisaient à des films moins denses et moins compressifs. Pour appuyer notre point de vue, il est instructif de reporter les valeurs expérimentales de contrainte en fonction de la densité des films et de les comparer aux mesures faites dans le chapitre précédent avec le potentiel de BKS. C'est ce que l'on fait sur la figure 5.5.

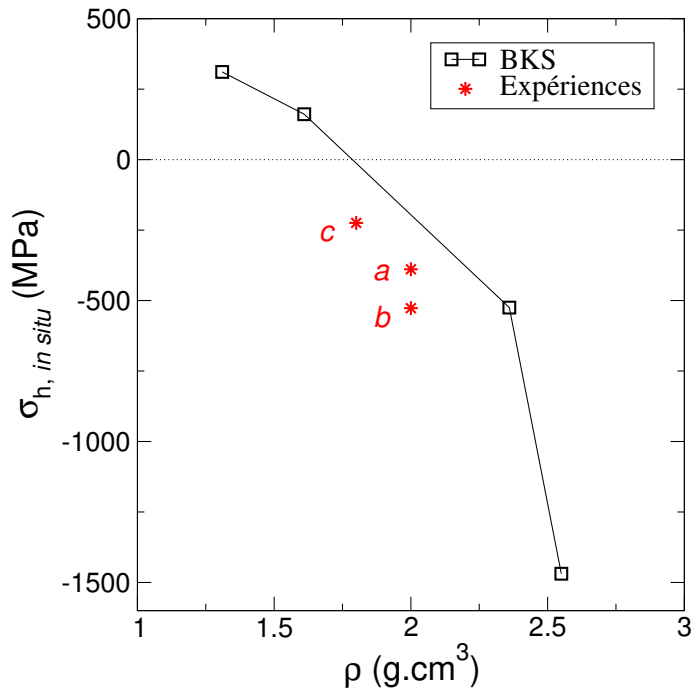


FIGURE 5.5. *Contraintes résiduelles intrinsèques mesurées in situ en fonction de la densité des films.*

L'expérience **SiO_2-a** est la seule qui soit dans les conditions voisines de celles, idéalisées, de la simulation numérique. Il est frappant de constater que le point expérimental obtenu est raisonnablement proche de la courbe $\sigma(\rho)$ numérique. Le point de l'expérience **SiO_2-b** s'éloigne de la courbe $\sigma_{BKS}(\rho)$, ce qui est cohérent avec le fait qu'interviennent dans cette expérience des phénomènes qui ne sont absolument pas pris en compte dans la simulation. Mais surtout, entre les expériences **a** et

b, et l'expérience **c**, on retrouve la même tendance que dans les simulations, c'est-à-dire des diminutions simultanées de la compression et de la densité, qui dans la simulation ne sont dues qu'à la baisse de l'énergie d'impact des particules sur le film. Cela apporte un sérieux appui à l'idée que le ralentissement collisionnel dans l'expérience **c** explique les changements de densité et de contrainte.

Il serait utile de compléter les mesures expérimentales par l'étude de la croissance dans des conditions où un niveau de pression de base $P_{\text{base}} \simeq 10^{-7}$ mbar a été atteint, avant d'introduire un gaz neutre afin de se mettre dans des conditions où la présence d'eau est négligeable et où le gaz n'intervient qu'à travers des effets de ralentissement collisionnel, mais cela n'a pas pu être réalisé.

Reste que les niveaux de contrainte et de densité de l'expérience **SiO_2-a** sont obtenus en simulation pour des énergies d'impact dans la gamme $1 - 5$ eV. Ce sont des valeurs qui peuvent sembler élevées, dans la mesure où l'on a vu aucun article traitant de dépôt par canon à électrons où cette valeur a été proposée pour interpréter les propriétés des films [38, 42].

5.3. Évaluation expérimentale du rôle de la source

On vient de voir que l'on peut retrouver numériquement des valeurs de contrainte et densité proches de celles mesurées expérimentalement, mais avec des particules incidentes qui ont une énergie cinétique dans la gamme de 1 à 5 eV. On a vu au chapitre 2 que cette gamme d'énergie est réaliste au vu des mesures existantes de l'énergie cinétique de particules vaporisées d'une surface bombardée par un faisceau d'électrons. En fait, cette énergie dépend sensiblement du matériau bombardé et des propriétés du faisceau, si bien que pour confirmer notre interprétation, il faudrait réaliser une mesure expérimentale, dans les conditions d'un dépôt, de la vitesse et de la composition des espèces émises par la silice. En l'absence de telles mesures, on se propose dans cette section de mettre en évidence expérimentalement cet effet, en comparant deux sources : une source évaporée dans un creuset à effet Joule, et l'autre vaporisée par canon à électrons. La difficulté pour effectuer cette comparaison est qu'on ne peut pas former des films de silice à partir d'une source de silice évaporée par effet Joule (voir chapitre 1), pour des raisons peu claires. La comparaison entre ces deux sources devient par contre possible quand on vaporise du monoxyde de silicium, un procédé pour lequel il existe une étude détaillée (due à Hill et Hoffman [54]) sur laquelle nous allons pouvoir nous appuyer.

5.3.1. Dépôt de SiO : description des expériences et résultats

Les expériences suivent le même protocole que celui décrit ci-dessus pour le dépôt de silice. Par contre, l'étape de nettoyage par canon à ions des substrats n'a pas été réalisée. Une autre différence, est que les sources ne sont pas constituées de granulats, mais de pastilles (figure 5.6). Elles ont été choisies pour que la surface évaporée ($\simeq 5.3$ cm^2) soit la même, ce qui aide à comparer les résultats obtenus pour ces 2 types de source.

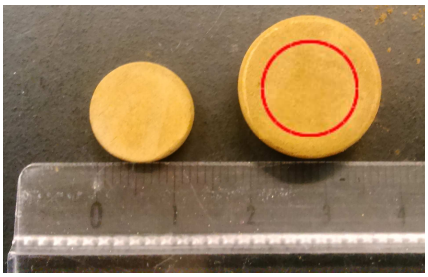


FIGURE 5.6. *Pastilles de monoxyde de silicium utilisées pour les dépôts. La tablette de gauche est celle utilisée pour l'évaporation libre : elle a un diamètre de* 13 mm *et une épaisseur de* 3 mm*. La tablette de droite a été utilisée pour les dépôts par canon à électrons. La surface balayée par le canon est représentée par le cercle rouge. Le diamètre de la tablette est de* 18 mm *et son épaisseur vaut* 7 mm*.*

Les différentes conditions de dépôt se résument de la manière suivante :

Exp. SiO-a : Établissement d'un vide poussé ($P_{\text{base}} \simeq 10^{-7}$ mbar). Vaporisation d'une pastille de SiO par par canon à électrons, pour une vitesse de croissance de 1 nm$\cdot$s^{-1}.

Exp. SiO-b : Identique à **SiO-a** (vide poussé, canon à électrons, $v = 1$ nm$\cdot$s^{-1}), mais ajout de O_2 gazeux selon un débit asservi à une pression de 10^{-5} mbar.

Exp. SiO-c : Identique à **SiO-a**, excepté que les pastilles sont évaporées en évaporation libre, dans un creuset à effet Joule. Vitesse de croissance de 1 nm$\cdot$s^{-1}.

Exp. SiO-d : Identique à **SiO-c**, mais croissance à 0.5 nm$\cdot$s^{-1}.

Sur la figure 5.7, on représente la pression dans l'enceinte et $s(e)/e_f$ (où $s(e)$ est la contrainte intégrée et e_f l'épaisseur finale) dans un film au cours d'un dépôt réalisé en suivant le protocole **SiO-a**. Les deux propriétés représentées évoluent de la même manière que pour les dépôts à partir de silice. Par contre, il est plus difficile de définir ici une valeur de la pression pendant le dépôt, puisque cette dernière n'atteint une valeur constante que vers la fin du dépôt. Pour choisir la valeur de $P_{\text{dépôt}}$, il est important de noter que la dérivée de $s(e)/e_f$ reste constante pendant que la pression diminue, sauf au tout début du dépôt. Pour cette raison, on va prendre pour $P_{\text{dépôt}}$ la valeur de la pression aux 3/4 du dépôt (voir figure 5.7).

Pour le calcul des paramètres n_c et ϕ, on suit la même démarche que pour les dépôts à partir de silice. Concernant les produits de la vaporisation de SiO, on va considérer que ce sont des molécules de SiO. Ainsi, si du O_2 est présent, il doit en principe provenir du gaz résiduel avant le début du dépôt. Comme on ne dispose pas d'analyse de la composition chimique du gaz résiduel, on ne sait donc pas

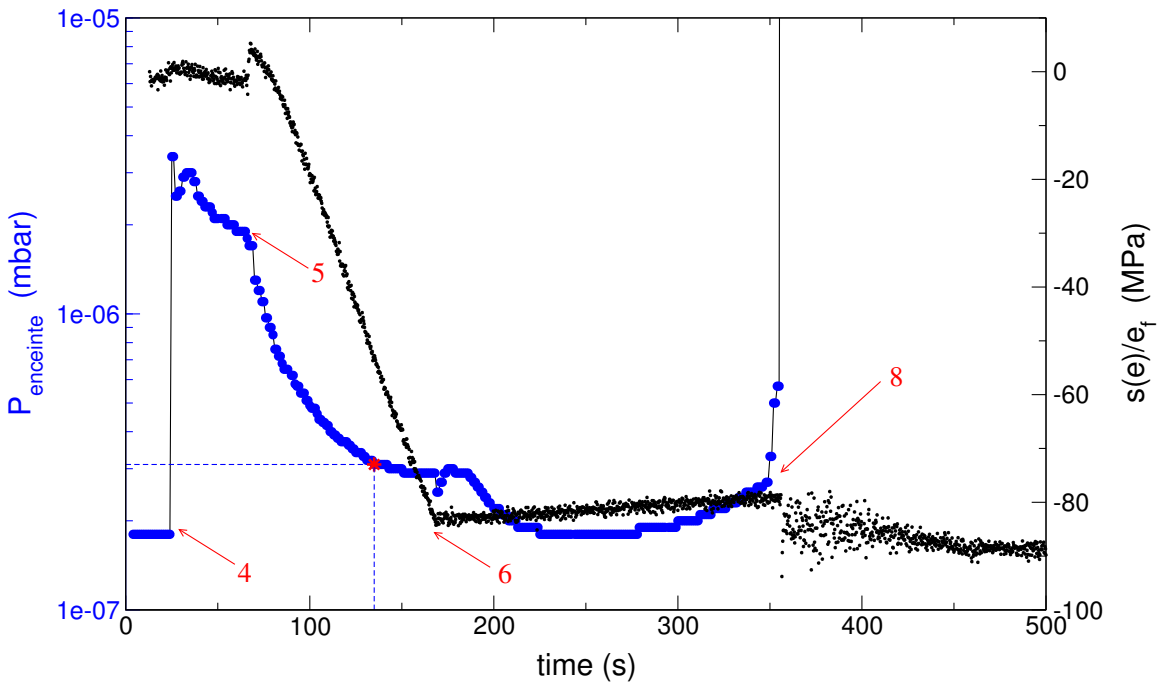


FIGURE 5.7. *Évolution temporelle de la pression dans l'enceinte et des contraintes dans un film déposé selon le protocole de l'expérience **SiO-a**. Les numéros reportés correspondent à ceux utilisés pour décrire un dépôt au début de ce chapitre. L'étoile rouge sur la courbe de pression indique la valeur $P_{\text{dépôt}}$ utilisée. Le film a une épaisseur de $e_f = 105.7$ nm. Température dans l'enceinte pendant le dépôt : ~ 21 °C. Température dans l'enceinte juste avant l'ouverture : ~ 27 °C. Courant du faisceau d'électrons : 23 mA.*

évaluer le flux relatif de O_2 résiduel, ϕ_{O_2}. Dans leur étude, Hill et Hoffman [54] calculent son inverse en supposant que $P_{O_2} = P_{\text{dépôt}}$. Pour comparer nos résultats avec les leurs, on va calculer ce paramètre de la même façon (à partir de la pression totale et de la masse molaire du O_2) mais on le note $\phi_\star$: de cette façon $\phi_\star \geq \phi_{O_2}$. Les paramètres des différentes expériences sont résumés dans le tableau 5.3.

	SiO-a	**SiO-b**	**SiO-c**	**SiO-d**
$P_{\text{dépôt}}$(mbar)	$3.1\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-5}$	$2.8\cdot10^{-7}$	$2\cdot10^{-7}$
n_c	0.0041	0.13	0.0037	0.0027
P_{SiO}(mbar)	$1.1\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-7}$	$0.8\cdot10^{-7}$	0
ϕ_{SiO}	0.0087	0.0091	0.0064	0
$\phi_\star$	0.029	1.1	0.026	0.037
P_{base}(mbar)	$\sim 2\cdot10^{-7}$	$\sim 2\cdot10^{-7}$	$\sim 2\cdot10^{-7}$	$\sim 2\cdot10^{-7}$
ϕ_{base}	0.023	0.027	0.024	0.047

TABLE 5.3. *Paramètres physiques n_c et ϕ des différents dépôts de SiO. Ces paramètres ont été calculés à partir des données des mesures de la pression avant mise en route de la source (P_{base}) et pendant le dépôt ($P_{\text{dépôt}}$). Pour les calculs, on a utilisé $T = 300$ K. On rappelle que la distance source-substrat vaut 70 cm. Pour calculer les paramètres de* ***SiO-c*** *et* ***SiO-d****, pour lesquelles on a pas les données de densité et stœchiométrie, on a pris $\rho = 2.1$ g$\cdot$cm^{-3} et $S_{\text{O/Si}} = 1$.*

Les contraintes, la densité et la stœchiométrie des films sont reportées sur la figure 5.8. Commençons par noter que $n_c \ll 1$ pour toutes les expériences ; il n'y a donc pas d'effet de ralentissement. Pour les deux expériences avec canon à électrons, on voit qu'ajouter du O_2 met les films en compression. Ce n'est pas étonnant puisque le fort changement de la stœchiométrie $S_{\text{O/Si}}$ suggère que les films sont sensibles à l'oxydation par O_2. Remarquons que cette mise en compression a déjà été observée par Hill et Hoffman [54], sans être expliquée. Les deux points obtenus avec le creuset à effet Joule sont en tension. Il y a aussi un effet de la vitesse de dépôt, puisque le film déposé à 0.5 nm$\cdot$s^{-1} est clairement le plus en tension. Pour déposer un film avec une vitesse de croissance moins élevée, il faut moins chauffer la source, ce qui peut conduire à éjecter des particules avec une énergie cinétique plus faible. Selon notre interprétation du rôle de l'énergie cinétique, une telle différence pourrait expliquer que le film déposé à 1 nm$\cdot$s^{-1} soit moins en tension que celui déposé à 0.5 nm$\cdot$s^{-1}.

Rappelons que l'objectif des expériences est de tester le rôle de la méthode de vaporisation et que la surface totale évaporée et la vitesse de croissance ont été prises égales pour toutes les expériences. Ainsi, si les méthodes étaient équivalentes, le flux de particules vaporisées de la surface devrait être le même pour tous les dépôts. En effet, en évaporation libre, pour un matériau donné le flux d'évaporation ne dépend que de la température. En conséquence, si le canon à électrons ne servait qu'à chauffer la pastille de façon homogène, les deux expériences **SiO-a** et **SiO-c** devraient correspondre à une même température de la surface de la pastille, donc à une même vitesse des particules émises et donc à des films de propriétés identiques. Ce n'est pas ce qui est observé. Par ailleurs, les films produits par canon à électrons sont beaucoup plus en compression que ceux produits par effet Joule, ce qui appuie fortement l'idée que les particules émises par bombardement électronique ont des énergies cinétiques

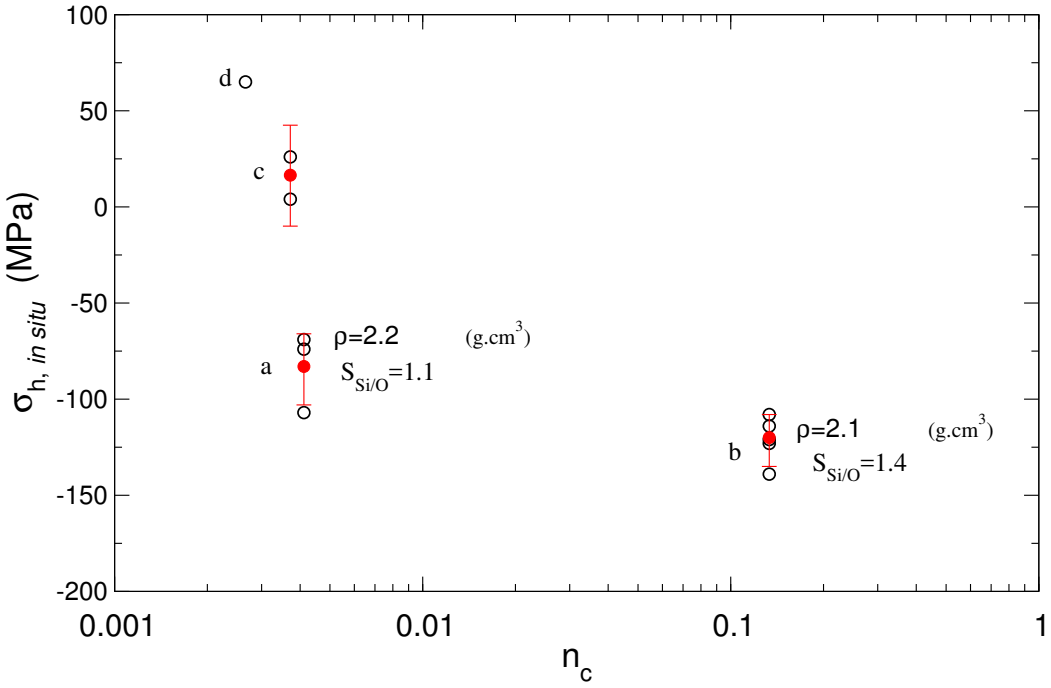


FIGURE 5.8. *Propriétés (contraintes in situ, densité et stœchiométrie) des films déposés à partir de SiO, en fonction du nombre moyen de collisions n_c.*

beaucoup plus élevées que celles émises par évaporation libre.

On a supposé que le chauffage par canon à électrons était homogène. On aurait pu considérer que la surface où les particules sont vaporisées est limitée à celle irradiée par le faisceau (Ø$\simeq$ 1 mm). Est-ce qu'alors la température de la surface vaporisée serait assez élevée pour expliquer les différences observées ? En l'absence de mesures directes de la température de la source, même en creuset à effet Joule, on ne peut pas répondre de manière directe à cette question cruciale. On peut néanmoins estimer cette température en s'appuyant sur la théorie de l'évaporation libre présentée au chapitre 2, qui permet de calculer la température de la source T_s connaissant le flux de molécules J_{SiO} de molécules de SiO évaporées :

$$J_{\mathrm{SiO}} = \gamma(T_s)\sqrt{\frac{N_a}{2\pi M_{\mathrm{SiO}} k_B T_s}} P_{eq}(T_s) \tag{5.9}$$

Pour γ et P_{eq}, on utilise les mesures de Wetzel *et. al.* [35] (voir figure 5.9). Pour estimer J_{SiO}, on mesure la différence Δm entre la masse des pastilles avant et après dépôt ($\Delta m \simeq 0.35$ g pour tous les dépôts). Connaissant la durée Δt pendant laquelle la source est chauffée ($\Delta t \simeq 140$ s), on obtient :

$$J_{\mathrm{SiO}} = \frac{\Delta m}{S_{\mathrm{source}}\ m_{\mathrm{SiO}} \Delta t} \tag{5.10}$$

Avec une source de surface 5.3 cm^2, on obtient $J = 6.5 \cdot 10^{22}$ m$^2 \cdot$s^{-1}, ce qui correspond à une température de 1640 K. Avec une source de surface 5 mm^2, on obtient $J = 1.1 \cdot 10^{22}$ m$^2 \cdot$s^{-1}, et $T_s = 1930$ K.

Si maintenant on suppose que l'énergie cinétique moyenne des particules émises en évaporation libre et par canon à électrons vaut $2k_B T_s$, les calculs précédents donnent des énergies de 0.28 eV

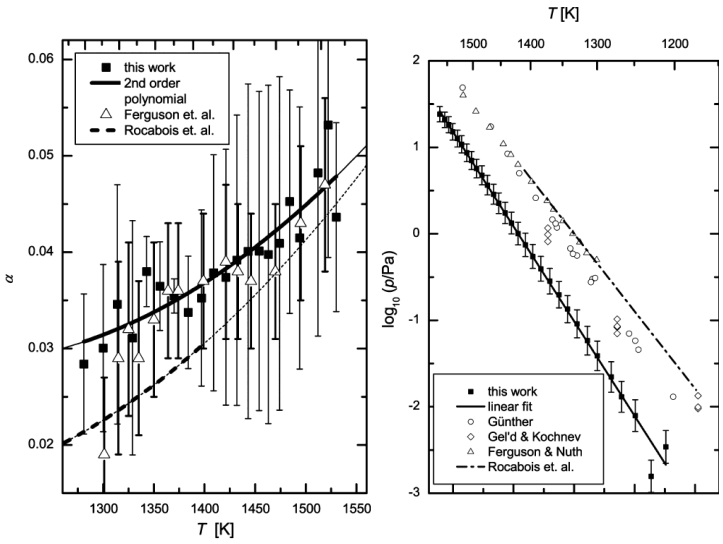


FIGURE 5.9. *Coefficient de collage γ (noté α dans [35]) et pression à l'équilibre P_{eq} en fonction de la température, pour de l'évaporation de SiO. Ces mesures ont été effectuées en cellule de Knudsen, par Wetzel et. al. [35].*

et 0.33 eV. En s'appuyant sur nos simulations, on peut penser qu'il est assez peu probable qu'un si faible écart soit responsable des différences de contraintes mesurées expérimentalement.

5.3.2. Retour sur les données de la littérature

On vient de voir que les propiétés des films produits par évaporation sous vide de SiO dépendent de deux facteurs : l'oxydation par le gaz résiduel et l'énergie cinétique des particules incidentes, qui sont éventuellement ralenties par des collisions avec le gaz présent dans l'enceinte. Pour tester cette interprétation, on va chercher à organiser dans une représentation cohérente les données expérimentales disponibles. On voudrait pouvoir représenter les contraintes dans un graphe en fonction de ϕ_{O_2}, à conditions d'évaporation constantes. On va voir comment se rapprocher d'une telle représentation avec des données existantes.

Les données que l'on va utiliser sont celles de Hill et Hoffman [54] [1] (la méthode d'évaporation n'est pas bien décrite), de Jouanneau [203] (évaporation libre) et celles obtenues pendant cette thèse par Delphine Poinot (évaporation libre et canon à électrons). Avant de commencer l'analyse de ces travaux, soulignons que :

— Jouanneau ne donne que des mesures *ex situ*, or nous avons discuté jusqu'à présent des contraintes *in situ* uniquement. Cependant, pour les expériences présentées ici et celles de Hill et Hoffman, le saut de contrainte à l'ouverture a systématiquement été mesuré, ce qui permet de reconstruire les contraintes *ex situ*.

— Hill et Hoffman travaillent avec un taux de croissance fixé, à différentes températures de

1. Hill et Hoffman ont effectué des dépôts sous atmosphère d'O_2 et de H_2O. On ne considère ici que les données obtenues sous O_2.

source (de 1200 °C à 1500 °C). Ils ne donnent pas la valeur du taux de croissance utilisé (contrairement aux deux autres travaux) mais expliquent qu'ils le maintiennent constant en réduisant la taille de l'ouverture de leur cellule d'évaporation aux températures plus élevées. Cela implique probablement que le taux de croissance auquel ils travaillent est celui obtenu pour la plus grande ouverture du creuset à la température la plus basse, soit 1200 °C. On estime ainsi, à partir de leurs données, la vitesse de croissance à 0.5 $\mathrm{nm \cdot s^{-1}}$.

— Dans le cas des expériences de Hill et Hoffman, la présence d'un orifice de taille variable permettant de contrôler la vitesse de croissance suggère que les auteurs utilisent une cellule d'évaporation de type Knudsen. Cependant, ils n'en font pas mention et ne donnent pas la taille de l'orifice, si bien qu'on ne sait pas s'ils travaillent en évaporation libre, en effusion à l'équilibre thermodynamique, ou dans une situation intermédiaire.

Pour quantifier l'effet de l'oxydation par le dioxygène, on va représenter les contraintes *in situ* et *ex situ* en fonction du paramètre $\phi_\star$, qu'on calcule de la façon suivante :

$$\phi_\star = \left(\frac{N_a \rho v}{M_{\mathrm{Si}} + x M_{\mathrm{O}}}\right)^{-1} \frac{N_a P_{\mathrm{dépôt}}}{\sqrt{2\pi M_{\mathrm{O_2}} RT}} \equiv \frac{1}{K_{\mathrm{O_2}}} \times \frac{P_{\mathrm{dépôt}}}{v} \tag{5.11}$$

où T est la température du gaz dans l'enceinte, v la vitesse de croissance du film, ρ sa densité et x sa stœchiométrie ($x = S_{\mathrm{O/Si}}$). On utilise $\phi_\star$ parce qu'on ne connaît pas la pression exacte de O_2 dans l'enceinte, mais on sait que tout le gaz dans l'enceinte n'est pas du O_2, et donc que $\phi_\star \geq \phi_{\mathrm{O2}}$ [1]. Pour les données obtenues pendant cette thèse, on a déjà expliqué comment $\phi_\star$ était calculé (voir sous-section 5.3.1). Pour les autres données, on apporte quelques précisions ci-dessous. Commençons par remarquer que pour calculer $\phi_\star$, il est nécessaire de connaître la densité et la stœchiométrie des films déposés. C'est un problème puisque pour les expériences de Jouanneau et Hill et Hoffman, on ne connaît que le taux de croissance. Cependant on note que : (i) la densité des films obtenus varie très faiblement, de sorte qu'il est raisonnable de travailler avec $\rho = 2\ \mathrm{g \cdot cm^{-3}}$; (ii) les stœchiométries varient entre $x = 1$ et $x = 2$, ce qui implique que la variation du facteur $(M_{\mathrm{Si}} + x M_{\mathrm{O}})^{-1}$ est d'au plus 25%. Hill et Hoffman contournent cette difficulté en écrivant $\phi_\star$ ($1/N_{\mathrm{O_2}}$ chez eux) systématiquement selon $\phi_\star = 1/(4.6 \cdot 10^{-6}) \times P_{\mathrm{dépôt}}(\mathrm{mbar})/v(\mathrm{nm.s^{-1}})$, mais ils n'expliquent pas comment ils obtiennent cette formule. À partir de l'équation 5.11, avec $\rho = 2\ \mathrm{g \cdot cm^{-3}}$ et $x = 1$, on obtient $\phi_\star = 1/(1.0 \cdot 10^{-5}) \times P_{\mathrm{dépôt}}(\mathrm{mbar})/v(\mathrm{nm.s^{-1}})$. On utilisera notre formule pour retranscrire leurs données ainsi que celles de Jouanneau.

Pour quantifier l'effet du ralentissement, on a calculé le paramètre n_c pour chaque dépôt. Le calcul de ce paramètre est plus simple, puisqu'il suffit de connaître $P_{\mathrm{dépôt}}$ ainsi que la distance source-substrat (elle est de 23 cm chez Hill et Hoffman, et de 40 cm chez Jouanneau). De manière générale, n_c n'est pas une simple fonction de $\phi_\star$, parce que la vitesse de croissance diffère d'une expérience à l'autre et parce que la densité et la stœchiométrie des films varient avec $\phi_\star$. En conséquence, il est difficile de représenter les contraintes en fonction de $\phi_\star$ et en même temps de n_c. Comme la plupart des données ont été obtenues avec $n_c < 1$, on a choisi d'utiliser $\phi_\star$.

1. Notons que les expériences de Hill et Hoffman ont été réalisées à partir d'un vide de base poussé, de pression autour de $P_{\mathrm{base}} \simeq 2 \cdot 10^{-7}$ mbar. Par contre, pour celles de Jouanneau, le vide de base n'est pas très poussé ($P_{\mathrm{base}} \simeq 10^{-5}$ mbar) si bien qu'il est possible que l'oxydation des films par d'autres espèces que O_2, H_2O par exemple, affecte la croissance.

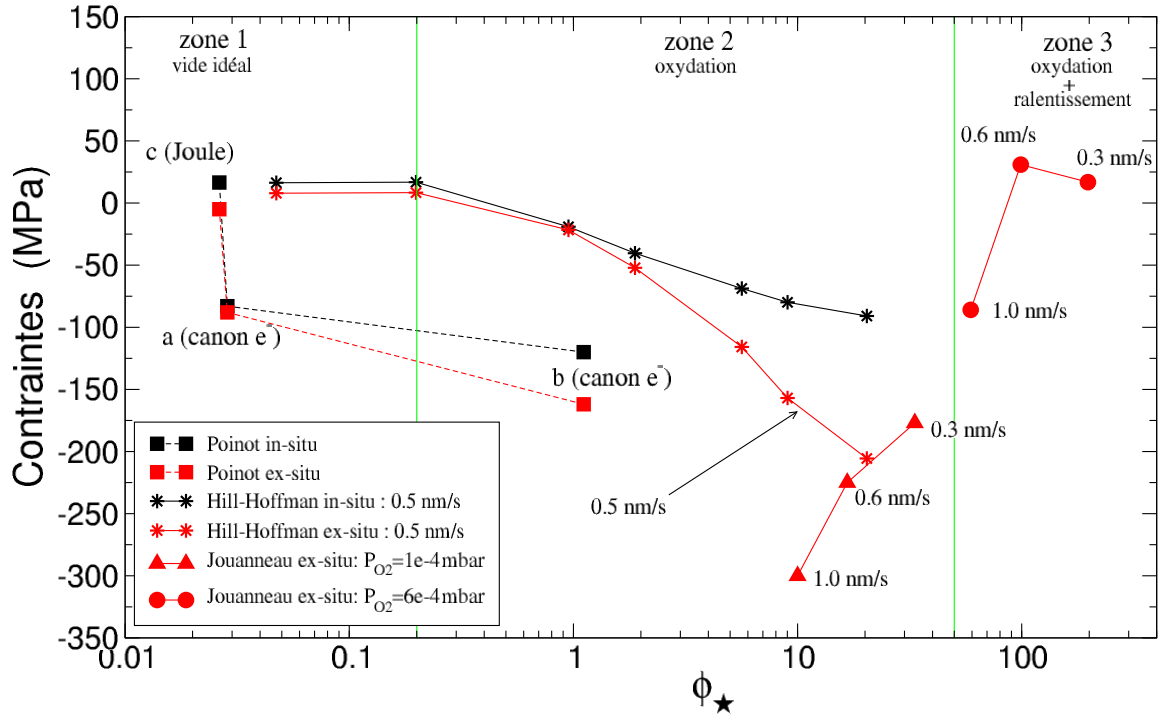


FIGURE 5.10. *Contraintes résiduelles in situ et ex situ obtenues expérimentalement dans différentes expériences de dépôt à partir de vaporisation de SiO, par effet Joule ou au canon à électrons. Le paramètre $\phi_\star$ utilisé pour représenter les données est une estimation du flux relatif de dioxygène résiduel.*

Le graphe obtenu est représenté sur la figure 5.10. Les contraintes *in situ* sont en noir et les contraintes *ex situ* en rouge. On a séparé les données en trois zones : dans les zones 1 et 2, on s'attend à ce que les collisions avec les particules du gaz résiduel soient négligeables ($n_c < 1$). Dans la zone 3 [1], $n_c > 1$ et l'effet de ralentissement devrait être présent.

Dans les expériences de Hill et Hoffman, on observe que pour $\phi_\star < 0.2$ (zone 1), les contraintes intrinsèques sont constantes, ce qui signifie que dans cette gamme de $\phi_\star$, l'effet oxydant est inopérant. L'augmentation de la contrainte compressive avec l'augmentation de $\phi_\star$ peut très clairement être attribuée à un effet d'oxydation puisque Hill et Hoffman mesurent une variation concomitante de la constante diélectrique des films, qui indique que $S_{O/Si}$ se rapproche de 2. Il est donc correct de dire que l'oxydation a tendance à mettre le système en compression. Notons, cela étant, qu'il s'agit ici de dépôt de SiO, un matériau beaucoup plus susceptible de s'oxyder que SiO_2, et que la stœchiométrie du film varie beaucoup, probablement entre $x = 1$ et $x = 2$, sur la plage de $\phi_\star$ étudiée. De plus, dans toutes ces expériences, le paramètre $n_c < 1$, de sorte qu'il n'y a pas de collision entre particules issues du creuset et celles présentes dans l'enceinte. Donc, les particules évaporées ne sont ni ralenties ni oxydées en vol. Ainsi, l'oxydation dont on parle ici ne peut être due qu'à la condensation de particules de gaz sur le film.

1. La frontière entre les zones 2 et 3 n'a pas été calculée à partir de la valeur de $\phi_\star$, contrairement à celle entre les zones 1 et 2. La ligne marque juste une séparation entre les 3 données obtenues à $6 \cdot 10^{-4}$ mbar, pour lesquelles $n_c > 1$, et les autres données.

Puisque le point de Hill et Hoffman à $0.5\,\mathrm{nm\cdot s^{-1}}$ se place juste entre les valeurs de Jouanneau à 0.3 et $0.6\,\mathrm{nm\cdot s^{-1}}$, on doit penser que ces deux expériences sont en parfait accord. Si l'on se réfère aux données de Hill et Hoffman, la variation de $\phi_\star$ entre les trois mesures à 10^{-4} mbar de Jouanneau devrait conduire à mettre les films plus en compression pour les vitesses de croissance les plus faibles. Ce n'est pas ce qui est observé. Les mesures de Jouanneau mettent donc en évidence un très fort effet de la vitesse de croissance : (i) la contrainte est d'autant plus compressive que v augmente ; (ii) cet effet compense très largement l'effet d'oxydation attendu du fait des variations de $\phi_\star$ entre les trois mesures de Jouanneau.

Des données de Hill et Hoffman, on peut déduire que leur plus grand $\phi_\star$ est obtenu à une pression de 10^{-4} mbar, ce qui correspond dans leur enceinte à $n_c = 0.45$. Donc il n'y a probablement pas d'effet de ralentissement causé par les collisions avec le gaz dans leurs mesures. La situation est complètement différente dans les expériences de Jouanneau à $6\cdot10^{-4}$ mbar. En effet, à cette pression, on peut estimer le rapport $n_c = 5$, de sorte que les particules issues du creuset sont fortement ralenties par le gaz pendant leur vol. Donc quand Jouanneau passe de 10^{-4} mbar à $6\cdot10^{-4}$ mbar :

- Les particules sont considérablement plus ralenties,
- $\phi_\star$ augmente, *i.e.* le flux de O_2 sur le film augmente, ce qui nécessairement doit conduire à la formation de films plus oxydés. Puisque l'oxydation a tendance à mettre les films en compression, l'effet d'oxydation seul devrait induire une augmentation des contraintes compressives. Au contraire, le ralentissement des particules, explique l'affaiblissement observé. Il apparaît donc que cet effet est suffisament important pour contrebalancer celui lié à l'oxydation. Ces données appuient donc encore l'idée que la vitesse des particules incidentes doit fortement varier avec les conditions expérimentales et affecte sensiblement les contraintes générées dans le film.

5.4. Discussion et conclusion

Dans ce chapitre, nous avons cherché à mettre en évidence expérimentalement les effets de l'oxydation par le gaz résiduel et de l'énergie cinétique des particules incidentes sur les propriétés de films déposés par évaporation sous vide de SiO_2 et SiO.

Pour ce faire, nous avons commencé par nous approcher de conditions idéales où il est raisonnable de penser que ces effets sont inopérants, en réalisant des dépôts sous un vide le plus poussé possible. Dans ces conditions, les films produits par vaporisation par canon à électrons de SiO_2 et de SiO présentent des contraintes intrinsèques compressives, alors que ceux déposés, toutes choses égales par ailleurs, par évaporation libre de SiO en creuset à effet Joule présentent des contraintes tensiles. Cette observation prouve très clairement que ces deux procédés de vaporisation ne sont pas équivalents. Pour identifier leur différence, il est légitime de s'appuyer sur les simulations avec le potentiel de BKS du chapitre précédent, puisqu'elles se placent précisément dans la situation idéalisée de vide absolu et qu'elles permettent alors de retrouver les résultats expérimentaux sous vide poussé. La correspondance simulations-expériences apparaît lorsque des particules fortement énergétiques (1 à

5 eV) sont envoyées. On suppose donc que le canon à électrons éjecte des particules plus énergétiques que l'évaporation libre. Il faut noter que la gamme d'énergie identifiée est cohérente avec les études existantes des mécanismes en jeu lors de l'irradiation électronique d'isolants électriques (voir chapitre 2). Ainsi, expériences et simulations suggèrent que la mise en compression des films est due à l'impact de particules énergétiques émises par la source bombardée au canon à électrons.

Nous avons par ailleurs mis en œuvre des expériences permettant de tester l'effet d'oxydation, à conditions d'évaporation fixées. Pour la silice, l'expérience consiste à déposer des films sous un vide assez poussé pour que l'effet de ralentissement soit négligeable mais néanmoins assez grossier pour qu'une proportion significative de molécules du gaz résiduel (d'eau notamment) se condensent à la surface du film. Dans ces conditions, une mise en compression de l'ordre de -130 MPa par rapport au dépôt sous vide poussé a été observée, sans changement de la densité par ailleurs. Cet effet de l'oxydation par le gaz résiduel n'avait jamais été mis en évidence expérimentalement pour la silice. Pour le monoxyde de silicium, en ajoutant du dioxygène dans l'enceinte mise sous vide poussé, on a pu reproduire la mise en compression par oxydation déjà observée par Hill et Hoffman [54].

Enfin, nous avons pu tester l'effet de ralentissement collisionnel en introduisant, dans l'expérience de dépôt à partir de SiO_2 sous vide grossier, assez de gaz dans l'enceinte pour que le libre parcours moyen des particules issues de la source soit plus petit que la distance source-substrat. Clairement, la contrainte intrinsèque dans les films est moins compressive dans ces conditions que sous vide grossier ($\simeq -225$ MPa contre $\simeq -530$ MPa, respectivement), et que sous vide poussé ($\simeq -390$ MPa), alors même que l'effet d'oxydation devrait générer de la compression. De plus, la densité aussi est affectée, puisqu'elle passe de $2\,\mathrm{g\cdot cm^{-3}}$ (sans O_2) à $1.8\,\mathrm{g\cdot cm^{-3}}$ (avec O_2). Ces observations sont tout à fait cohérentes avec l'interprétation déduite de nos simulations moléculaires : à mesure que l'énergie cinétique des particules incidentes augmente, les films deviennent plus denses et sont plus en compression.

Pour conclure, les expériences présentées dans ce chapitre ont mis en évidence le rôle clé joué par l'énergie cinétique des particules incidentes. Cette énergie dépend de manière attendue de la présence de gaz résiduel, qui peut ralentir les particules par collisions ; et nous avons réuni un faisceau d'éléments qui indiquent qu'elle est également largement contrôlée par le processus de vaporisation de la source. Les études existantes de l'irradiation électronique et nos simulations numériques du dépôt suggèrent qu'elle se situe dans la gamme de 1 à 5 eV pour les sources de silice vaporisées au canon à électrons. Des mesures directes au spectromètre de masse sont indispensables pour tester cette prédiction.

Conclusion

Dans cette thèse, nous avons étudié le dépôt de films d'oxyde de silicium par vaporisation sous vide de SiO ou de SiO_2, une question motivée par l'utilisation de ces films dans la fabrication des verres ophtalmiques. Les traitements antireflet, en effet, se présentent sous la forme d'empilements de films d'oxydes métalliques (silice, zircone, oxyde d'hafnium,...) de quelques dizaines de nanomètres, qui sont déposés sur le verre, à température ambiante, par vaporisation sous vide. Les propriétés de ces films dépendent sensiblement des conditions de dépôt, mais les mécanismes physiques qui sont en jeu restent encore mal identifiés. Cela limite notre capacité actuelle à anticiper comment des modifications du procédé de dépôt affectent les propriétés des films en vue de fabriquer des traitements plus performants.

En particulier, les films d'oxyde de silicium présentent des contraintes résiduelles qui jouent un rôle important dans la stabilité des traitements antireflet, par exemple leur tenue mécanique pendant le découpage des verres, et leur résistance à la rayure. Ces contraintes résultent d'un ensemble de phénomènes. Des contraintes dites "intrinsèques" apparaissent dès le début de la croissance du film, dans l'enceinte de dépôt. Puis les contraintes internes aux films évoluent au cours des différentes étapes de la fabrication : éventuels changements de température, mise à l'air des films, vieillissement.

Nous nous sommes tout particulièrement intéressés à comprendre l'origine physique des contraintes intrinsèques dans les films déposés par vaporisation sous vide de SiO ou SiO_2, un sujet qui a fait l'objet de nombreuses études mais qui reste encore très largement ouvert.

Un obstacle majeur dans toute étude des traitements antireflet est que les films sont déposés à température ambiante, dans des états fortement hors équilibre : ils sont amorphes, précontraints et leurs propriétés continuent d'évoluer après le dépôt. Ce caractère hors équilibre implique une forte sensibilité des propriétés des films aux conditions du dépôt (pression de gaz dans l'enceinte, température du substrat pendant le dépôt,...). Or bien souvent, dans la littérature, les conditions de dépôt sont décrites de façon incomplète : certains paramètres process sont donnés, mais rarement tous (par exemple, la densité de courant des faisceaux d'électrons n'est jamais indiquée). Ainsi, certains auteurs rapportent des valeurs ou des tendances différentes, alors qu'ils étudient des conditions expérimentales qui semblent identiques à première vue. Comme faire varier un paramètre process peut agir sur la croissance par plusieurs leviers à la fois, il est très difficile de tirer de la littérature des règles générales sur les mécanismes physiques à l'œuvre.

Les simulations atomistiques constituent un outil précieux pour attaquer ce type de problème. En se plaçant dans une situation modèle, où tout est parfaitement contrôlé, elles fournissent en effet un point

de référence à partir duquel on peut initier l'interprétation de résultats expérimentaux. Ce travail de thèse se construit à travers un échange entre simulations et expériences. Les simulations permettent d'accéder aux contraintes dans une situation idéalisée – le vide parfait – qui correspond à une limite des conditions expérimentales. À partir de la comparaison entre simulation et expérience sous vide assez poussé pour que la présence de gaz résiduel n'ait pas d'effet, on peut commencer à identifier le rôle de différents paramètres sur la croissance.

Le dépôt par vaporisation sous vide fait intervenir trois processus : la production d'un flux de particules par vaporisation d'une source, le déplacement des particules de la source vers le film et la croissance du film par condensation d'atomes à sa surface. La simulation se place du point de vue de la surface du film, où le dépôt procède par une série d'impacts de particules, qui peuvent provenir de la source en train d'être vaporisée, ou du gaz résiduel. Les deux autres processus ne sont pas simulés. Pour faire le lien entre simulation et expérience, il faut comprendre comment ils se traduisent en conditions de dépôts au niveau du film : quelles sont les particules incidentes, quelle est leur vitesse d'impact, avec quel flux arrivent-elles sur le film ? En général, on ne peut pas répondre complètement à ces questions parce que des informations manquent. Par exemple, on ne connaît pas la composition chimique du gaz résiduel dans les enceintes, et donc on ne peut pas dire quelles particules du gaz arrivent sur le film. Il n'y a pas de théorie physique ou de mesures expérimentales qui permettent de définir quelles particules sont vaporisées et avec quelle énergie cinétique, en dehors du cas particulier de la cellule de Knudsen.

À l'opposé des expériences, les simulations permettent d'accéder à des situations modèles dans lesquelles tous les paramètres sont parfaitement contrôlés, mais au prix de limitations importantes dans la taille des systèmes étudiés et des temps accessibles. Ainsi, les systèmes simulés font au plus quelques dizaines de nanomètres : cette limite de taille pose peu de problèmes parce que les structures formées par les oxydes déposés ne semblent pas comporter d'hétérogénéités de grande échelle (colonnes, par exemple). La limite de temps oblige à représenter le dépôt par une série d'impacts de particules qui se stabilisent dans le films au bout de quelques picosecondes : faire croître un film d'épaisseur 10 nm sur 10×10 nm^2 de substrat nécessite alors quelques centaines de nanosecondes, ce qui reste accessible. Cette réduction du dépôt à une série d'impact, cependant, néglige inévitablement tout ce qui passe entre impacts (diffusion de surface, en volume, relaxation structurelle). Cette hypothèse est appuyée par les évaluations des échelles d'énergies d'activation dans les oxydes de silicium. On peut donc la penser raisonnable quand la croissance se déroule sous vide poussé. Elle devient par contre discutable si de l'eau se condense. Pour cette raison, on s'est limité dans toutes nos simulations à la situation idéalisée de vide absolu, avec éventuellement du gaz résiduel de dioxygène.

Nous avons mené deux séries de simulations, l'une avec le potentiel de Tersoff et l'autre avec le potentiel de BKS. Elles nous ont permis de comprendre que les propriétés des films deviennent très vite indépendantes du substrat et atteignent des valeurs stationaires quelques nanomètres au-dessus du substrat. À partir de là, nous avons réalisé des dépôts en faisant varier un ensemble des paramètres physiques, notamment, la composition chimique des particules arrivant sur le film, la distribution et la valeur moyenne de leur énergie cinétique. Les résultats obtenus montrent très nettement que l'énergie cinétique moyenne des particules incidentes est le paramètre qui affecte le plus sensiblement aussi

bien les contraintes intrinsèques que la densité des films. Ainsi aux plus faibles énergies cinétiques, les films croissent à faible densité et en tension ; ils se densifient et développent des contraintes compressives à mesure que l'énergie cinétique augmente, un effet qui résulte essentiellement de la capacité de pénétration de particules énergétiques à l'intérieur du film.

Rappelons que les simulations modélisent une situation limite de vide absolu. Or aucune donnée expérimentale n'est disponible dans la littérature à un niveau de vide suffisament poussé pour offrir un point de comparaison. Comme on sait par ailleurs qu'un vide partiel peut contenir une forte proportion d'eau, et que celle-ci (à l'ouverture des enceintes) met les films en compression, il est raisonnable de se demander si les contraintes intrinsèques compressives couramment reportées dans la littérature ne résultent pas principalement de la présence d'eau, par exemple. Cela a motivé la mise en œuvre d'expériences de dépôt à différents niveaux de vide afin d'en caractériser l'effet.

Au vide le plus poussé, on peut considérer que le gaz résiduel ne joue aucun rôle dans le dépôt, de sorte que les mesures fournissent un point de référence pour les simulations. Ce qui est particulièrement remarquable c'est que les films sont alors très en compression, en l'occurrence à une contrainte de -390 MPa. L'effet oxydant du gaz résiduel se manifeste par une augmentation modérée du niveau de compression avec la pression de base (de $P_{\text{base}} = 3 \cdot 10^{-7}$ mbar à $P_{\text{base}} = 1.5 \cdot 10^{-5}$ mbar), c'est-à-dire en présence d'eau. C'est un effet qui n'avait jamais été mis en évidence pour la silice, parce qu'il faut se placer à des niveaux de pression très faibles pour l'observer. Ces résultats expérimentaux ont aussi mis en évidence une forte diminution du niveau de compression quand un gaz est introduit dans l'enceinte à des niveaux de pression où il ralentit par collisions les particules vaporisées. Ces expériences appuient donc l'idée que l'énergie cinétique d'impact des particules incidentes sur le film détermine largement son état de contrainte.

Les simulations effectuées avec le potentiel de BKS reproduisent des valeurs de densité, contraintes et stœchiométrie proches des valeurs expérimentales mesurées dans les films de silice déposés au canon à électrons sous vide très poussé. Mais ces valeurs sont obtenues dans la simulation pour une valeur de l'énergie cinétique des particules de l'ordre de 4 eV, ce qui est complètement inattendu au regard de la littérature. En effet, toutes les études existantes sur le dépôt par canon à électrons ont jusqu'à présent supposé que les particules étaient évaporées par simple échauffement thermique, avec une énergie au plus de 0.3 eV. Peut-on alors croire la simulation ?

Les études expérimentales de la vaporisation par irradiation électronique d'isolants électriques appuient ce que suggère la simulation, puisque les particules sont éjectées avec des énergies typiquement de l'ordre de quelques eV. Cependant, aucune étude de cette sorte n'a été menée pour la silice, et aucune mesure des énergies des particules vaporisées n'est actuellement possible dans les enceintes utilisées chez Essilor. Nous ne pouvons pas répondre directement à cette question.

Dans ce contexte, nous avons cherché à tester la plausibilité de l'idée, suggérée par les simulations, que les particules éjectées au canon à électron seraient beaucoup plus énergétiques que celles évaporées par effet Joule. Cela nous a conduit à étudier des dépôts par évaporation de SiO, un matériau qui contrairement à la silice se prête aux deux méthodes de vaporisation. Notons qu'aucune mesure de contrainte n'avait précédemment été obtenue en vaporisation de SiO au canon à électron. Ces travaux,

menés sous des niveaux de vide très poussés, ont clairement mis en évidence une forte disparité entre les contraintes mesurées dans les films déposés avec ces deux procédés. En l'occurrence, les films déposés par effet Joule sont tensiles, ce qui est cohérent avec les contraintes obtenues en simulation à des niveaux d'énergies cinétiques correspondant à des énergies < 1 eV. Les films obtenus par vaporisation de SiO au canon à électron présentent des contraintes compressives, ce qui soutient l'idée que les particules sont alors éjectées à des vitesses beaucoup plus importantes qu'en évaporation par effet Joule.

A l'issue de ce travail, nous sommes donc capables de construire une simulation numérique de dépôt qui reproduit raisonnablement les conditions de dépôt et produit des films dont les caractéristiques – densité, contrainte, stœchiométrie – sont pertinentes. Comme nous l'avons vu, la calibration de notre modèle numérique n'a été possible qu'au bout d'une étude détaillée des processus physiques en jeu, toute la question étant de comprendre comment les paramètres de l'expérience (pression du gaz, type de source) se traduisent en conditions de croissance au niveau du film (flux et vitesse des particules incidentes). Ce faisant, nous avons progressé dans l'identification des principaux mécanismes qui gouvernent l'établissement des contraintes intrinsèques. Nous arrivons à la conclusion que, dans les conditions de croissance des traitements antireflet, les contraintes compressives observées dans les films de silice sont essentiellement dues à la forte énergie cinétique des particules émises par vaporisation. Enfin, de notre point de vue, le gaz présent dans l'enceinte intervient dans la croissance par deux leviers : un effet oxydant qui affecte modéremment les contraintes, et le ralentissement collisionnel qui peut conduire à des variations de contrainte très significatives.

Nous attribuons les valeurs élevées de l'énergie cinétique des particules éjectées de la silice irradiée par le faisceau d'électrons à sa propriété d'isolant électrique. Notre interprétation est tout à fait cohérente avec le fait que les films déposés au canon à électrons à partir de ZrO_2 croissent en tension. En effet, comme ZrO_2 devient conducteur au delà de 1000 °C, c'est-à-dire à des températures aisément atteintes sous un canon à électrons, de notre point de vue, la zircone bombardée au canon à électrons est évaporée par simple échauffement et les particules arrivent sur le film à des énergies cinétiques beaucoup plus faibles que celles des particules issues de la silice.

Bien sûr notre argumentation repose sur un certain nombre d'hypothèses qu'il faudrait mieux qualifier. La plus importante concerne la vitesse des particules éjectées par vaporisation électronique de la silice. Aussi, nous avons à plusieurs reprises dû faire des hypothèses sur la composition du gaz dans les enceintes de dépôt sous vide. Ces deux questions ne pourront être tranchées qu'en équipant une enceinte de spectromètres de masse.

Du point de vue des simulations aussi, un certain nombres de développements sont à espérer. Par exemple, nous ne sommes pas encore capables de simuler le dépôt à partir de SiO : cela peut en principe être fait en utilisant le potentiel de Watanabe-Samela, mais sa mise en place est encore en cours. Évidemment, l'implémentation de méthodes accélérées, comme la technique d'activation et de relaxation [204] (ART) ou la méthode de simulation "accélérée en température" [205] (TAD), est un passage obligé pour accéder à des échelles de temps plus longues et aborder les conditions de croissance en présence de gaz réactif.

A

Quelques rappels sur la silice

A.0.1. La silice : un matériau vitreux

La silice est un oxyde métallique, de formule chimique SiO_2. Elle est présente dans la nature et peut aussi être synthétisée à partir de l'hydrolyse du tétrachlorure de silicium $SiCl_4$ [206, 142].

Une des propriétés fondamentales de la silice est d'être facilement vitrifiée, c'est-à-dire transformée en un solide amorphe par refroidissement rapide depuis la phase liquide. Pour mieux comprendre ce qu'est la vitrification, considérons un échantillon de silice équilibré à pression atmosphérique et à une température supérieure à sa température de fusion $T_m = 1980$ K ; il est liquide. Si cet échantillon est refroidi assez lentement pour rester à chaque instant équilibré, il va crystalliser à la température de fusion pour former le crystal de crystobalite β. Cette crystallisation est clairement identifiable car elle s'accompagne de variations abruptes avec la température de certaines propriétés de l'échantillon, par exemple de son volume. Si la température continue d'être diminuée, l'échantillon va subir d'autres changements de phase pour finalement atteindre sa forme stable à température ambiante : le cristal de quartz-α (voir figure A.1).

Si par contre la trempe n'est pas lente (par exemple ~ 0.1 Ks^{-1} pour la silice [167]), l'échantillon peut rester liquide en dessous de $T_m = 1980$ K. On parle alors de liquide surfondu. Il est courant alors de définir la température de transition vitreuse T_g : c'est la température à laquelle la viscosité η du liquide surfondu atteint $10^{12,3}$ Pas [207]. Pour la silice, $T_g \simeq 1450$ K. Une telle définition peut sembler arbitraire, elle donne cependant une idée du seuil de température en-dessous duquel un liquide surfondu ne peut plus crystalliser dans des temps raisonnables, c'est-à-dire que même en refroidissant très lentement le liquide surfondu en dessous de T_g il ne va pas cristalliser. Ensuite, à partir d'une certaine température, l'échantillon devient solide et reste piégé dans un état hors équilibre.

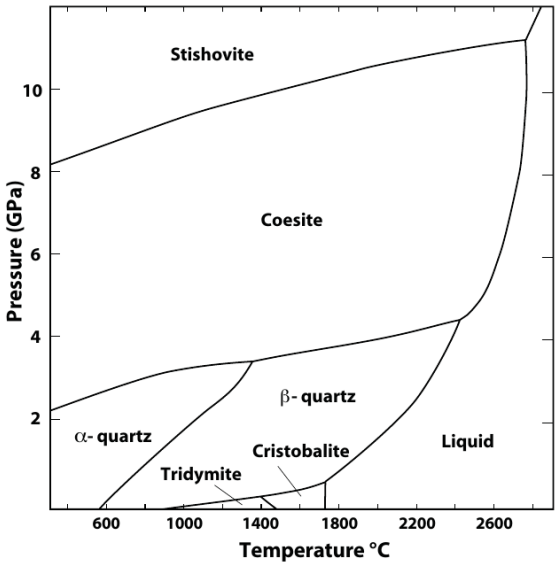


FIGURE A.1. *Diagramme de phase de la silice (voir [207] par exemple). Dans toutes les phases, exceptée la stishovite, les atomes de silicium sont entourés de 4 atomes d'oxygène. Cet arrangement donne lieu à des réseaux de tétrahèdres. Pour la stishovite, le silicium est entouré de 6 atomes d'oxygène. À pression ambiante, le quartz-α a une densité de* 2.65 $\mathrm{g/cm^3}$.

Du fait de cet état hors équilibre, les propriétés de la silice vitreuse dépendent de sa température mais aussi de la manière avec laquelle elle a été préparée, notamment de la cinétique de la trempe. En théorie, lorsqu'on liste les propriétés d'un verre de silice sous condition ambiante, il faut en même temps spécifier les conditions de sa préparation. En pratique, sur la gamme de vitesse de trempe accessible expérimentalement les variations des propriétés ne sont pas très grandes [90, 91, 208] et les conditions de préparation sont souvent absentes lorsque les propiétés de la silice vitreuse sont décrites.

Propriétés de la silice

A l'échelle macroscopique, la silice se comporte à température ambiante comme un solide homogène isotrope. Le tableau A.1 ci-dessous liste quelques-unes de ses propriétés.

A l'échelle microscopique, la silice amorphe est formée d'un réseau de tétrahèdres de SiO_4, reliés entre eux par les atomes d'oxygène. La structure résultante est souvent caractérisée par la distribution des angles Si–O–Si ou bien par exemple par la taille des anneaux formés par les tétrahèdres. Quelques propriétés microscopiques sont données dans le tableau A.2.

Masse volumique ρ ($g \cdot cm^{-3}$)	2.21
Température de transition vitreuse T_g (K)	1450
Température de cristallisation T_m (K)	2000
Température d'ébullition T_v (K)	3200
Vitesse du son longitudinal c_L à 293 K ($km \cdot s^{-1}$)	5953
Vitesse du son transverse c_T à 293 K ($km \cdot s^{-1}$)	3743
Indice de réfraction n à 587.6 nm	1.4585

TABLE A.1. *Quelques propriétés macroscopiques de la silice amorphe. Les trois premières données sont issues de [207], où l'auteur se réfère à [209]. Les vitesses du son ont été mesurées dans [210].*

Distance Si–O (Å)	1.6
Distance O–O (Å)	2.6
Distance Si–Si (Å)	3.2
Angle Si–O–Si (°)	145 ± 12
Angle O–Si–O (°)	110 ± 5

TABLE A.2. *Quelques propriétés microscopiques de la silice amorphe. Le tableau est en partie extrait de [207], où l'auteur se réfère à [209].*

B

Relation entre les contraintes résiduelles dans le film et la courbure du substrat

Dans cette annexe, on détaille le calcul permettant de relier les contraintes résiduelles dans un film attaché à un substrat la déformation du substrat.

B.1. Description du problème et hypothèses

Le système étudié est composé d'un film d'épaisseur e_f reposant sur un substrat d'épaisseur e_s. Tous les deux ont les mêmes dimensions latérales (voir figure B.1). Ce système est chargé dans son état initial par des précontraintes $\underline{\underline{\sigma}}_0$ dans le film. Elles sont planes, biaxiales, uniformes et isotropes : $\underline{\underline{\sigma}}_0 = \sigma_0 (e_x e_x + e_y e_y)$. Pour estimer la réponse de la structure, on va commencer par supposer que :

1. Le film et le substrat sont des solides élastiques, homogènes et isotropes.
2. Les modules élastiques du film et du substrat sont proches, par contre $e_f \ll e_s$.
3. L'adhérence entre le film et le substrat est parfaite.
4. L'ensemble de la structure forme une plaque. On peut en effet identifier une surface moyenne plane (parallèle au plan Oxy).

Pour comprendre l'effet du chargement, considérons qu'à un instant donné, les feuillets du film sont en compression ou en tension, tandis que le substrat se trouve dans son état naturel, libre de contraintes. Si le film était détaché du substrat, alors il se contracterait ou se dilaterait pour atteindre lui aussi son état naturel. Mais la condition de non glissement l'en empêche. À la place, l'ensemble

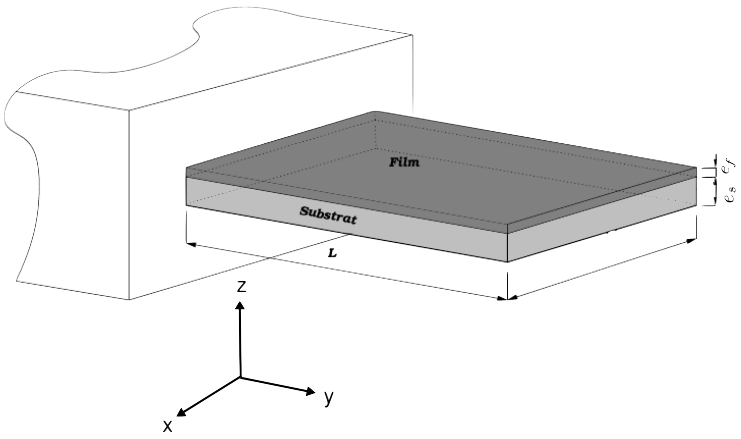


FIGURE B.1. *Plaque encastrée sur un de ses côtés. On définit la surface moyenne de la plaque comme le lieu des barycentres des segments matériels parallèles à l'axe Oz. Le repère est positionné de sorte que le système est compris entre $z = -e_s$ et $z = e_f$. Figure adaptée de [211].*

de la structure va se déformer vers la configuration qui minimise son énergie élastique. Cette configuration ne correspond ni à l'état naturel du film, ni à celui du substrat, mais elle se rapproche le plus de l'état naturel de celui des deux solides qui stocke le plus d'énergie lorsqu'il est déformé, c'est-à-dire le substrat étant donné les hypothèses ci-dessus.

En résumer, il est très difficile pour le film de relaxer son énergie élastique car cela provoque en même temps une augmentation très rapide de celle du substrat. C'est pourquoi il est raisonnable de formuler une autre hypothèse :

5. Les contraintes résiduelles dans le film induisent des petites déformations de l'ensemble de la structure, et on peut se placer dans la limite des petites perturbations.

Les hypothèses (1) et (5) permettent d'écrire une loi de comportement linéaire pour chacun des matériaux, par exemple la loi de Hooke :

$$\underline{\underline{\sigma}}^{s,f} = \frac{E^{s,f}}{1+\nu^{s,f}}\left(\underline{\underline{\varepsilon}}^{s,f} + \frac{\nu^{s,f}}{1-2\nu^{s,f}}\mathrm{tr}\left(\underline{\underline{\varepsilon}}^{s,f}\right)\right)$$

avec $E^{s,f}$ et $\nu^{s,f}$ les modules d'Young et de Poisson du substrat (s) ou du film (f).

On peut maintenant formuler d'autres hypothèses, classiques en théorie des plaques [212] :

6. Les points situés sur la surface moyenne y restent au cours de la déformation.

7. L'épaisseur de la plaque est négligeable devant ses dimensions latérales, notamment sa longueur L, et devant le rayon de courbure associé à sa déformation. Cette hypothèse légitime les deux suivantes.
8. Les contraintes vérifient $\sigma_{zz} = 0$. Par contre, les contraintes de cisaillement σ_{xz} et σ_{yz} ne sont pas négligeables, ce sont celles qui assurent la condition de non glissement entre les feuillets de la plaque.
9. Les segments matériels situés sur la normale à la surface moyenne sont indéformables et restent normaux à la surface moyenne au cours de la transformation (hypothèse de Kirchoff). En conséquence, $\varepsilon_{z\alpha} = 0$ pour tout $\alpha \in \{x, y, z\}$.

Les hypothèses (8) sur les contraintes et (9) sur les déformations sont contradictoires ($\sigma_{zz} = 0 \Rightarrow \varepsilon_{zz} \neq 0$) mais efficaces expérimentalement. Elles rendent compte du fait que pour les petites perturbations des plaques minces, les variations d'énergie élastique sont dues principalement à l'extension ou au raccourcissement des feuillets de la plaque.

D'après l'hypothèse (8) sur les contraintes et la loi de Hooke,

$$\varepsilon_{zz} = -\frac{\nu}{1-\nu}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})$$

ce qui implique, en éliminant ε_{zz} de la loi de Hooke :

$$\begin{cases} \sigma_{xx} = \dfrac{E}{1-\nu^2}(\varepsilon_{xx} + \nu\varepsilon_{yy}) \\ \sigma_{yy} = \dfrac{E}{1-\nu^2}(\varepsilon_{yy} + \nu\varepsilon_{xx}) \\ \sigma_{xy} = \dfrac{E}{1+\nu}\varepsilon_{xy} \end{cases} \tag{B.1}$$

Pour finir, on va supposer que :

10. Le champ de déformation est donné par $\underline{\underline{\varepsilon}}^{s,f} = \varepsilon_0 - \kappa\, z(e_x e_x + e_y e_y)$, où la courbure κ rend compte de la flexion la structure et ε_0 de sa dilatation ou de sa compression.

Cette dernière hypothèse ne rend pas bien compte de la déformation près de l'encastrement de la plaque. De plus, une telle déformation ne permet pas de vérifier les conditions aux limites aux surfaces libres, dans les dimensions latérales. En effet, d'après B.1, les contraintes σ_{xx} et σ_{yy} y sont non nulles. L'idée est que ce champ décrit bien la déformation de la structure loin de ces bords dans les directions latérales [213, 39].

Notons que la définition des modules du film est délicate. Sont-ils définis à partir de l'état naturel du film, ou bien à partir de son état précontraint ? Prenons l'exemple d'une forte contrainte, de sorte que détacher le film pourrait conduire à des relaxations plastiques en plus de la relaxation élastique... La contrainte peut être tellement grande qu'on ne peut plus la voir comme une petite perturbation du film, mais en même temps assez petite pour être vue comme une petite perturbation vis à vis de l'ensemble de la structure.

B.2. Calcul de la précontrainte en fonction de la courbure de la structure

On a maintenant tous les éléments pour écrire un bilan des forces et des moments sur les facettes de la plaque. Plus précisément, on considère une facette parallèle au plan Oxz et on projette les équations de bilan le long de l'axe Oy :

$$\begin{cases} \displaystyle\int_{-e_s}^{0} E^{\star,s}\left(\varepsilon_0 - \kappa\, z\right)\, \mathrm{d}z + \int_{0}^{e_f} \sigma_0\, \mathrm{d}z + \int_{0}^{e_f} E^{\star,f}\left(\varepsilon_0 - \kappa\, z\right)\, \mathrm{d}z = 0 \\ \displaystyle\int_{-e_s}^{0} E^{\star,s}\left(\varepsilon_0 - \kappa\, z\right) z\, \mathrm{d}z + \int_{0}^{e_f} \sigma_0 z\, \mathrm{d}z + \int_{0}^{e_f} E^{\star,f}\left(\varepsilon_0 - \kappa\, z\right) z\, \mathrm{d}z = 0 \end{cases} \tag{B.2}$$

où $E^\star = \frac{E}{1-\nu}$. On trouve alors

$$\begin{cases} \varepsilon_0 = \dfrac{1}{E^{\star,f} e_f + E^{\star,s} e_s}\left[-\sigma_0 e_f + \dfrac{\kappa}{2}\left(E^{\star,f} {e_f}^2 - E^{\star,s} {e_s}^2\right)\right] \\ \sigma_0 \dfrac{{e_f}^2}{2} = \dfrac{\varepsilon_0}{2}\left(E^{\star,s} {e_s}^2 - E^{\star,f} {e_f}^2\right) + \dfrac{\kappa}{3}\left(E^{\star,f} {e_f}^3 + E^{\star,s} {e_s}^3\right) \end{cases} \tag{B.3}$$

puis

$$\sigma_0 = \frac{E^{\star,s} {e_s}^2}{6 e_f}\kappa \times \frac{1 + 4x_{E^\star}\, x_e + 6x_{E^\star}\, {x_e}^2 + 4x_{E^\star}\, {x_e}^3 + {x_{E^\star}}^2\, {x_e}^4}{1 + x_e} \tag{B.4}$$

où $x_e = e_f/e_s$ et $x_{E^\star} = E^{\star,f}/E^{\star,s}$. Comme la flèche à l'extrémité libre de la plaque vaut $\delta = \frac{1}{2}\kappa L^2$, on retrouve bien la formule de Stoney [214], si on néglige les termes d'ordre 1 en x_e :

$$\sigma_0 = \frac{E^{\star,s} {e_s}^2}{3L^2 e_f}\delta \tag{B.5}$$

Cette formule donne de bons résultats tant que $x_e \leqslant 1$ [215].

C

Éléments de théorie cinétique des gaz parfaits

C.1. Distribution des vitesses des particules du gaz

C.1.1. Loi de Maxwell

On considère un gaz parfait de particules (atomes ou molécules) de masse m, alors les vitesses des centres de masses de ces particules sont distribuées selon la loi de Maxwell, comme suit :

$$p(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \tag{C.1}$$

$p(v_x, v_y, v_z)\mathrm{d}v_x\,\mathrm{d}v_y\,\mathrm{d}v_z$ est la probabilité que la vitesse d'une particule choisie aléatoirement dans le gaz ait une vitesse entre $\underline{v}$ et $\underline{v} + \mathrm{d}\underline{v}$. En passant en coordonnées sphériques, on obtient que la norme des vitesses est distribuée selon :

$$p(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \tag{C.2}$$

On peut introduire 3 vitesses caractéristiques :

- vitesse la plus probable : $\mathrm{argmax}(p) = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$.
- vitesse moyenne : $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$.
- vitesse quadratique moyenne : $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$.

Sachant que l'énergie cinétique e_c (associée aux translations) d'une particule est donnée par $e_c = \frac{1}{2}mv^2$ et que $p(v)\mathrm{d}v = p(e_c)\mathrm{d}e_c$, on obtient pour la distribution suivante pour les énergies cinétiques :

$$p(e_c) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{e_c}\left(\frac{1}{k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{e_c}{k_B T}\right) \tag{C.3}$$

Avec cette distribution, l'énergie cinétique moyenne est de $\langle e_c \rangle = \frac{3}{2}k_B T$.

C.1.2. Ordres de grandeur

Il est intéressant de calculer quelques ordres de grandeur. Pour ce faire, on commence par rappeler les valeurs de certaines constantes physiques :

- Constante de Bolzmann : $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}\ \mathrm{m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}}$.
- Nombre d'avogadro : $N_a = 6.02 \cdot 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$.
- Constante des gaz parfaits : $R = N_a\, k_B = 8.31\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$.
- Électron-volt : $1\ \mathrm{eV} = 1.6 \cdot 10^{-19}\ \mathrm{J}$.

La distribution des énergies cinétiques est indépendante de la masse des particules : à $T = 300K$, on a $\langle e_c \rangle = 0.039$ eV ($k_B T = 0.026$ eV $\simeq \frac{1}{40}$ eV).

Contrairement à l'énergie cinétique moyenne, les distributions des vitesses des particules dépendent de leur masse. À 300 K par exemple, on a :

	M ($\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$)	m (kg)	$\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ ($\mathrm{m \cdot s^{-1}}$)
H	1	$1.7 \cdot 10^{-27}$	2700
O	16	$2.7 \cdot 10^{-26}$	680
Si	28	$4.7 \cdot 10^{-26}$	520
H_2O	18	$3 \cdot 10^{-26}$	650
O_2	32	$5.3 \cdot 10^{-26}$	480
SiO_2	60	$1 \cdot 10^{-25}$	350
SiO	44	$7.3 \cdot 10^{-26}$	410

TABLE C.1. ***Vitesses de différentes particules dans un gaz supposé parfait, à*** 300 K.

C.2. Flux de particules dans le gaz

C.2.1. Flux total

Soit un élément de surface $\mathrm{d}\underline{S}$ dans le gaz, on se place dans le système de coordonnées de la figure C.1. Le nombre de particules $N(\underline{v})$ de vitesse comprise entre $\underline{v}$ et $\underline{v} + \mathrm{d}\underline{v}$ traversant la surface pendant $\mathrm{d}t$ vaut : $N(\underline{v}) = \rho_N \left|\underline{v} \cdot \underline{e}_z\right| \mathrm{d}t\ \mathrm{d}S \times p(\underline{v})\mathrm{d}\underline{v}$, où ρ_N est la densité particulaire et $\underline{v} = (v, \theta, \phi)$. Le flux de

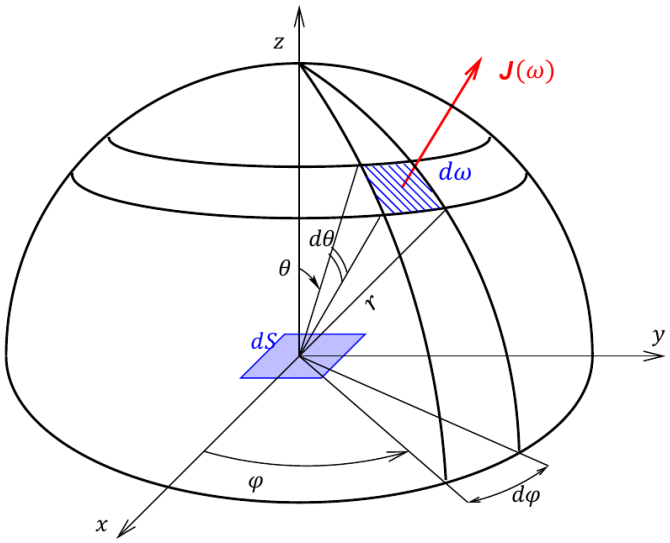


FIGURE C.1. *Systèmes de coordonnées (cartésiennes et sphériques) utilisés pour le calcul du flux à travers un élément de surface dans le gaz.*

particules $J(v,\theta,\phi)$ de vitesse comprise dans le volume élémentaire $\underline{v}$, $\underline{v}+\mathrm{d}\underline{v}$ s'écrit donc :

$$J(v,\theta,\phi) = j(v,\theta,\phi)\,v^2\mathrm{d}v\,\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi = \rho_N\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)v\cos\theta\,v^2\mathrm{d}v\,\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi \tag{C.4}$$

Ce qui correspond à un flux total J dans le sens $\underline{v}\cdot\underline{e}_z > 0$ égal à :

$$J = \int_{v=0}^{+\infty}\int_{\theta=0}^{\pi/2}\int_{\phi=0}^{2\pi} j(v,\theta,\phi)\,v^2\mathrm{d}v\,\sin\theta\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\phi = \rho_N\frac{\langle v\rangle}{4} = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k_B T}} = \frac{N_a}{\sqrt{2\pi MRT}}P \tag{C.5}$$

C.2.2. Distribution des vitesses dans le flux

Soit un élément de surface donné. Supposons qu'on enregistre les vitesses de toutes les particules qui traversent cette surface élémentaire (dans un seul donné), pendant une durée arbitraire Δt. On tire ensuite au hasard une des vitesses enregistrées. La densité de probabilité p_J de la loi décrivant le résultat de cette expérience vérifie :

$$p_J(v,\theta,\phi)\,v^2\mathrm{d}v\,\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi = \frac{J(v,\theta,\phi)}{J} \tag{C.6}$$

ce qui donne une distribution angulaire :

$$p_J^{ang}(\omega)\mathrm{d}\omega = \int_{v=0}^{+\infty}\frac{j(v,\theta,\phi)}{J}v^2\mathrm{d}v\times\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi = \frac{2\cos\theta}{2\pi}\mathrm{d}\omega = 2\cos\theta\sin\theta\mathrm{d}\theta\,\frac{1}{2\pi}\mathrm{d}\phi \tag{C.7}$$

avec ω l'angle solide défini par θ et ϕ. L'expérience revient donc, pour les angles, à tirer ϕ avec la loi de densité $\frac{1}{2\pi}$ et θ avec la loi de densité $\sin(2\theta)$, soit [1] :

$$\phi = 2\pi\times U_1 \tag{C.8}$$

1. Méthode d'inversion de la fonction de répartition

$$\theta = \frac{1}{2}\arccos(1 - 2 \times U_2) \tag{C.9}$$

où U_1 et U_2 sont uniformément tirées sur $[0,1]$.

Les normes des vitesses sont quant à elles distribuées selon p_J^v :

$$p_J^v(v)\mathrm{d}v = \int_{\theta=0}^{\pi/2}\int_{\phi=0}^{2\pi} \frac{j(v,\theta,\phi)}{J}\sin\theta \mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi \times v^2\mathrm{d}v = \frac{1}{2}\left(\frac{m}{k_BT}\right)^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_BT}\right) v^3\mathrm{d}v \tag{C.10}$$

ce qui donne pour les énergies cinétiques :

$$p_J^{e_c}(e_c) = \frac{1}{(k_BT)^2} e_c \exp\left(-\frac{e_c}{k_BT}\right) \tag{C.11}$$

Cette dernière densité est celle de la loi Gamma :

$$p_\Gamma(x) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)\beta^\alpha} x^{\alpha-1} \exp\left(-\frac{x}{\beta}\right) \quad , x \geq 0 \tag{C.12}$$

avec Γ la fonction Gamma d'Euler, $\beta = k_BT$ et $\alpha = 2$. Son espérance vaut $\alpha\beta = 2k_BT$.

C.2.3. En coordonnées cartésiennes

On peut reprendre les calculs en coordonnées cartésiennes (voir figure C.1). On obtient alors :

$$J(\underline{v}) = \rho_N |v_z| \times p(v_x, v_y, v_z)\mathrm{d}v_x\,\mathrm{d}v_y\,\mathrm{d}v_z \tag{C.13}$$

et les distributions des composantes des vitesses des particules qui traversent dS pendant dt sont données par :

$$p_J^\alpha(v_\alpha) = \left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{mv_\alpha^2}{2k_BT}\right) \tag{C.14}$$

pour $\alpha \in \{x,y\}$ et

$$p_J^z(v_z) = \begin{cases} \left(\frac{m}{k_BT}\right) v_z \exp\left(-\frac{mv_z{}^2}{2k_BT}\right) & \text{if} \quad v_z \geq 0 \\ 0 & \text{if} \quad v_z < 0 \end{cases} \tag{C.15}$$

C.2.4. Ordres de grandeur

Ordres de grandeur :

- Densité particulaire dans un gaz parfait : $\rho_N = \frac{P}{k_BT}$ donc $\rho_N(1\text{ Pa}, 300\text{ K}) = 2.4 \cdot 10^{20}\text{ m}^{-3}$.
- Flux de particules de SiO_2 sur une paroi d'une enceinte à 300 K et 1 Pa. On a d'abord : $\langle v \rangle = 325\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ donc $J = \rho_N \frac{\langle v \rangle}{4} = 1.95 \cdot 10^{22}\text{ m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

C.3. Libre parcours moyen

C.3.1. Particule rapide dans un gaz

Considérons une particule (de diamètre d et section efficace πd^2) se déplaçant dans un gaz, à une vitesse v bien plus grande que la vitesse des particules du gaz, alors si le mouvement se fait selon une direction inchangée, le nombre moyen de collisions pendant Δt vaut $N_C = \rho_N v \Delta t \ \pi d^2$ et la distance moyenne que parcourt la particule rapide entre deux collisions, appelée libre parcours moyen l, est égale à $l = v\Delta t / N_C$, c'est-à-dire :

$$l = \frac{1}{\rho_N \pi d^2} \tag{C.16}$$

C.3.2. Particule de gaz dans un gaz

Cette longueur est différente du libre parcours moyen pour une particule du gaz, qui vaut

$$l_g = \frac{1}{\sqrt{2}\rho_N \pi d^2} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} P \pi d^2} \tag{C.17}$$

En effet, si les vitesses du gaz sont distribuées selon la loi de Maxwell, la vitesse relative quadratique moyenne entre deux particules $\langle v_{rel}^2 \rangle$ s'exprime comme :

$$\langle v_{rel}^2 \rangle = \langle (\underline{v} - \underline{v}')^2 \rangle = 2 \langle \underline{v}^2 \rangle = \frac{6 k_B T}{m_g} \tag{C.18}$$

et comme dans ce cas, $N_C = \rho_N \sqrt{\langle v_{rel}^2 \rangle} \Delta t \ \pi d^2$ et $l_g = \sqrt{\langle v_g^2 \rangle} \Delta t / N$ on obtient bien l_g.

D

Dérivation des forces pour le potentiel de Watanabe-Samela

Dans le potentiel de Watanabe-Samela, l'énergie totale $\mathscr{U}$ s'écrit comme suit :

$$\mathscr{U}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \ldots, \underline{r}_N) = \mathscr{U}(\{\mathbf{r}\}) = \mathscr{U}_2(\{\mathbf{r}\}) + \mathscr{U}_3(\{\mathbf{r}\}) \tag{D.1}$$

où $\mathscr{U}_2$ et $\mathscr{U}_3$ sont abusivement appelées partie à deux corps et partie à trois corps, respectivement.

$$\mathscr{U}_2(\{\mathbf{r}\}) = \frac{1}{2}\sum_i \sum_j V_{ij}(z_i, z_j, \underline{r}_i, \underline{r}_j) \tag{D.2}$$

avec $V_{ij}^2 \neq 0$ seulement si i et j sont voisins.

$$\mathscr{U}_3(\{\mathbf{r}\}) = \sum_i \sum_{\substack{jv.i \\ j\neq i}} \sum_{\substack{kv.i \\ k>j}} V_{ijk}^3(z_i, \underline{r}_i, \underline{r}_j, \underline{r}_k) \tag{D.3}$$

Dans ces expressions, z_j est une mesure de la coordination de l'atome j :

$$z_j = \sum_{\substack{m \\ m\neq j}} f_{c,jm}(r_{jm}) \tag{D.4}$$

où $r_{jm} = \|\underline{r}_{jm}\|$ et $\underline{r}_{jm} = \|\underline{r}_m - \underline{r}_j\|$.

La dépendance des fonctions d'interaction V_2 et V_3 avec cette coordination doit être prise en compte lors du calcul des forces sur les atomes. On détaille ce calcul ci-dessous.

D.1. Partie à deux corps

On va calculer ici l'expression de la force de la partie à deux corps sur un atome i, on la note $\underline{F}_{2,i}$. Par définition, on a :

$$\begin{aligned}
\underline{F}_{2,i} &= -\frac{\partial \mathscr{U}_2}{\partial \underline{r}_i} \\
&= -\frac{1}{2}\sum_{\substack{j,k \\ k\neq j}} \frac{\mathrm{d}V_2(z_j,z_k,\underline{r}_j,\underline{r}_k)}{\mathrm{d}\underline{r}_i} \\
&= -\frac{1}{2}\sum_{\substack{j,k \\ k\neq j}} \left[\frac{\partial V_2(z_j,z_k,\underline{r}_j,\underline{r}_k)}{\partial z_j}\frac{\partial z_j}{\partial \underline{r}_i} + \frac{\partial V_2(z_j,z_k,\underline{r}_j,\underline{r}_k)}{\partial z_k}\frac{\partial z_k}{\partial \underline{r}_i} + \frac{\partial V_2(z_j,z_k,\underline{r}_j,\underline{r}_k)}{\partial \underline{r}_j}\frac{\partial \underline{r}_j}{\partial \underline{r}_i} + \frac{\partial V_2(z_j,z_k,\underline{r}_j,\underline{r}_k)}{\partial \underline{r}_k}\frac{\partial \underline{r}_k}{\partial \underline{r}_i} \right] \\
&= -\sum_{\substack{j,k \\ k\neq j}} \frac{\partial V_2(z_j,z_k,\underline{r}_j,\underline{r}_k)}{\partial z_j}\frac{\partial z_j}{\partial \underline{r}_i} - \sum_{\substack{j \\ j\neq i}} \frac{\partial V_2(z_i,z_j,\underline{r}_i,\underline{r}_j)}{\partial \underline{r}_i}
\end{aligned} \tag{D.5}$$

Comme $V_2(z_i,z_j,\underline{r}_i,\underline{r}_j) = V_2(z_i,z_j,r_{ij})$, on a :

$$-\sum_{\substack{j \\ j\neq i}} \frac{\partial V_2(z_i,z_j,\underline{r}_i,\underline{r}_j)}{\partial \underline{r}_i} = \sum_{\substack{j \\ j\neq i}} \frac{\partial V_2(z_i,z_j,r_{ij})}{\partial r_{ij}}\frac{\underline{r}_{ij}}{r_{ij}} \tag{D.6}$$

On reconnaît l'expression classique de la force sur un atome pour un potentiel à deux corps.

Concernant la partie due à la coordination, on va la décomposer suivant que i est égal ou non à j. En effet, on a :

$$\frac{\partial z_j}{\partial \underline{r}_i} = \begin{cases} \sum_{\substack{m \\ m\neq i}} -f'_{c,im}(r_{im})\frac{\underline{r}_{im}}{r_{im}} & \text{si} \quad i = j \\ f'_{c,ji}(r_{ji})\frac{\underline{r}_{ji}}{r_{ji}} & \text{si} \quad i \neq j \end{cases} \tag{D.7}$$

et donc :

$$\begin{aligned}
-\sum_{\substack{j,k \\ k\neq j}} \frac{\partial V_2(z_j,z_k,\underline{r}_j,\underline{r}_k)}{\partial z_j}\frac{\partial z_j}{\partial \underline{r}_i} &= -\sum_{\substack{k \\ k\neq i}} \frac{\partial V_2(z_i,z_k,\underline{r}_i,\underline{r}_k)}{\partial z_i} \sum_{\substack{m \\ m\neq i}} -f'_{c,im}(r_{im})\frac{\underline{r}_{im}}{r_{im}} - \sum_{\substack{j \\ j\neq i}}\sum_{\substack{k \\ k\neq j}} \frac{\partial V_2(z_j,z_k,\underline{r}_j,\underline{r}_k)}{\partial z_j} f'_{c,ji}(r_{ji})\frac{\underline{r}_{ji}}{r_{ji}} \\
&= \sum_{\substack{m \\ m\neq i}} f'_{c,im}(r_{im})\frac{\underline{r}_{im}}{r_{im}}\alpha_i - \sum_{\substack{m \\ m\neq i}} f'_{c,mi}(r_{mi})\frac{\underline{r}_{mi}}{r_{mi}}\alpha_m
\end{aligned} \tag{D.8}$$

où

$$\alpha_i = \sum_{\substack{k \\ k\neq i}} \frac{\partial V_2(z_i,z_k,\underline{r}_i,\underline{r}_k)}{\partial z_i} \tag{D.9}$$

Au final, en utilisant le fait que $f_{c,im} = f_{c,mi}$, on obtient :

$$\underline{F}_{2,i} = \sum_{\substack{mv.i \\ m\neq i}} \left[\frac{\partial V_2(z_i,z_m,r_{im})}{\partial r_{im}} + f'_{c,im}(r_{im})\left(\alpha_i + \alpha_m\right) \right] \frac{\underline{r}_{im}}{r_{im}} \tag{D.10}$$

D.2. Partie à trois corps

Comme ci-dessus, on dérive la force de la partie à trois corps sur un atome l, qu'on note $\underline{F}_{3,l}$. Par définition, on a :

$$\begin{aligned}
\underline{F}_{3,l} &= -\frac{\partial \mathscr{U}_3}{\partial \underline{r}_l} \\
&= \frac{1}{2}\sum_i \sum_{\substack{j \\ j\neq i}} \sum_{\substack{k \\ k\neq i \\ k\neq j}} -\frac{\partial V_3(z_i,\underline{r}_i,\underline{r}_j,\underline{r}_k)}{\partial \underline{r}_l} \\
&= \frac{1}{2}\sum_i \sum_{\substack{j \\ j\neq i}} \sum_{\substack{k \\ k\neq i \\ k\neq j}} -\frac{\partial V_3(z_i,\underline{r}_i,\underline{r}_j,\underline{r}_k)}{\partial z_i}\frac{\partial z_i}{\partial \underline{r}_l} \\
&+ \frac{1}{2}\sum_{\substack{j \\ j\neq l}} \sum_{\substack{k \\ k\neq j \\ k\neq l}} -\frac{\partial V_3(z_l,\underline{r}_l,\underline{r}_j,\underline{r}_k)}{\partial \underline{r}_l} + \frac{1}{2}\sum_{\substack{i \\ i\neq l}} \sum_{\substack{k \\ k\neq i \\ k\neq l}} -\frac{\partial V_3(z_i,\underline{r}_i,\underline{r}_l,\underline{r}_k)}{\partial \underline{r}_l} + \frac{1}{2}\sum_{\substack{i \\ i\neq l}} \sum_{\substack{j \\ j\neq i \\ j\neq l}} -\frac{\partial V_3(z_i,\underline{r}_i,\underline{r}_j,\underline{r}_l)}{\partial \underline{r}_l}
\end{aligned} \tag{D.11}$$

On note maintenant :

$$\underline{F}_{3z,l} = \frac{1}{2}\sum_i \sum_{\substack{j \\ j\neq i}} \sum_{\substack{k \\ k\neq i \\ k\neq j}} -\frac{\partial V_3(z_i,\underline{r}_i,\underline{r}_j,\underline{r}_k)}{\partial z_i}\frac{\partial z_i}{\partial \underline{r}_l} \tag{D.12}$$

et $\underline{F}_{33,l} = \underline{F}_{3,l} - \underline{F}_{3z,l}$. On peut remarquer que $\underline{F}_{33,l}$ correspond à la force calculée pour un potentiel à 3 corps usuel, c'est-à-dire pour lequel l'énergie d'un triplet ne dépend pas de la coordination des atomes qui le composent. Comme $V_3(z_i,\underline{r}_i,\underline{r}_j,\underline{r}_k) = V_3(z_i,\underline{r}_i,\underline{r}_k,\underline{r}_j) = V_3(z_i,r_{ij},r_{ik},\theta_{jik})$, on a :

$$\underline{F}_{33,l} = \sum_{\substack{j \\ j\neq l}} \sum_{\substack{k \\ k>j \\ k\neq l}} -\frac{\partial V_3(z_l,r_{lj},r_{lk},\theta_{jlk})}{\partial \underline{r}_l} + \sum_{\substack{i \\ i\neq l}} \sum_{\substack{k \\ k\neq i \\ k\neq l}} -\frac{\partial V_3(z_i,r_{il},r_{ik},\theta_{lik})}{\partial \underline{r}_l} \tag{D.13}$$

Concernant la partie due à la coordination, $\underline{F}_{3z,l}$, on suit la procédure utilisée ci-dessus :

$$\begin{aligned}
\underline{F}_{3z,l} &= \frac{1}{2}\sum_{\substack{j \\ j\neq l}} \sum_{\substack{k \\ k\neq l \\ k\neq j}} -\frac{\partial V_3(z_l,\underline{r}_l,\underline{r}_j,\underline{r}_k)}{\partial z_l} \sum_{\substack{m \\ m\neq l}} -f'_{c,lm}(r_{lm})\frac{\underline{r}_{lm}}{r_{lm}} + \frac{1}{2}\sum_{\substack{i \\ i\neq l}} \sum_{\substack{j \\ j\neq i}} \sum_{\substack{k \\ k\neq i \\ k\neq j}} -\frac{\partial V_3(z_i,\underline{r}_i,\underline{r}_j,\underline{r}_k)}{\partial z_i} f'_{c,il}(r_{il})\frac{\underline{r}_{il}}{r_{il}} \\
&= \frac{1}{2}\sum_{\substack{m \\ m\neq l}} f'_{c,lm}(r_{lm})\frac{\underline{r}_{lm}}{r_{lm}}(\beta_l + \beta_i)
\end{aligned} \tag{D.14}$$

avec

$$\beta_l = \sum_{\substack{j \\ j\neq l}} \sum_{\substack{k \\ k\neq l \\ k\neq j}} \frac{\partial V_3(z_l,\underline{r}_l,\underline{r}_j,\underline{r}_k)}{\partial z_l} \tag{D.15}$$

Bibliographie

[1] Dominique Meslin. Matériaux et traitements. In *Les cahiers d'optique oculaire*. Essilor Academy Europe, 2010.

[2] Ludvik Martinu and Daniel Poitras. Plasma deposition of optical films and coatings : A review. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 18(6) :2619–2645, 2000.

[3] J. Priestley. *The History And Present State Of Electricity : With Original Experiments*. Dodsley, Johnson and Davenport, Cadell, 1767.

[4] A. Anders. Tracking down the origin of arc plasma science i. early pulsed and oscillating discharges. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 31(5) :1052–1059, Oct 2003.

[5] W. R. Grove. On the electro-chemical polarity of gases. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 142 :87–101, 1852.

[6] F Wöhler and L Uslar. Über metallisches wolfram und molybdän. *Just Lieb Ann Chem*, 94 :255–259, 1855.

[7] Michael Faraday. The bakerian lecture : Experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 147 :145–181, 1857.

[8] M. Plücker. Xlvi. observations on the electrical discharge through rarefied gases. *Philosophical Magazine Series 4*, 16(109) :408–418, 1858.

[9] R. L. Boxman. Early history of vacuum arc deposition. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 29(5) :759–761, Oct 2001.

[10] Arthur W. Wright. On the production of transparent metallic film by the electrical discharge in exhausted tubes. *American Journal of Science*, Series 3 Vol. 13(73) :49–55, 1877.

[11] Arthur W. Wright. On a new process for the electrical deposition of metals, and for constructing metal-covered glass specula. *Journal of the Franklin Institute*, 104(4) :242 – 251, 1877.

[12] Ludwig Mond, Carl Langer, and Friedrich Quincke. L.-action of carbon monoxide on nickel. *J. Chem. Soc., Trans.*, 57 :749–753, 1890.

[13] L. Mond. Process of depositing nickel, 1891. US Patent 455,230.

[14] Robert K. Waits. Edison's vacuum coating patents. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 19(4) :1666–1673, 2001.

[15] T.A. Edison. Art of plating one material with another, September 18 1894. US Patent 526,147.

[16] T.A. Edison. Incandescent-lamp filament, January 8 1889. US Patent 395,963.

[17] Anthony C. Jones and Michael L. Hitchman. Chapter 1 overview of chemical vapour deposition. In Anthony C. Jones and Michael L. Hitchman, editors, *Chemical Vapour Deposition : Precursors, Processes and Applications*, pages 1–36. The Royal Society of Chemistry, 2009.

[18] William D. Nix. Mechanical properties of thin films. *Metallurgical Transactions A*, 20(11) :2217–2245, 1989.

[19] P.M. Martin. Chapter 1 - deposition technologies : An overview. In *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*, pages 1–31. William Andrew Publishing, Boston, 2010.

[20] B. Juttner. Characterization of the cathode spot. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 15(5) :474–480, Oct 1987.

[21] H. Randhawa. Cathodic arc plasma deposition technology. *Thin Solid Films*, 167(1) :175 – 186, 1988.

[22] André Anders. Chapter 10 - unfiltered and filtered cathodic arc deposition. In Peter M. Martin, editor, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*, pages 466 – 531. William Andrew Publishing, Boston, third edition edition, 2010.

[23] D. Arbilly, R.L. Boxman, S. Goldsmith, A. Rothwarf, and L. Kaplan. Amorphous si thin films prepared by vacuum arc deposition. *Thin Solid Films*, 253(1) :62 – 66, 1994.

[24] Youtao Xie, Xuebin Zheng, Chuanxian Ding, Xuanyong Liu, and Paul K. Chu. Mechanism of apatite formation on silicon suboxide film prepared by pulsed metal vacuum arc deposition. *Materials Chemistry and Physics*, 109(2–3) :342 – 346, 2008.

[25] Brian D. Jackson and Peter R. Herman. Vacuum–ultraviolet pulsed-laser deposition of silicon dioxide thin films. *Applied Surface Science*, 127–129 :595 – 600, 1998.

[26] J.M. Lackner, W. Waldhauser, R. Ebner, W. Lenz, C. Suess, G. Jakopic, G. Leising, and H. Hutter. Pulsed laser deposition : a new technique for deposition of amorphous siox thin films. *Surface and Coatings Technology*, 163–164 :300 – 305, 2003. Proceedings of the 29th International conference on Metallurgical Coatings and Thin Films.

[27] Brochure "ophthalmic optics", 2016.

[28] Walter Umrath. *Fundamentals of Vacuum Technology*. 2007.

[29] H Galron. Reduction in outgassing rate of water vapour from a vacuum system after exposure, by improved heat treatment. *Vacuum*, 23(5) :177 – 178, 1973.

[30] Phil Danielson. Gas loads in vacuum systems. *Vacuum & Thinfilm*, 1998.

[31] J Blears. Application of the mass spectrometer to high vacuum problems. *Journal of Scientific Instruments*, 28(S1) :36, 1951.

[32] A Berman. 1st international workshop on interaction of gases with solids affecting vaccum processes water vapor in vacuum systems. *Vacuum*, 47(4) :327 – 332, 1996.

[33] J. Priest, H.L. Caswell, and Y. Budo. Mechanical stresses in silicon oxide films. *Vacuum*, 12(6) :301–306, November 1962.

[34] Ketil Motzfeldt. The thermal decomposition of sodium carbonate by the effusion method. *J. Phys. Chem.*, 59(2) :139–147, February 1955.

[35] Steffen Wetzel, Annemarie Pucci, and Hans-Peter Gail. Vapor pressure and evaporation coefficient measurements at elevated temperatures with a knudsen cell and a quartz crystal microbalance : New data for sio. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57(5) :1594–1601, 2012.

[36] S. Baud, F. Thévenot, and C. Chatillon. High temperature sintering of sic with oxide additives : Ii. vaporization processes in powder beds and gas-phase analysis by mass spectrometry. *Journal of the European Ceramic Society*, 23(1) :9 – 18, 2003.

[37] M.A. Novice. Stresses in evaporated silicon monoxide films. *Vacuum*, 14(10) :385–391, October 1964.

[38] H. Leplan, B. Geenen, J. Y. Robic, and Y. Pauleau. Residual stresses in evaporated silicon dioxide thin films : Correlation with deposition parameters and aging behavior. *Journal of Applied Physics*, 78(2) :962–968, 1995.

[39] Herve Leplan. *Les contraintes dans les couches minces optiques*. PhD thesis, 1995. Thése de doctorat dirigé par PAULEAU, Y. Physique INP GRENOBLE 1995.

[40] A. Brunet-Bruneau, J. Rivory, B. Rafin, J. Y. Robic, and P. Chaton. Infrared ellipsometry study of evaporated sio2 films : Matrix densification, porosity, water sorption. *Journal of Applied Physics*, 82(3) :1330–1335, 1997.

[41] K. Scherer, L. Nouvelot, P. Lacan, and R. Bosmans. Optical and mechanical characterization of evaporated sio2 layers. long-term evolution. *Appl. Opt.*, 35(25) :5067–5072, Sep 1996.

[42] B. A. Movchan. Inorganic materials and coatings produced by ebpvd. *Surface Engineering*, 22(1) :35–46, February 2006.

[43] Pascal Chabert and Jean-Luc Raimbault. Plasmas froids radiofréquence. *Images de la physique*, pages 27 – 34, 2009.

[44] T. Takagi. Role of ions in ion-based film formation. *Thin Solid Films*, 92(1) :1 – 17, 1982.

[45] J Schou. Slowing-down processes, energy deposition, sputtering and desorption in ion and electron interactions with solids. page 10 p, 2007.

[46] W Jacob. Surface reactions during growth and erosion of hydrocarbon films. *Thin Solid Films*, 326(1–2) :1 – 42, 1998.

[47] Raúl A. Baragiola. Sputtering : survey of observations and derived principles. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 362(1814) :29–53, 2004.

[48] M. W. Thompson. Ii. the energy spectrum of ejected atoms during the high energy sputtering of gold. *Philosophical Magazine*, 18(152) :377–414, 1968.

[49] Takeshi Ohwaki and Yasunori Taga. Effects of sputtered particle energy on the properties of sio2 films. *Applied Physics Letters*, 55(9) :837–839, 1989.

[50] Pascal Brault and Erik C. Neyts. Molecular dynamics simulations of supported metal nanocatalyst formation by plasma sputtering. *Catalysis Today*, 256, Part 1 :3 – 12, 2015. Plasmas for enhanced catalytic processes (ISPCEM 2014).

[51] Cameron F. Abrams and David B. Graves. Energetic ion bombardment of sio2 surfaces : Molecular dynamics simulations. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 16(5) :3006–3019, 1998.

[52] R. V. Stuart and G. K. Wehner. Energy distribution of sputtered cu atoms. *Journal of Applied Physics*, 35(6) :1819–1824, 1964.

[53] A. Gras-Marti and J. A. Valles-Abarca. Slowing down and thermalization of sputtered particle fluxes : Energy distributions. *Journal of Applied Physics*, 54(2) :1071–1075, 1983.

[54] A E Hill and G R Hoffman. Stress in films of silicon monoxide. *British Journal of Applied Physics*, 18(1) :13, 1967.

[55] R. Koch. Stress in evaporated and sputtered thin films – a comparison. *Surface and Coatings Technology*, 204(12–13) :1973 – 1982, 2010. Proceedings of the European Materials Research Socierty (E-MRS)Spring Meeting 2009Symposium P.

[56] Georg Hass. Preparation, structure, and applications of thin films of silicon monoxide and titanium dioxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 33(12) :353–360, 1950.

[57] O. Renner and J. Zemek. Density of amorphous silicon films. *Czechoslovak Journal of Physics B*, 23(11) :1273–1276, 1973.

[58] G. Siddall. Vacuum deposition of dielectric films for capacitors. *Vacuum*, 9(5) :274 – 287, 1959.

[59] L. Holland, T. Putner, and R. Ball. Annealing silicon monoxide films on aluminium mirrors. *British Journal of Applied Physics*, 11(4) :167, 1960.

[60] Joseph R. Priest. Apparatus for the measurement of stress in vacuum evaporated films. *Review of Scientific Instruments*, 32(12) :1349–1351, 1961.

[61] M A Novice. Effect of atmospheric exposure on stress in evaporated silicon monoxide films. *British Journal of Applied Physics*, 13(11) :561, 1962.

[62] D.S. Campbell. Stress in thin dielectric films. *Microelectronics Reliability*, 2(3) :207–213, December 1963.

[63] J. Priest, H. L. Caswell, and Y. Budo. Stress anisotropy in silicon oxide films. *Journal of Applied Physics*, 34(2) :347–351, 1963.

[64] Thomas A. Anastasio. Dielectric properties of films formed by vacuum evaporation of silicon monoxide. *Journal of Applied Physics*, 38(6) :2606–2610, 1967.

[65] R.P. Howson and A. Taylor. Charge storage in evaporated silicon oxide films. *Thin Solid Films*, 6(1) :31–50, 1970.

[66] W.A. Pliskin. The evaluation of thin film insulators. *Thin Solid Films*, 2(1) :1 – 26, 1968.

[67] A. Cachard, J. A. Roger, J. Pivot, and C. H. S. Dupuy. Analysis of evaporated silicon oxide films by means of (d, p) nuclear reactions and infrared spectrophotometry. *physica status solidi (a)*, 5(3) :637–644, 1971.

[68] Klaus Schulmeister and Werner Mader. {TEM} investigation on the structure of amorphous silicon monoxide. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 320(1–3) :143 – 150, 2003.

[69] J. Pivot, D. Morelli, J. Tardy, J.A. Roger, and C.H.S. Dupuy. Plasticity of stoichiometric sio thin films. *Thin Solid Films*, 28(2) :357 – 368, 1975.

[70] J. Pivot, D. Morelli, J.A. Roger, and C.H.S. Dupuy. Mechanical properties of stoichiometric sio thin films : Evidence of plasticity. *Thin Solid Films*, 34(2) :205 – 209, 1976.

[71] Ronald R. Willey. Stability in the deposition of silicon dioxide. *SVC Bulletin*, 2015.

[72] W. A. Pliskin and H. S. Lehman. Structural evaluation of silicon oxide films. *Journal of The Electrochemical Society*, 112(10) :1013–1019, 1965.

[73] A. Brunet-Bruneau, D. Souche, S. Fisson, V. Nguyen Van, G. Vuye, F. Abeles, and J. Rivory. Microstructural characterization of ion assisted sio2 thin films by visible and infrared ellipsometry. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 16(4) :2281–2286, 1998.

[74] A. Brunet-Bruneau, S. Fisson, G. Vuye, and J. Rivory. Change of to and lo mode frequency of evaporated sio2 films during aging in air. *Journal of Applied Physics*, 87(10) :7303–7309, 2000.

[75] Muhammad Rizwan Amirzada, Andreas Tatzel, Volker Viereck, and Hartmut Hillmer. Surface roughness analysis of sio2 for pecvd, pvd and ibd on different substrates. *Applied Nanoscience*, 6(2) :215–222, 2016.

[76] C. J. Stolz, J. R. Taylor, W. K. Eickelberg, and J. D. Lindh. Effects of vacuum exposure on stress and spectral shift of high reflective coatings. *Appl. Opt.*, 32(28) :5666–5672, Oct 1993.

[77] *Residual stresses in silicon dioxide thin films prepared by reactive electron beam evaporation*, volume 2253, 1994.

[78] H. Leplan, J. Y. Robic, and Y. Pauleau. Kinetics of residual stress evolution in evaporated silicon dioxide films exposed to room air. *Journal of Applied Physics*, 79(9) :6926–6931, 1996.

[79] J.Y. Robic, H. Leplan, Y. Pauleau, and B. Rafin. Residual stress in silicon dioxide thin films produced by ion-assisted deposition. *Thin Solid Films*, 290–291 :34 – 39, 1996. Papers presented at the 23rd International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films.

[80] Ming Fang, Dafei Hu, and Jianda Shao. Evolution of stress in evaporated silicon dioxide thin films. *Chin. Opt. Lett.*, 8(1) :119–122, Jan 2010.

[81] Koreo Kinosita. Recent developments in the study of mechanical properties of thin films. *Thin Solid Films*, 12(1) :17 – 28, 1972.

[82] A.K. Sinha and T.T. Sheng. The temperature dependence of stresses in aluminum films on oxidized silicon substrates. *Thin Solid Films*, 48(1) :117 – 126, 1978.

[83] E H Hirsch. Stress in porous thin films through absorption of polar molecules (and relevance to optical coatings). *Journal of Physics D : Applied Physics*, 13(11) :2081, 1980.

[84] Terry A. Michalske and Stephen W. Freiman. A molecular interpretation of stress corrosion in silica. *Nature*, 295(5849) :511–512, February 1982.

[85] S. Ito and M. Tomozawa. Stress corrosion of silica glass. *Journal of the American Ceramic Society*, 64(11) :C–160–C–160, 1981.

[86] M. Tomozawa. Stress corrosion reaction of silica glass and water. *Physics and Chemistry of Glasses*, 39(2) :65–69, 1998.

[87] Matteo Ciccotti. Stress-corrosion mechanisms in silicate glasses. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 42(21) :214006, 2009.

[88] Karl-Heinz Müller. Role of incident kinetic energy of adatoms in thin film growth. *Surface Science Letters*, 184(1) :L375 – L382, 1987.

[89] K. Scherer, P. Lacan, and R. Bosmans. Method for treating antireflection coatings on an optical substrate, the thus obtained optical substrate and device for carrying gout said method, November 16 2006. US Patent App. 10/569,406.

[90] Anand Agarwal and Minoru Tomozawa. Correlation of silica glass properties with the infrared spectra. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 209(1–2) :166 – 174, 1997.

[91] M. Tomozawa, J.-W. Hong, and S.-R. Ryu. Infrared (ir) investigation of the structural changes of silica glasses with fictive temperature. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351(12–13) :1054 – 1060, 2005. Proceedings of the International Conference on Non-Crystalline Materials (CONCIM)International Conference on Non-Crystalline Materials (CONCIM).

[92] R.A.B. Devine. Ion implantation- and radiation-induced structural modifications in amorphous sio2. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 152(1) :50 – 58, 1993.

[93] A. Lehmann, L. Schumann, and K. Hübner. Optical phonons in amorphous silicon oxides. i. calculation of the density of states and interpretation of lo-to splittings of amorphous sio2. *physica status solidi (b)*, 117(2) :689–698, 1983.

[94] Ellis R Lippincott, Alvin Van Valkenburg, Charles E Weir, Elmer N Bunting, et al. Infrared studies on polymorphs of silicon dioxide and germanium dioxide. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 61(1) :61–70, 1958.

[95] A. Lehmann, L. Schumann, and K. Hübner. Optical phonons in amorphous silicon oxides. ii. calculation of phonon spectra and interpretation of the ir transmission of siox. *physica status solidi (b)*, 121(2) :505–511, 1984.

[96] R.W. Hoffman, T.E. Mitchell, and R.W. Hoffman. The structure-mechanical property relationship of amorphous silicon monoxide thin films. *Thin Solid Films*, 154(1) :149–157, 1987.

[97] Karl-Heinz Müller. Stress and microstructure of sputter-deposited thin films : Molecular dynamics investigations. *Journal of Applied Physics*, 62(5) :1796–1799, 1987.

[98] Menghua Xia, Xu Liu, and Peifu Gu. Simulation of thin-film growth. *Appl. Opt.*, 32(28) :5443–5446, Oct 1993.

[99] P A Maksym. Fast monte carlo simulation of mbe growth. *Semiconductor Science and Technology*, 3(6) :594, 1988.

[100] C. C. Fang, F. Jones, R. R. Kola, G. K. Celler, and V. Prasad. Stress and microstructure of sputter-deposited thin films : Molecular dynamics simulations and experiment. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 11(6) :2947–2952, 1993.

[101] M.E. Taylor and Harry A. Atwater. Monte carlo simulations of epitaxial growth : comparison of pulsed laser deposition and molecular beam epitaxy. *Applied Surface Science*, 127–129 :159 – 163, 1998.

[102] Giridhar Nandipati, Yunsic Shim, and Jacques G. Amar. First-passage time approach to kinetic monte carlo simulations of metal (100) growth. *Phys. Rev. B*, 81 :235415, Jun 2010.

[103] Yunsic Shim and Jacques G. Amar. Complex behavior in a simple system : Low-temperature ag/ag(100) growth revisited. *Phys. Rev. B*, 81 :045416, Jan 2010.

[104] J. Houska, S. Mraz, and J. M. Schneider. Experimental and molecular dynamics study of the growth of crystalline tio2. *Journal of Applied Physics*, 112(7), 2012.

[105] Jiri Houska. Pathway for a low-temperature deposition of α-al2o3 : A molecular dynamics study. *Surface and Coatings Technology*, 235 :333 – 341, 2013.

[106] Yunsic Shim, Valery Borovikov, Blas P. Uberuaga, Arthur F. Voter, and Jacques G. Amar. Vacancy formation and strain in low-temperature Cu/Cu(100) growth. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :116101, Sep 2008.

[107] H. U. Jäger and K. Albe. Molecular-dynamics simulations of steady-state growth of ion-deposited tetrahedral amorphous carbon films. *Journal of Applied Physics*, 88(2) :1129–1135, 2000.

[108] Minwoong Joe, Myoung-Woon Moon, Jungsoo Oh, Kyu-Hwan Lee, and Kwang-Ryeol Lee. Molecular dynamics simulation study of the growth of a rough amorphous carbon film by the grazing incidence of energetic carbon atoms. *Carbon*, 50(2) :404 – 410, 2012.

[109] Bertrand Guillot and Yves Guissani. Investigation of vapor-deposited amorphous ice and irradiated ice by molecular dynamics simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 120(9) :4366–4382, 2004.

[110] Sadanand Singh, M. D. Ediger, and Juan J. de Pablo. Ultrastable glasses from in silico vapour deposition. *Nat Mater*, 12(2) :139–144, February 2013.

[111] Ivan Lyubimov, M. D. Ediger, and Juan J. de Pablo. Model vapor-deposited glasses : Growth front and composition effects. *The Journal of Chemical Physics*, 139(14), 2013.

[112] Po-Han Lin, Ivan Lyubimov, Lian Yu, M. D. Ediger, and Juan J. de Pablo. Molecular modeling of vapor-deposited polymer glasses. *The Journal of Chemical Physics*, 140(20), 2014.

[113] Ivan Lyubimov, Lucas Antony, Diane M. Walters, David Rodney, M. D. Ediger, and Juan J. de Pablo. Orientational anisotropy in simulated vapor-deposited molecular glasses. *The Journal of Chemical Physics*, 143(9), 2015.

[114] V Georgieva, M Saraiva, N Jehanathan, O I Lebelev, D Depla, and A Bogaerts. Sputter-deposited mg–al–o thin films : linking molecular dynamics simulations to experiments. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 42(6) :065107, 2009.

[115] Violeta Georgieva, Arthur F. Voter, and Annemie Bogaerts. Understanding the surface diffusion processes during magnetron sputter-deposition of complex oxide mg–al–o thin films. *Crystal Growth & Design*, 11(6) :2553–2558, 2011.

[116] Alexis Lefèvre, Laurent J. Lewis, Ludvik Martinu, and Michael R. Wertheimer. Structural properties of silicon dioxide thin films densified by medium-energy particles. *Phys. Rev. B*, 64 :115429, Aug 2001.

[117] Masafumi Taguchi and Satoshi Hamaguchi. Molecular dynamics study on ar ion bombardment effects in amorphous sio2 deposition processes. *Journal of Applied Physics*, 100(12), 2006.

[118] Masafumi Taguchi and Satoshi Hamaguchi. {MD} simulations of amorphous sio2 thin film formation in reactive sputtering deposition processes. *Thin Solid Films*, 515(12) :4879 – 4882, 2007. The Third International Symposium on Dry Process (DPS 2005).

[119] F. V. Grigoriev, V. B. Sulimov, O. A. Kondakova, I. V. Kochikov, and A. V. Tikhonravov. Spatial and temporal effects upon deposition of particles onto thin films of silicon dioxide produced using high-energy deposition processes. *Moscow University Physics Bulletin*, 68(3) :259–262, 2013.

[120] F. V. Grigoriev. Force fields for molecular dynamics simulation of the deposition of a silicon dioxide film. *Moscow University Physics Bulletin*, 70(6) :521–526, 2015.

[121] FV Grigoriev, AV Sulimov, Igor Kochikov, OA Kondakova, VB Sulimov, and AV Tikhonravov. High-performance atomistic modeling of optical thin films deposited by energetic processes. *International Journal of High Performance Computing Applications*, 29(2) :184–192, 2015.

[122] A. A. Gorokh, F. V. Grigoriev, E. V. Katkova, A. V. Sulimov, and S. A. Sharapova. High-performance modeling of the deposition of a silicon dioxide thin film using the lammps program. *Moscow University Physics Bulletin*, 71(1) :114–117, 2016.

[123] Fedor V. Grigoriev, Alexei Sulimov, Igor Kochikov, Olga Kondakova, Vladimir Sulimov, and Alexander V. Tikhonravov. Prospects of high-performance computational experiments on thin film growth. In *Optical Interference Coatings 2016*, page WB.5. Optical Society of America, 2016.

[124] Harold L. Schick. A thermodynamic analysis of the high-temperature vaporization properties of silica. *Chemical Reviews*, 60(4) :331–362, 1960.

[125] Richard F. Porter, William A. Chupka, and Mark G. Inghram. Mass spectrometric study of gaseous species in the si-sio2 system. *The Journal of Chemical Physics*, 23(1) :216–217, 1955.

[126] I. Iosilevskiy, V. Gryaznov, and A. Solov'ev. Properties of high-temperature phase diagram and critical point parameters in silica. *ArXiv e-prints*, 2013.

[127] M Klevenz, S Wetzel, M Möller, and A Pucci. Evaporation and condensation of sio and sio2 studied by infrared spectroscopy. *Applied spectroscopy*, 64(3) :298–303, March 2010.

[128] Shu-Ichiro Nagai, Kichizo Niwa, Masahiro Shinmei, and Toshio Yokokawa. Knudsen effusion study of silica. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 69 :1628–1634, 1973.

[129] Akihiko Hashimoto. Evaporation kinetics of forsterite and implications for the early solar nebula. *Nature*, 347(6288) :53–55, September 1990.

[130] Irving Langmuir. The vapor pressure of metallic tungsten. *Phys. Rev.*, 2 :329–342, Nov 1913.

[131] Frank T. Ferguson and Joseph A. Nuth. Vapor pressure of silicon monoxide. *J. Chem. Eng. Data*, 53(12) :2824–2832, December 2008.

[132] Patrick Varilly and David Chandler. Water evaporation : A transition path sampling study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117(5) :1419–1428, 2013. PMID : 23294322.

[133] D.N. Gerasimov and E.I. Yurin. The atom velocity distribution function in the process of liquid evaporation. *High Temperature*, 52(3) :366–373, 2014.

[134] S. Schiller, G. Jaesch, and M. Neumann. High rate electron beam evaporation. *Thin Solid Films*, 110(2) :149 – 164, 1983.

[135] J. Singh and D. E. Wolfe. Review nano and macro-structured component fabrication by electron beam-physical vapor deposition (eb-pvd). *Journal of Materials Science*, 40(1) :1–26, 2005.

[136] Joy George. *Preparation of thin films*. CRC Press, 1992.

[137] Hartmut Frey and Hamid R Khan. *Handbook of thin film technology*. Springer, 2010.

[138] Werner Kern. *Thin film processes II*, volume 2. Academic press, 2012.

[139] Maurizio Dapor. Energy loss spectra of low primary energy (e0 $\leq$ 1 kev) electrons backscattered by silicon dioxide. *Surface Science*, 600(20) :4728–4734, October 2006.

[140] Maurizio Dapor. A comparative study of electron and positron penetration in silicon dioxide. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 151(3) :182–192, May 2006.

[141] Marten Huisinga. *Ultraviolet photoelectron spectroscopy and electron stimulated desorption from CaF2*. PhD thesis, Freien Universität Berlin, 1999.

[142] R. Brückner. Properties and structure of vitreous silica. ii. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 5(3) :177 – 216, 1971.

[143] G. Urbain, Y. Bottinga, and P. Richet. Viscosity of liquid silica, silicates and alumino-silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(6) :1061 – 1072, 1982.

[144] J.A. Bucaro and H.D. Dardy. High-temperature strain relaxation in silica by optical correlation spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 24(1) :121 – 129, 1977.

[145] David A. Litton and Stephen H. Garofalini. Vitreous silica bulk and surface self-diffusion analysis by molecular dynamics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 217(2) :250 – 263, 1997.

[146] J. C. Mikkelsen. Self-diffusivity of network oxygen in vitreous sio2. *Applied Physics Letters*, 45(11) :1187–1189, 1984.

[147] Hajimu Wakabayashi and Minoru Tomozawa. Diffusion of water into silica glass at low temperature. *Journal of the American Ceramic Society*, 72(10) :1850–1855, 1989.

[148] T. Bakos, S. N. Rashkeev, and S. T. Pantelides. Reactions and diffusion of water and oxygen molecules in amorphous sio_2. *Phys. Rev. Lett.*, 88 :055508, Jan 2002.

[149] S. Kostinski, R. Pandey, S. Gowtham, U. Pernisz, and A. Kostinski. Diffusion of water molecules in amorphous silica. *IEEE Electron Device Letters*, 33(6) :863–865, June 2012.

[150] A. Zouine, O. Dersch, G. Walter, and F. Rauch. Diffusivity and solubility of water in silica glass in the temperature range 23-200 c. *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science andTechnology Part B*, 48(2) :85–91, 2007.

[151] L. V. Woodcock, C. A. Angell, and P. Cheeseman. Molecular dynamics studies of the vitreous state : Simple ionic systems and silica. *The Journal of Chemical Physics*, 65(4) :1565–1577, 1976.

[152] S. Tsuneyuki, M. Tsukada, H. Aoki, and Y. Matsui. First-principles interatomic potential of silica applied to molecular dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, 61 :869–872, Aug 1988.

[153] B. W. H. van Beest, G. J. Kramer, and R. A. van Santen. Force fields for silicas and aluminophosphates based on *ab initio* calculations. *Phys. Rev. Lett.*, 64 :1955–1958, Apr 1990.

[154] A. Takada, P. Richet, C.R.A. Catlow, and G.D. Price. Molecular dynamics simulations of vitreous silica structures. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 345–346(0) :224 – 229, 2004. Physics of Non-Crystalline Solids 10.

[155] A. Carré, J. Horbach, S. Ispas, and W. Kob. New fitting scheme to obtain effective potential from car-parrinello molecular-dynamics simulations : Application to silica. *EPL (Europhysics Letters)*, 82(1) :17001, 2008.

[156] P. Vashishta, Rajiv K. Kalia, José P. Rino, and Ingvar Ebbsjö. Interaction potential for sio_2 : A molecular-dynamics study of structural correlations. *Phys. Rev. B*, 41 :12197–12209, Jun 1990.

[157] Aiichiro Nakano, Lingsong Bi, Rajiv K. Kalia, and Priya Vashishta. Molecular-dynamics study of the structural correlation of porous silica with use of a parallel computer. *Phys. Rev. B*, 49 :9441–9452, Apr 1994.

[158] B. Vessal, M. Amini, and C.R.A. Catlow. Computer simulation of the structure of silica glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 159(1–2) :184 – 186, 1993.

[159] T Watanabe, D Yamasaki, K Tatsumura, and I Ohdomari. Improved interatomic potential for stressed si, o mixed systems. *Applied Surface Science*, 234(1–4) :207 – 213, 2004. The Ninth International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces,.

[160] Shinji Munetoh, Teruaki Motooka, Koji Moriguchi, and Akira Shintani. Interatomic potential for si–o systems using tersoff parameterization. *Computational Materials Science*, 39(2) :334 – 339, 2007.

[161] Ersan Demiralp, Tahir Çağin, and William A. Goddard. Morse stretch potential charge equilibrium force field for ceramics : Application to the quartz-stishovite phase transition and to silica glass. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :1708–1711, Feb 1999.

[162] Jianguo Yu, Susan B. Sinnott, and Simon R. Phillpot. Charge optimized many-body potential for the Si/sio_2 system. *Phys. Rev. B*, 75 :085311, Feb 2007.

[163] Tzu-Ray Shan, Bryce D. Devine, Jeffery M. Hawkins, Aravind Asthagiri, Simon R. Phillpot, and Susan B. Sinnott. Second-generation charge-optimized many-body potential for Si/sio_2 and amorphous silica. *Phys. Rev. B*, 82 :235302, Dec 2010.

[164] Adri C. T. van Duin, Alejandro Strachan, Shannon Stewman, Qingsong Zhang, Xin Xu, and William A. Goddard. Reaxffsio reactive force field for silicon and silicon oxide systems. *J. Phys. Chem. A*, 107(19) :3803–3811, May 2003.

[165] P. Tangney and S. Scandolo. An ab initio parametrized interatomic force field for silica. *The Journal of Chemical Physics*, 117(19) :8898–8904, 2002.

[166] C. Austen Angell. Forty years of silica simulations. which way now ? *International Journal of Applied Glass Science*, 6(1) :3–14, 2015.

[167] Katharina Vollmayr, Walter Kob, and Kurt Binder. Cooling-rate effects in amorphous silica : A computer-simulation study. *Phys. Rev. B*, 54 :15808–15827, Dec 1996.

[168] Antoine Carré, Ludovic Berthier, Jürgen Horbach, Simona Ispas, and Walter Kob. Amorphous silica modeled with truncated and screened coulomb interactions : A molecular dynamics simulation study. *The Journal of Chemical Physics*, 127(11), 2007.

[169] Boris Mantisi. *Vibrationnal modes and mechanical behaviour of silicia glasses : a numerical study and RAMAN spectroscopy*. Theses, Université Claude Bernard - Lyon I, November 2012.

[170] B. Mantisi, A. Tanguy, G. Kermouche, and E. Barthel. Atomistic response of a model silica glass under shear and pressure. *The European Physical Journal B*, 85(9), 2012.

[171] Nikita S. Shcheblanov, Boris Mantisi, Paolo Umari, and Anne Tanguy. Detailed analysis of plastic shear in the raman spectra of sio2 glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 428 :6–19, November 2015.

[172] D Coslovich and G Pastore. Dynamics and energy landscape in a tetrahedral network glass-former : direct comparison with models of fragile liquids. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(28) :285107, 2009.

[173] E Flikkema and S.T Bromley. A new interatomic potential for nanoscale silica. *Chemical Physics Letters*, 378(5–6) :622 – 629, 2003.

[174] Thomas F. Soules, George H. Gilmer, Manyalibo J. Matthews, James S. Stolken, and Michael D. Feit. Silica molecular dynamic force fields—a practical assessment. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(6) :1564 – 1573, 2011.

[175] Jianguo Yu, Ram Devanathan, and William J. Weber. Unified interatomic potential for zircon, zirconia and silica systems. *J. Mater. Chem.*, 19 :3923–3930, 2009.

[176] D. Herzbach, K. Binder, and M.H. Müser. Comparison of model potentials for molecular-dynamics simulations of silica. *The Journal of Chemical Physics*, 123(12), 2005.

[177] Frank H. Stillinger and Thomas A. Weber. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Phys. Rev. B*, 31 :5262–5271, Apr 1985.

[178] Takanobu Watanabe and Iwao Ohdomari. Modeling of sio2/si(100) interface structure by using extended -stillinger-weber potential. *Thin Solid Films*, 343 :370 – 373, 1999.

[179] Watanabe, Fujiwara, Noguchi, Hoshino, and Ohdomari. Novel interatomic potential energy function for si, o mixed systems. *Japanese Journal of Applied Physics*, 38(4A) :L366–, 1999.

[180] J. Dalla Torre, J.-L. Bocquet, Y. Limoge, J.-P. Crocombette, E. Adam, G. Martin, T. Baron, P. Rivallin, and P. Mur. Study of self-limiting oxidation of silicon nanoclusters by atomistic simulations. *Journal of Applied Physics*, 92(2) :1084–1094, 2002.

[181] H. Ohta and S. Hamaguchi. Classical interatomic potentials for si–o–f and si–o–cl systems. *The Journal of Chemical Physics*, 115(14) :6679–6690, 2001.

[182] Juha Samela, Kai Nordlund, Vladimir N. Popok, and Eleanor E. B. Campbell. Origin of complex impact craters on native oxide coated silicon surfaces. *Phys. Rev. B*, 77 :075309, Feb 2008.

[183] K. Nordlund, N. Runeberg, and D. Sundholm. Repulsive interatomic potentials calculated using hartree-fock and density-functional theory methods. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 132(1) :45 – 54, 1997.

[184] J. Tersoff. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Phys. Rev. B*, 37 :6991–7000, Apr 1988.

[185] J. Tersoff. Modeling solid-state chemistry : Interatomic potentials for multicomponent systems. *Phys. Rev. B*, 39 :5566–5568, Mar 1989.

[186] M.V.R. Murty and Harry A. Atwater. Empirical interatomic potential for si-h interactions. *Phys. Rev. B*, 51 :4889–4893, Feb 1995.

[187] X W Zhou and R E Jones. Effects of cutoff functions of tersoff potentials on molecular dynamics simulations of thermal transport. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 19(2) :025004, 2011.

[188] T. Kumagai, S. Izumi, S. Hara, and S. Sakai. Development of bond-order potentials that can reproduce the elastic constants and melting point of silicon for classical molecular dynamics simulation. *Computational Materials Science*, 39(2) :457 – 464, 2007.

[189] Tao Liang, Tzu-Ray Shan, Yu-Ting Cheng, Bryce D. Devine, Mark Noordhoek, Yangzhong Li, Zhize Lu, Simon R. Phillpot, and Susan B. Sinnott. Classical atomistic simulations of surfaces and heterogeneous interfaces with the charge-optimized many body (comb) potentials. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 74(9) :255–279, September 2013.

[190] R. T. Sanderson. An interpretation of bond lengths and a classification of bonds. *Science*, 114(2973) :670–672, 1951.

[191] Anthony K. Rappe and William A. Goddard. Charge equilibration for molecular dynamics simulations. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(8) :3358–3363, 1991.

[192] Robert G. Parr, Robert A. Donnelly, Mel Levy, and William E. Palke. Electronegativity : The density functional viewpoint. *The Journal of Chemical Physics*, 68(8) :3801–3807, 1978.

[193] Steven W. Rick, Steven J. Stuart, and B. J. Berne. Dynamical fluctuating charge force fields : Application to liquid water. *The Journal of Chemical Physics*, 101(7) :6141–6156, 1994.

[194] Glenn K. Lockwood and Stephen H. Garofalini. Reactions between water and vitreous silica during irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, 430 :239–245, November 2012.

[195] Lucas Hale. *Hardening Mechanisms of Silicon Nanospheres : A Molecular Dynamics Study*. PhD thesis, University of Minnesota, 2011.

[196] Yae ji Kim, Keng-Hua Lin, and Alejandro Strachan. Molecular dynamics simulations of pmma slabs : role of annealing conditions. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 21(6) :065010, 2013.

[197] C. Wang, N. Kuzuu, and Y. Tamai. Molecular dynamics study on surface structure of a-sio2 by charge equilibration method. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 318(1–2) :131 – 141, 2003.

[198] Wataru Shinoda, Motoyuki Shiga, and Masuhiro Mikami. Rapid estimation of elastic constants by molecular dynamics simulation under constant stress. *Phys. Rev. B*, 69 :134103, Apr 2004.

[199] Aidan P. Thompson, Steven J. Plimpton, and William Mattson. General formulation of pressure and stress tensor for arbitrary many-body interaction potentials under periodic boundary conditions. *The Journal of Chemical Physics*, 131(15), 2009.

[200] Henry Windischmann. Intrinsic stress in sputter-deposited thin films. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 17(6) :547–596, 1992.

[201] Y Pauleau. Generation and evolution of residual stresses in physical vapour-deposited thin films. *Vacuum*, 61(2–4) :175 – 181, 2001. Proceedings of the 8th joint Vaccum Conference of Croatia, Austria, Slovenia and Hungary.

[202] D. Wolff and W.G. Rudd. Tabulated potentials in molecular dynamics simulations. *Computer Physics Communications*, 120(1) :20 – 32, 1999.

[203] Romain Jouanneau. élaboration et caractérisation de couches minces de sio_x. Master's thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2003.

[204] Mousseau Normand, Béland Laurent Karim, Brommer Peter, El-Mellouhi Fedwa, Joly Jean-François, N'Tsouaglo Gawonou Kokou, Restrepo Oscar, and Trochet Mickaël. Following atomistic kinetics on experimental timescales with the kinetic activation–relaxation technique.

Computational Materials Science, 100, Part B :111 – 123, 2015. Special Issue on Advanced Simulation Methods.

[205] Mads R. So/rensen and Arthur F. Voter. Temperature-accelerated dynamics for simulation of infrequent events. *The Journal of Chemical Physics*, 112(21) :9599–9606, 2000.

[206] R. Brückner. Properties and structure of vitreous silica. i. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 5(2) :123 – 175, 1970.

[207] Simon Ayrinhac. *Sound propagation and attenuation in silica - study by Brillouin spectroscopy and picosecond acoustics*. Theses, Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, November 2008.

[208] David B. Fraser. Factors influencing the acoustic properties of vitreous silica. *Journal of Applied Physics*, 39(13) :5868–5878, 1968.

[209] Lars Stixrude and M. S. T. Bukowinski. Atomic structure of sio_2 glass and its response to pressure. *Phys. Rev. B*, 44 :2523–2534, Aug 1991.

[210] A. Polian, Dung Vo-Thanh, and P. Richet. Elastic properties of a-sio_2 up to 2300k from brillouin scattering measurements. *EPL (Europhysics Letters)*, 57(3) :375, 2002.

[211] M. Chekchaki, V. Lazarus, and J. Frelat. Analytical and 3d finite element study of the deflection of an elastic cantilever bilayer plate. *Journal of Applied Mechanics*, 78(1) :011008–011008, October 2010.

[212] Bisch. *Mécanique des structures*. École des Ponts, 2010.

[213] S. C. Jain, A. H. Harker, A. Atkinson, and K. Pinardi. Edge-induced stress and strain in stripe films and substrates : A two-dimensional finite element calculation. *Journal of Applied Physics*, 78(3) :1630–1637, 1995.

[214] G. Gerald Stoney. The tension of metallic films deposited by electrolysis. *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 82(553) :172–175, 1909.

[215] Claude A Klein. How accurate are stoney's equation and recent modifications. *Journal of Applied Physics*, 88(9) :5487, 2000.