

UNIVERSITE DE LIMOGES

Faculté des Sciences et Techniques

Ecole Doctorale Science Technologie Santé

IRCOM

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Electronique des hautes fréquences et optoélectronique

**Présentée et soutenue par**

**Pierre AUBRETON**

Le 14 janvier 2005

SIMULATION PAR LA METHODE DE MONTE CARLO  
DES PHENOMENES PHYSIQUES INTERVENANT DANS  
L' ELABORATION DE FILMS REALISES PAR  
CO-EVAPORATION PAR FAISCEAUX D'ELECTRONS

Directeurs de Thèse : Annie BESSAUDOU et Catherine DI BIN

**Rapporteur**

J. P. BELLOT      Professeur à l'Ecole des Mines de Nancy, LSG2M  
P. MALFREYT      Professeur à l'Université de Clermont-Ferrand, LTSP

**Examineur**

A. BESSAUDOU      Professeur à l'Université de Limoges, IRCOM  
C. DI BIN            Maître de conférence à l'Université de Limoges, IRCOM  
I. GERAUD           Maître de conférence à l'Université d'Orléans, LASEP  
V. RAT                Chargé de recherches à l'Université de Limoges, SPCTS







A Papi et Mamie,  
A mes parents,  
A ma sœur et David,  
A toute ma famille,

A Karine, pour son soutien de tous les jours...



# REMERCIEMENTS

Je tiens en premier lieu à remercier Madame le Professeur Annie BESSAUDOU pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe Composants et Circuits Microélectroniques et Microoptiques (C2M) de l'Institut de Recherches en Communications Optiques et Microondes (IRCOM) qu'elle dirige et pour m'avoir permis, par tous ses efforts et ses conseils, de préparer mon doctorat dans les meilleures conditions.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Patrice MALFREY, Professeur à l'Université de Clermont-Ferrand II, qui a bien voulu accepter la tâche de rapporteur, et à Jean-Pierre BELLOT, Professeur à l'École des Mines de Nancy qui a eu la gentillesse d'accepter la double responsabilité de président et de rapporteur de cette thèse. Je les remercie d'avoir consacré une partie de leur temps à l'examen de ce travail.

Je tiens aussi à remercier Madame Isabelle GERAUD et Monsieur Vincent RAT d'avoir accepté d'être examinateurs de mon travail.

J'exprime également toute ma gratitude à Madame Catherine DI BIN pour avoir co-encadré mon travail. Elle a toujours su m'accorder de son temps précieux lorsque j'en avais besoin, sans elle la rédaction de ce manuscrit n'aurait pas été possible.

Il m'est impossible d'exprimer en quelques mots la reconnaissance que j'éprouve à l'égard de quatre figures emblématiques de la Faculté des Sciences de Limoges. Tels les héros de légendes ils ont su apporter des réponses à tous les problèmes (aussi bien techniques que spirituels) que peut imposer le travail de thésard. Je parle bien sûr de Jean-Paul Jabet, Armand Passelergue, Michel Clamadieu et enfin l'illustre parmi les illustres Aimé Leblanc. Je n'aurai qu'un mot à vous dire Messieurs : MERCI.

Je vais maintenant tenter d'exprimer mon amitié à tous ceux qui ont été entraînés dans la même "galère" que moi. Je remercie François "Quentinus ex-Université de Limoges", Benoît et Johan pour tous les bons moments passés ensemble, bon courage les gars vos études respectives sont bientôt finis. Je te remercie Mathieu pour tout ce que ton amitié m'a

apportés. Je te remercie Sandrine car sans toi je n'aurais jamais su que l'on pouvait faire autant de danse africaine. Je te remercie Manu pour tout ton savoir et tous les conseils que tu m'as donnés ou que je t'ai arrachés de temps en temps en te soudoyant avec de l'alcool. Je tiens enfin à te remercier Marc car tu m'as tout appris sur l'évaporation aux canons à électrons durant d'épique repas concocter par ton épouse : la charmante Magalie. Tu m'as également montré combien la vie pouvait être fragile. MERCI a vous tous.

Je remercie toute l'équipe de l'UMOP (POUM pour les intimes) pour tant de choses que je ne peux pas les citer ici. Alors merci Nanard, Bubu, Rémi, Thierry et vos thésards Philou, Virginie, Ouassim et bien sur Monsieur le Président en personne. Sans oublier les chefs de cette prestigieuse équipe, Madame et Messieurs Moliton.

Bon, on peut commencer à aller vers les "VIEUX copainggg". Je remercie celles qui ont suivi mon cursus jusqu'au bout. Et oui, je parle de mesdemoiselles Marie Jouanny et Elodie Pialat. Je serai impardonnable si je ne cité pas ma seconde moitié, mon jumeau, le dragon dans le donjon... Roulement de tambour pour (Tadaaa) BENOIT BROUSSE. Merci a toi pour m'avoir supporté pendant tant et tant d'années, moi qui t'ai empêché de partir après 20 minutes de TP, qui ai recopié tous tes cours car je n'écrivais pas assez vite, qui ai osé critiqué la béquille blonde quand tu étais estropié en licence ou maîtrise je ne sais plus bien... MERCI pour tout.

Je remercie tous les copains avec qui je partage la même passion de trempage, je parle bien sur des équipes de Water-Polo de Limoges. Allez hop un petit échantillon : Aurélien, Alexandre, Yannick et Maud, David, Jean-Michel, Jean-Marie, Loïc et les autres...

Dans les vieux vieux copains Merci à Charles et Alex, Hugues, Fifi et Riri, Tocard (Toto, enfin Thomas quoi), Mat et Geneviève, Rico et Carole, Pascal ou la science infuse, Franck (dit Bartuche), sa femme Stéphanie, Benoît et sa femme Magalie, Lionel et Cécile, Tristan et Audrey, Romain et sa femme Mumu. Et enfin Virginie et Loïc même si on ce voit plus trop maintenant...

Il paraît que l'on ne peut pas faire de thèse sans citation en latine voici la mienne :

**CAVE CANEN,**

et comme dirai Bobbie Lapointe comprend qui veux ou comprend qui peux....



# TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION GENERALE.....</u>	<u>1</u>
<u>I. DISPOSITIF EXPERIMENTAL</u>	
I.1. Généralités sur les couches minces.....	4
I.1.1. Intérêt des couches de ferrite .....	4
I.1.2. Différentes techniques de dépôt.....	5
I.1.2.1. Dépôt par pulvérisation cathodique [3].....	6
I.1.2.2. Dépôt par évaporation thermique : les différentes sources d'énergie .....	7
I.1.2.2.1 Effet joule.....	7
I.1.2.2.2 Ablation laser [4] .....	7
I.1.2.2.3 Dépôt par canon à électrons .....	8
I.2. Dispositif expérimental de dépôt .....	10
I.2.1. Enceinte à vide .....	10
I.2.2. Système de pompage.....	12
I.2.3. Dispositifs de mesures .....	12
I.2.3.1. Mesure des pressions .....	12
I.2.3.2. Mesure des débits.....	12
I.2.3.3. Mesure de la vitesse de croissance et de l'épaisseur du dépôt .....	13
I.2.4. Canons à électrons .....	14
I.2.5. Porte-substrats.....	16
I.3. Les différentes phases de réalisation d'un dépôt.....	19
I.3.1. Formation du lingot.....	19
I.3.2. Phase de dépôt.....	19
I.4. Dispositifs de caractérisations des couches .....	20
I.4.1. Mesure de l'épaisseur du dépôt .....	20
I.4.2. Mesure de la température de surface d'une source d'évaporation par pyrométrie ..	21
I.4.3. La spectrométrie par rétrodiffusion de Rutherford [5, 6] .....	23
<u>II. RAPPELS ET DETERMINATION DE LA DENSITE DE PARTICULES DANS LA PHASE GAZEUSE AU-DESSUS DE LA SOURCE D'EVAPORATION</u>	
II.1. Rappels sur la cinétique des gaz et problème de l'échantillonnage .....	25
II.1.1. Théorie cinétique .....	25
II.1.1.1. Définition des différentes longueurs.....	25
II.1.1.2. Propriétés des gaz à l'équilibre : milieu continu .....	27

II.1.2. Distribution dans l'espace des atomes évaporés .....	28
II.1.2.1. Cas des faibles vitesses d'évaporation [3-5] .....	29
II.1.2.2. Cas des fortes vitesses d'évaporation.....	31
II.1.3. Problème de l'échantillonnage résolu par une méthode de type Monte Carlo.....	32
II.1.3.1. Généralités sur les statistiques.....	33
II.1.3.1.1 Essais dépendants [1, 2, 9, 10].....	33
II.1.3.1.2 Essais indépendants [2, 9, 10, 12] .....	33
II.1.3.2. Fonction de distribution.....	34
II.1.3.2.1 Notion de fonction de distribution [13] .....	34
II.1.3.2.2 Génération d'une fonction de distribution .....	35
II.2. Détermination du flux d'évaporation .....	39
II.2.1. Rappels thermodynamiques.....	39
II.2.1.1. Principe du calcul : méthode de White [14] .....	40
II.2.1.2. . Cas des liquides .....	41
II.2.1.3. Cas des gaz .....	42
II.2.2. Détermination des densités des atomes métalliques à la surface.....	46
<b><u>III. CAS SIMPLE DE L'EVAPORATION D'UNE SOURCE FIXE EN L'ABSENCE DE</u></b>	
<b><u>COLLISION</u></b>	
III.1. Approche formelle.....	53
III.1.1. Source ponctuelle .....	53
III.1.2. Source plane étendue.....	54
III.1.3. Comparaison source ponctuelle-source étendue .....	57
III.2. Approche de type Monte Carlo .....	59
III.2.1. Position du problème.....	59
III.2.1.1. Représentation des données [3].....	59
III.2.1.2. Le générateur de nombres aléatoires [3] .....	60
III.2.1.3. La loi d'échelle.....	60
III.2.2. Première simulation de type Monte Carlo.....	61
III.2.2.1. Simulation du point d'émission de l'atome .....	62
III.2.2.2. Simulation de la direction d'émission.....	64
III.2.2.3. Coordonnées du point de dépôt.....	65
III.2.2.4. Algorithme .....	66
III.2.3. Deuxième simulation de type Monte Carlo.....	69
III.2.3.1. Etude de la couche de Knudsen.....	69

III.2.3.1.1	Prise en compte de l'énergie interne .....	71
III.2.3.1.2	Formation de la couche de Knudsen .....	74
III.2.3.2.	Expansion diffusive.....	80
III.2.3.3.	Simulation de type Monte Carlo .....	84
III.2.3.4.	Coordonnées du point de dépôt.....	87
III.3.	Comparaison des modèles et validation expérimentale .....	89
III.3.1.	Validation de l'approche formelle .....	89
III.3.2.	Validation de la première approche de type Monte Carlo.....	90
III.3.3.	Validation de la deuxième approche de type Monte Carlo .....	91
III.3.4.	Comparaison entre les deux approches de type Monte Carlo .....	92
<u>IV. ETUDE DE LA CO-EVAPORATION DE TROIS METAUX EN L'ABSENCE DE COLLISION</u>		
IV.1.	Résultats expérimentaux .....	95
IV.1.1.	Evaporations indépendantes.....	96
IV.1.2.	Co-évaporation.....	98
IV.2.	Rotation du substrat et profil en composition dans l'épaisseur de la couche .....	100
IV.2.1.	Rotation du porte-substrats .....	100
IV.2.2.	Mise en place de l'algorithme rotation .....	101
IV.2.3.	Répartition des atomes métalliques dans l'épaisseur du dépôt sur une cellule ..	102
IV.3.	Première approche de type Monte Carlo.....	104
IV.3.1.	Comparaisons entre les profils en épaisseur obtenus expérimentalement et par simulation .....	105
IV.3.1.1.	Détermination de la fonction de distribution spatiale des atomes évaporés pour les différents matériaux.....	105
IV.3.1.2.	Répartition en épaisseur d'un dépôt obtenu par co-évaporation .....	107
IV.3.2.	Répartition des atomes métalliques dans l'épaisseur du film.....	108
IV.4.	Deuxième approche de type Monte Carlo.....	111
IV.4.1.	Comparaison entre les profils en épaisseur expérimentaux et simulés d'un dépôt obtenu par co-évaporation.....	112
IV.4.2.	Répartition des atomes métalliques dans l'épaisseur du film.....	113
<u>V. ETUDE DE LA CO-EVAPORATION DE TROIS METAUX SOUS UNE PRESSION RESIDUELLE D'ARGON DE 0,1 Pa</u>		
V.1.	Rappels sur les collisions élastiques binaires [1], [2].....	120
V.1.1.	Modèle des sphères dures.....	125

V.1.2. Section efficace de collision.....	127
V.1.2.1. Rappel sur le calcul des sections efficaces.....	127
V.1.2.2. Interaction Ar-Cu .....	128
V.1.2.3. Interaction Ar-Ti.....	129
V.1.2.3.1 Potentiel Ti-Ti .....	129
V.1.2.3.2 Création du potentiel Ti-Ar .....	130
V.1.2.4. Interaction Ar-Al .....	131
V.1.2.5. Résultats .....	132
V.1.2.6. Energie de la collision .....	135
V.2. Conclusion – approche de type Monte Carlo de la collision.....	137
V.2.1. Détermination des vitesses $\vec{c}_1$ et $\vec{c}_2$ .....	137
V.2.2. Détermination des paramètres de la collision.....	138
V.3. Détermination du lieu de la collision .....	139
V.3.1. Détermination du libre parcours.....	139
V.3.1.1. Libre parcours moyen en fonction de la vitesse.....	139
V.3.1.2. Approche de type Monte Carlo pour la détermination du libre parcours.....	140
V.3.2. Détermination des coordonnées de la collision.....	140
V.4. Transport des espèces métalliques .....	142
V.4.1. Cas simple de transport .....	142
V.4.2. Thermalisation des particules évaporées.....	142
V.4.3. Conclusion et algorithme.....	144
V.5. Validation expérimentale et comparaison entre modèles sans et avec collisions .....	146
V.5.1. Validation expérimentale du profil en épaisseur calculé.....	146
V.5.2. Répartition des atomes métalliques dans l'épaisseur du film .....	147
V.5.3. Comparaison des profils en épaisseur obtenus avec les approches sans ou avec collisions.....	151
<u>CONCLUSION GENERALE</u> .....	154

## INTRODUCTION GENERALE

Depuis plusieurs années, l'équipe C2M de l'I.R.C.O.M. travaille sur la réalisation de couches de ferrites possédant les propriétés nécessaires à la conception future d'un circulateur intégré [1, 2]. La technique de dépôt employée est l'évaporation au canon à électrons. Malheureusement, les études effectuées ont mis en évidence des phénomènes d'évaporation préférentielle de certains éléments entrant dans la composition du ferrite qui ont lieu lors de la mise en phase vapeur du lingot de ferrite. Ces phénomènes ne permettent pas de contrôler la composition chimique des couches, qui dans la majorité des dépôts, est différente de celle du ferrite massif évaporé. Pour remédier à ce problème, l'équipe C2M s'est dotée d'un bâti d'évaporation équipé de trois sources indépendantes permettant d'évaporer de façon séparée les différents oxydes du matériau ferrite.

L'optimisation des paramètres de dépôt conduisant à des films possédant les propriétés souhaitées (homogénéité en épaisseur, composition identique à celle du matériau évaporé) passe par la réalisation de nombreuses expériences. Afin de réduire la durée de ce processus d'optimisation, il est apparu nécessaire de mettre en place une simulation des processus physiques intervenant lors du transport des espèces lors d'un dépôt réalisé par co-évaporation par faisceaux d'électrons afin de prévoir les répartitions en épaisseur et en composition d'une couche. C'est l'objectif du travail présenté dans ce mémoire.

Nous avons choisi de simuler la co-évaporation par faisceaux d'électrons de trois métaux : l'aluminium, le cuivre et le titane. Nous n'avons alors pas à prendre en compte, dans cette étape, de réactions chimiques comme celles susceptibles de se produire avec les différents oxydes entrant dans la composition d'un matériau ferrite.

Ce mémoire se divise en cinq parties. Dans le premier chapitre, nous présentons des généralités sur les couches minces en nous attachant plus particulièrement à la description des techniques de dépôt physiques en phase vapeur (P.V.D.). Ensuite, nous décrivons le dispositif expérimental de dépôt par co-évaporation par faisceaux d'électrons et les différents moyens de caractérisation dont nous nous sommes servis.

Dans le second chapitre, nous faisons quelques brefs rappels sur la théorie cinétique des gaz, sur la distribution dans l'espace des atomes évaporés et nous présentons le principe des techniques de Monte Carlo. Enfin, nous déterminons les densités d'espèces métalliques au voisinage immédiat des sources d'évaporation.

Le troisième chapitre est consacré à la simulation des phénomènes physiques intervenant lors du transport des espèces pour un dépôt réalisé sous vide à partir d'une seule source d'évaporation. Trois approches différentes sont présentées :

- la première est une méthode analytique qui permet de prévoir la répartition en épaisseur d'un dépôt sur un substrat plan,
- les deux autres, basées sur l'utilisation des techniques de Monte Carlo, permettent d'aborder le problème de manière statistique. L'une est basée sur la connaissance de la fonction de distribution spatiale des atomes évaporés, elle nécessite l'introduction d'un paramètre empirique  $n$ . L'autre a comme paramètres de base la température d'évaporation et par suite la densité d'atomes à la surface de la source d'évaporation.

Les résultats de ces modèles sont ensuite vérifiés expérimentalement : les répartitions en épaisseur obtenues par les calculs sont comparées aux répartitions expérimentales afin de valider les modèles.

Le quatrième chapitre est une extension du troisième puisque nous nous intéressons au phénomène de co-évaporation par faisceaux d'électrons de trois métaux (aluminium, cuivre et titane). Afin d'obtenir des dépôts homogènes en composition avec la configuration expérimentale retenue, il est nécessaire d'introduire une rotation du substrat dans cette partie. Comme dans le troisième chapitre, les résultats des simulations sont confrontés avec ceux obtenus expérimentalement.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous nous intéressons à l'évolution du profil en épaisseur et en composition d'un dépôt obtenu en maintenant une pression résiduelle de 0,1 Pa d'argon à l'intérieur de l'enceinte. Ces collisions sont étudiées en tenant compte de la vitesse des particules évaporées. Seule la deuxième approche de type Monte Carlo permet alors d'étudier ce phénomène.

## Références bibliographiques de l'introduction :

- [1] I. Wane, "Etude, réalisation et caractérisation de couches de ferrites destinées à des dispositifs intégrés micro-ondes non réciproques", Thèse, Université de Limoges, (2000)
- [2] M. Vérité, "Etude de dépôt de ferrite pour dispositifs intégrés microondes non réciproques", Thèse, Université de Limoges, (2002)





## I. DISPOSITIF EXPERIMENTAL



## Abréviation du chapitre I :

sccm : Standard centimètre cube par minute

p : Pression (exprimée en Pascal Pa)

T : Température (exprimée en Kelvin K)



## **I.1. Généralités sur les couches minces**

Aujourd'hui nous assistons à un développement fulgurant des télécommunications grand public (radiocommunications mobiles, télévision numérique par satellite, radar automobile, systèmes embarqués, etc...), ce qui implique des contraintes de poids, de taille et de coût. Ces exigences ont poussé les concepteurs à s'orienter vers les technologies d'intégration du type MMIC (Circuits Intégrés Monolithiques Microondes) dont l'atout majeur réside dans leur haut pouvoir de miniaturisation. Cette miniaturisation passe par le développement de matériaux sous forme de couches minces (ou films).

Dans un premier temps, nous verrons l'intérêt mais aussi les difficultés à obtenir des couches de ferrite nécessaires à la réalisation d'un circulateur intégré. Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons aux différents procédés de dépôt susceptibles d'être utilisés pour la réalisation de couches minces. Finalement, nous décrirons les différents éléments constituant le dispositif expérimental de dépôt ainsi que le principe de fonctionnement des différents moyens de caractérisation employés.

### **I.1.1. Intérêt des couches de ferrite**

La réalisation de couches de ferrites sur substrat semi-conducteur s'est développée au cours de ces dernières années pour la fabrication de composants intégrés microondes tels que, par exemple, des circulateurs intégrés fonctionnant dans le domaine millimétrique. Ces composants sont des éléments fondamentaux dans le domaine des télécommunications "grand public".

L'équipe C2M travaille depuis plusieurs années sur la réalisation de couches de ferrites durs (hexaferrites de baryum ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) ou de strontium ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ )) ou doux ( $\text{Ni}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ). Compte tenu des épaisseurs souhaitées (entre 50 et 100  $\mu\text{m}$ ), la technique de dépôt choisie est l'évaporation aux canons à électrons. Les études précédentes [1, 2] ont montré qu'il était difficile d'obtenir des dépôts présentant la même stœchiométrie que le matériau évaporé à partir d'une seule source. C'est la raison pour laquelle l'équipe C2M s'est dotée d'un dispositif expérimental possédant trois canons à électrons indépendants afin d'évaporer séparément les oxydes métalliques entrant dans la composition du ferrite. Cependant, une étude expérimentale empirique des différents facteurs (pression dans l'enceinte, vitesse d'évaporation des différentes sources...) permettant la réalisation des couches de ferrites serait longue et coûteuse. C'est pourquoi, une étude théorique de ces différents paramètres a été mise en place au sein de l'équipe. Elle se décompose en deux

parties : une première partie visant à identifier l'importance des différents paramètres et leurs corrélations. Cette partie s'inscrit dans l'analyse de données et dans la réalisation de plans d'expériences développés par S. Karam actuellement en thèse dans l'équipe et une seconde partie basée sur la simulation des phénomènes physiques liés à l'évaporation. Les travaux présentés dans ce manuscrit s'appliquent à cette dernière partie, l'objectif final étant la réalisation d'un code de calcul permettant de déterminer les profils en épaisseur et en composition des films en fonction des différents paramètres d'évaporation (vitesse d'évaporation, durée du dépôt...). Cependant, il est difficile de simuler l'évaporation d'oxydes, des réactions chimiques étant susceptibles d'intervenir. Pour simplifier cette étude, nous avons décidé dans une première étape de simuler l'évaporation de trois métaux (aluminium, cuivre et titane) ce qui permet de s'affranchir des problèmes liés à l'évaporation d'oxydes et de se concentrer sur les problèmes propres à la co-évaporation par canons à électrons.

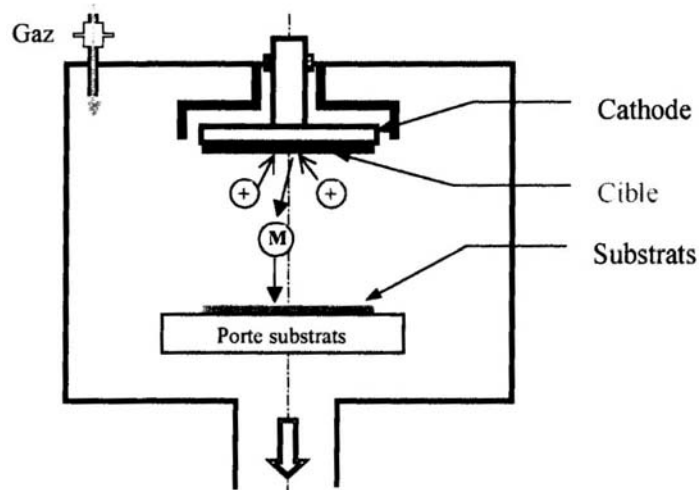
Les différentes techniques de dépôt mises en œuvre dans le laboratoire vont être abordées dans le paragraphe suivant. Nous verrons ainsi quels sont les différents critères de choix du dispositif expérimental utilisé.

### **I.1.2. Différentes techniques de dépôt**

Il existe deux grandes familles de dépôt, les techniques de dépôt chimiques en phase vapeur (ou CVD) et les techniques de dépôt physiques en phase vapeur (ou PVD). Les techniques de dépôt CVD impliquent, comme leur nom l'indique, la formation d'un film sur un substrat à partir de réactions chimiques entre précurseurs mis sous forme gazeuse au moyen d'une énergie d'activation. Dans les techniques PVD, le dépôt est obtenu par condensation d'atomes en phase vapeur. Les éléments métalliques entrant dans la composition du revêtement sont introduits sous forme solide et mis en phase vapeur, dans l'enceinte de dépôt, par un procédé physique : pulvérisation ou évaporation. L'équipe C2M possède trois techniques de dépôt distinctes qui sont : un dispositif de pulvérisation cathodique magnétron, un laser impulsif pour l'ablation laser et un dispositif d'évaporation par canons à électrons. C'est pourquoi nous nous limiterons à la description des techniques PVD les plus utilisées. Pour l'application circulateur microonde intégré, une étude bibliographique [1, 2] a montré que l'épaisseur des couches de ferrite à réaliser est d'au moins 50  $\mu\text{m}$ . C'est pourquoi la vitesse de dépôt a été choisie comme le paramètre le plus important dans le choix de la technique de dépôt.

### I.1.2.1. Dépôt par pulvérisation cathodique [3]

Le principe de la pulvérisation repose sur le bombardement du matériau à déposer (appelé cible) par des particules énergétiques (le plus souvent des ions). Son principe de fonctionnement est décrit sur la figure I.1.



**Figure I.1 : Schéma du principe de la pulvérisation**

Un gaz neutre ou réactif à basse pression est introduit dans l'enceinte de dépôt et en appliquant une tension, une décharge électrique est amorcée dans l'enceinte. Les ions positifs ainsi formés sont alors attirés par la cathode sur laquelle la cible est fixée et viennent pulvériser le matériau. Les atomes arrachés vont ensuite se déposer sur un substrat placé en regard de la cible. Les principaux paramètres influant sur la qualité du dépôt sont la pression et la nature du gaz utilisé dans l'enceinte, la puissance de l'alimentation, qui vont agir notamment sur la vitesse de dépôt et la température du substrat.

Le procédé de pulvérisation est un procédé mécanique donc applicable, en théorie, à tous les composants inorganiques. Les inconvénients de cette technique sont doubles. D'une part, l'utilisation de cibles sous forme de plaques, qui plus est s'usent de manière localisée, la rend coûteuse. D'autre part, la vitesse de dépôt obtenue par pulvérisation cathodique est faible, de l'ordre de un micron par heure. Ce paramètre peut être amélioré par l'application d'un champ magnétique au voisinage du plasma. Pour cela, des aimants permanents puissants sont placés derrière la cible. Le champ magnétique produit va piéger les électrons dans le plasma. Ils auront ainsi plus de chance de collisionner avec un atome neutre afin de l'ioniser. Le nombre d'atomes pulvérisés étant proportionnel au nombre d'ions entrant en contact avec la cible, la vitesse de dépôt est ainsi augmentée (pour des métaux, nous pouvons obtenir plusieurs dizaines de microns par heure). Cette technique est la pulvérisation cathodique magnétron.

### **I.1.2.2. Dépôt par évaporation thermique : les différentes sources d'énergie**

Il s'agit d'une technique où le matériau est chauffé sous une pression réduite jusqu'à sa température d'évaporation.

Il existe plusieurs techniques qui diffèrent suivant la nature des sources d'énergie utilisées pour chauffer le matériau :

- chauffage par effet Joule,
- laser de puissance,
- canon à électrons,
- arc électrique...

Nous nous intéresserons uniquement aux trois premières méthodes, la dernière méthode étant moins utilisée.

#### **I.1.2.2.1 Effet joule**

Cette méthode d'évaporation est la plus simple à mettre en œuvre. Le matériau à évaporer est placé dans un creuset chauffé soit thermiquement (flamme) soit électriquement (passage d'un fort courant dans le creuset d'évaporation, résistance chauffante) jusqu'à obtenir la température de sublimation ou d'évaporation (passage par une phase liquide) du matériau. La phase vapeur se condense ensuite sur un substrat placé en regard.

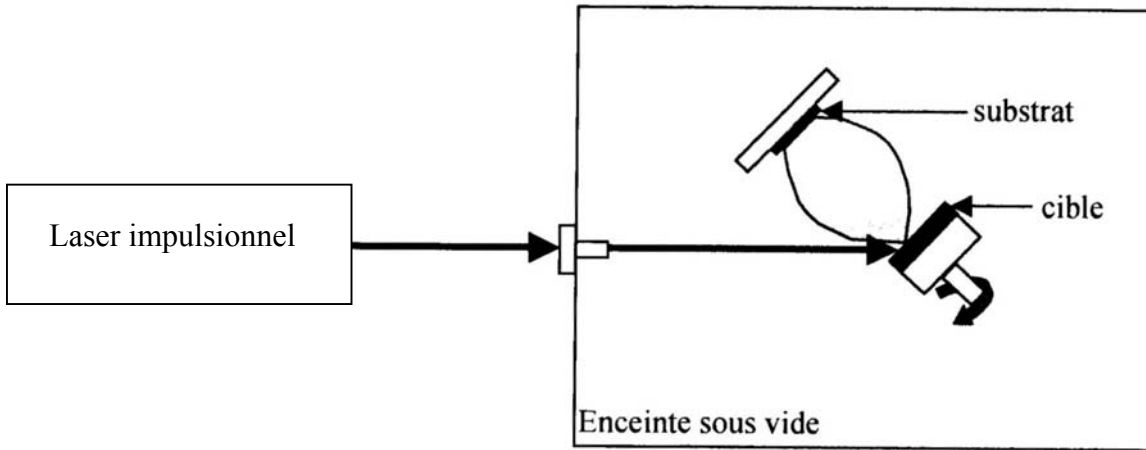
#### **I.1.2.2.2 Ablation laser [4]**

Son principe est assez simple : un laser impulsif vient irradier le matériau cible constitué du matériau à déposer. Lorsque la densité de puissance du rayonnement laser est suffisamment élevée, une certaine quantité de matière est éjectée de la cible, perpendiculairement à sa surface, et va se déposer sur un substrat placé en regard, comme le montre la figure I.2.

L'ablation laser présente un certain nombre d'avantages tels que :

- la simplicité de mise en œuvre,
- un transfert stœchiométrique des éléments métalliques de la cible vers le substrat même dans le cas de matériaux complexes (tels que les oxydes par exemple),
- la possibilité d'utiliser des pressions élevées et de réaliser des structures multicouches,
- une très bonne adhérence et une bonne cristallisation des dépôts in-situ favorisées par la grande vitesse d'éjection des espèces et une grande mobilité de celles-ci à la surface du substrat.



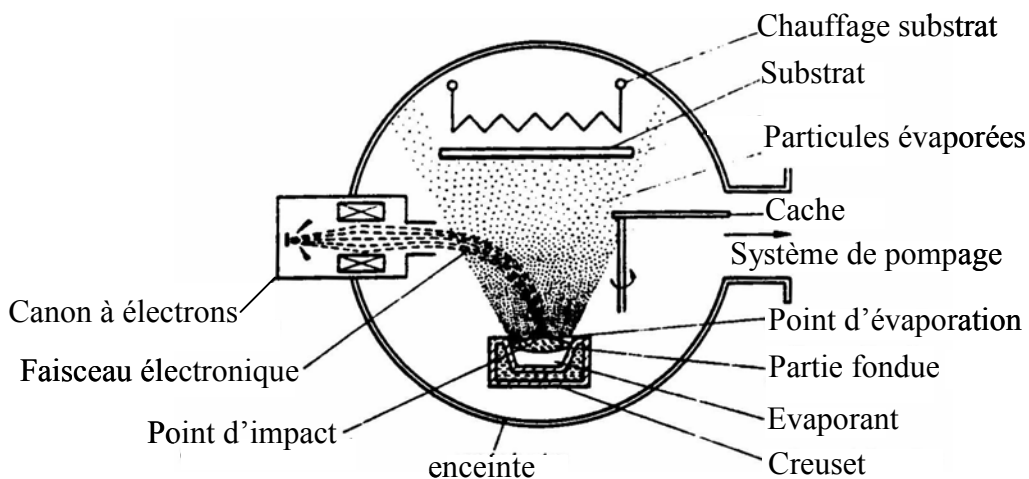


**Figure I.2 : Dispositif expérimental d'ablation laser**

Le principal inconvénient de cette technique concerne la formation de gouttelettes de dimension typique  $1 \mu\text{m}$  nuisant à l'état de surface du substrat. Un autre inconvénient majeur pour nous est une vitesse de dépôt faible (quelques microns par heure) ainsi que des problèmes d'uniformité en épaisseur.

### I.1.2.2.3 Dépôt par canon à électrons

Des électrons, émis par un filament (le plus souvent en tungstène), sont accélérés sous une différence de potentiel élevée (10 kV). Le faisceau d'électrons, dévié par un champ magnétique, vient tomber sur le matériau à évaporer (voir figure I.3).



**Figure I.3 : Principe de l'évaporation au canon à électrons [6]**

Cette technique permet, du fait de l'énergie importante des électrons (10 keV), d'évaporer des matériaux à haut point de fusion sous des pressions très faibles ( $p \leq 10^{-3}$  Pa) en l'absence de

gaz. Sous un vide secondaire ( $p \leq 10^{-3}$  Pa), les atomes qui ont quitté la source ne subissent aucune collision entre leur émission et leur condensation sur le substrat.

Malgré ses inconvénients que sont par exemple la difficulté d'un transfert stoechiométrique de la source vers le substrat ou encore la basse pression nécessaire au bon fonctionnement du canon à électrons, nous avons choisi l'évaporation par bombardement électronique qui présente l'avantage d'être simple et surtout de permettre de fortes vitesses de dépôt (plusieurs dizaines de microns par heure).

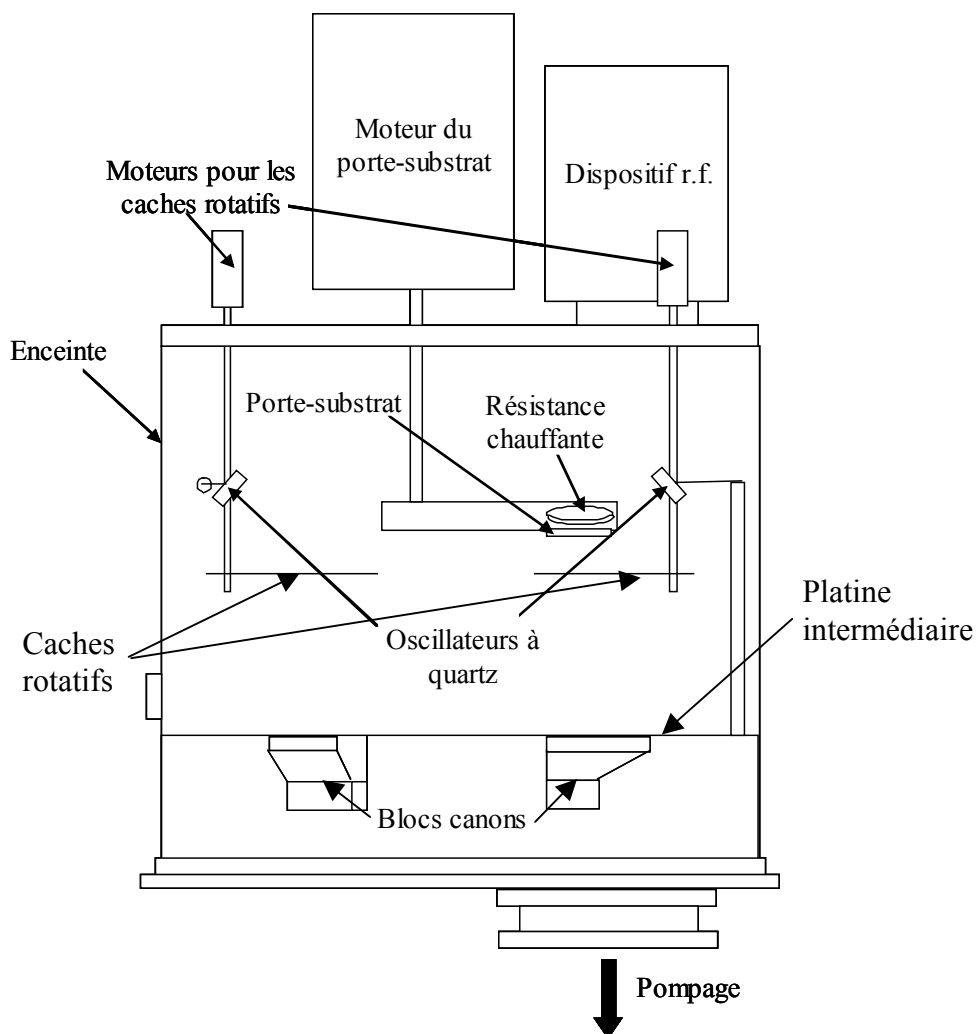
Nous allons maintenant présenter le dispositif expérimental possédant trois sources d'évaporations indépendantes que nous avons utilisé afin de valider les différents codes de calcul développés.

## I.2. Dispositif expérimental de dépôt

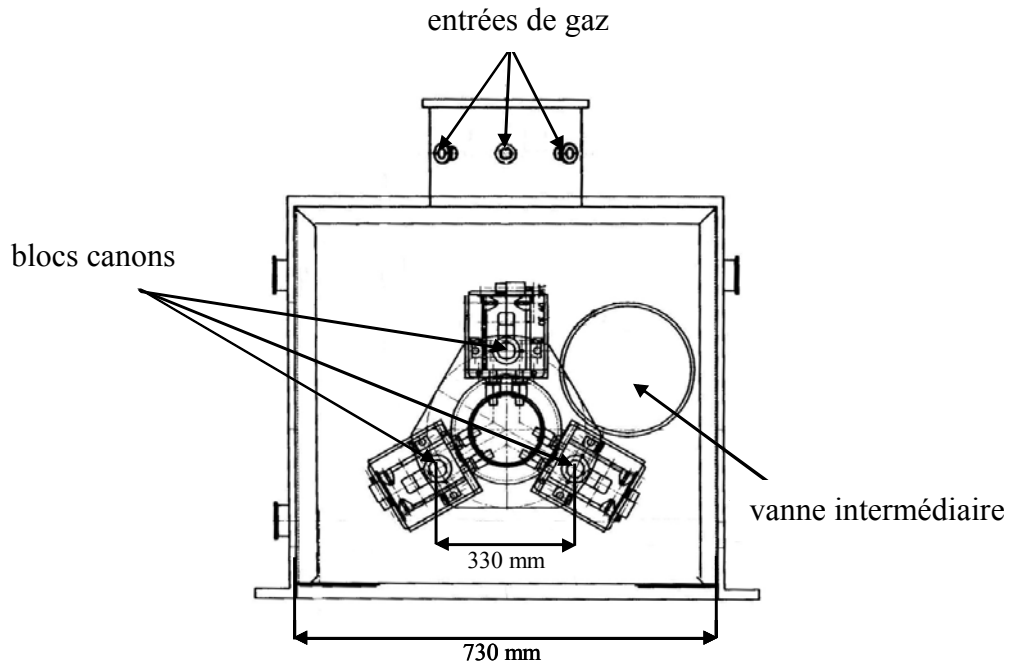
Nous allons décrire les différents éléments constituant le dispositif expérimental de dépôt que nous avons utilisé afin de valider les codes de calcul. Le dispositif complet est représenté sur les figures I.4, I.5 et I.6. Ce bâti de dépôt est entièrement automatisé ce qui rend son utilisation très simple. En effet, toute opération (évaporation des matériaux par exemple) peut être réalisée à l'aide d'un ordinateur.

### I.2.1. Enceinte à vide

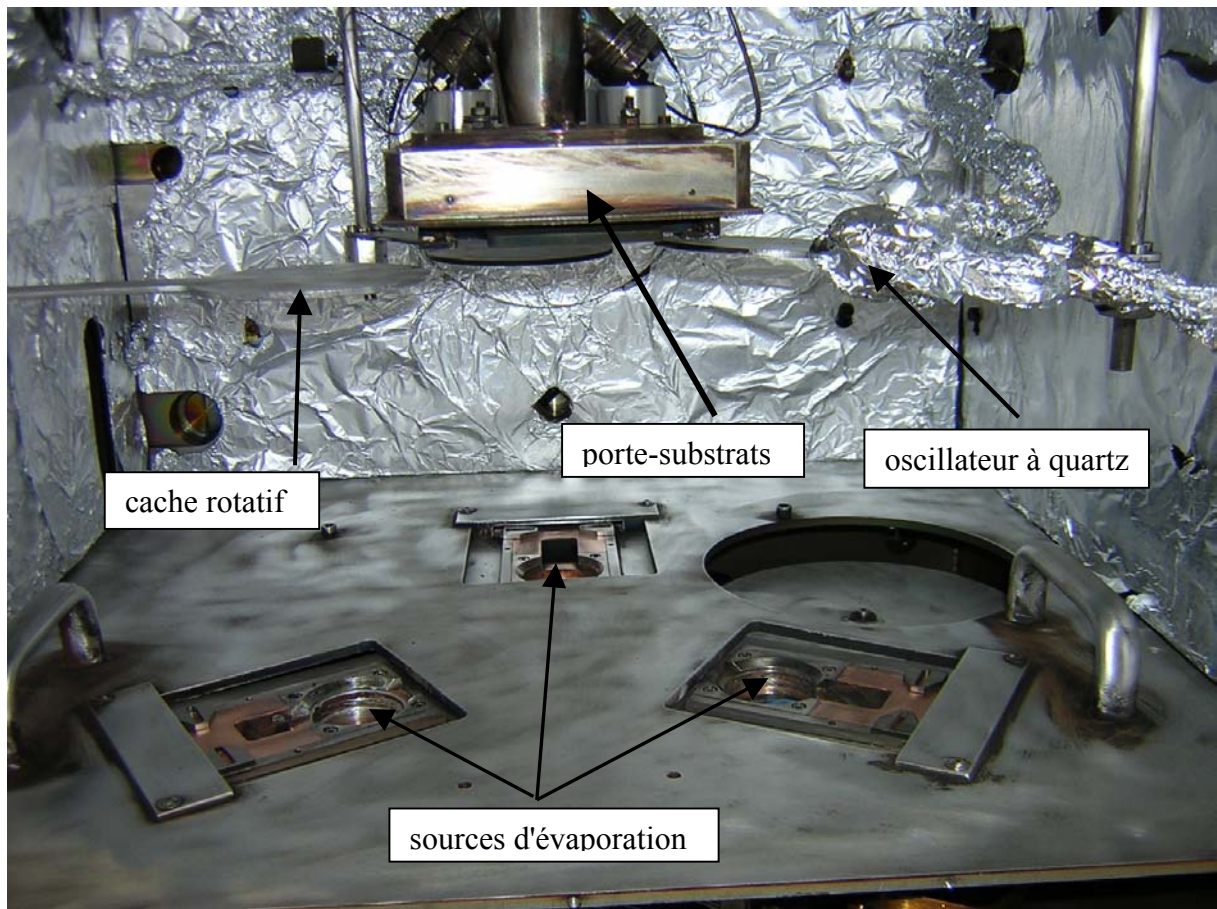
L'enceinte à vide, un parallélépipède en acier inoxydable de 800 mm de longueur, de 730 mm de largeur et de 532,5 mm de hauteur, est divisée en deux parties par une platine intermédiaire.



**Figure I.4: Dispositif expérimental de dépôt en coupe latérale**



**Figure I.5 : Dispositif expérimental de dépôt vue de dessus**



**Figure I.6 : Dispositif expérimental de dépôt vue interne**

Sur cette platine se fixent les creusets contenant les lingots des matériaux à évaporer. La partie supérieure de l'enceinte est utilisée pour la réalisation des dépôts tandis que la partie inférieure est réservée au fonctionnement des canons à électrons. En effet, la pression limite de fonctionnement des canons à électrons ( $p_{lim} \approx 10^{-1} \text{ Pa}$ ) est très inférieure à la pression nécessaire à la réalisation d'un dépôt ( $p_{lim} \approx 0,5 \text{ Pa}$ ). Une vanne intermédiaire permet de faire communiquer les deux parties afin de faciliter le pompage de la partie supérieure plus volumineuse. Cette vanne est évidemment fermée lors de nos expérimentations. Dans la partie inférieure est installée le groupe de pompage constitué d'une pompe primaire à palettes et d'une pompe turbomoléculaire.

Trois caches rotatifs permettent de recouvrir entièrement les creusets contenant les lingots afin d'éviter un dépôt prématuré sur les substrats lors de la mise en phase vapeur des lingots. L'évaporation des matériaux est contrôlée par trois balances à quartz. Sur les parois de l'enceinte sont disposées trois entrées de gaz.

### **I.2.2. Système de pompage**

Le groupe de pompage situé dans la partie inférieure est constitué d'une pompe Turbo-V 1001 NAVIGATOR (débit pour l'azote  $1050 \text{ l.s}^{-1}$ ; pression limite  $10^{-8} \text{ Pa}$ ) associée à une pompe primaire à palettes ALCATEL 2063C (débit  $70 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ).

### **I.2.3. Dispositifs de mesures**

#### **I.2.3.1. Mesure des pressions**

Sur les deux parties de l'enceinte sont installées des jauges PFEIFFER PKR 251 (domaine de validité :  $5 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}$  à  $1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ). Elles permettent de savoir à tout moment la pression aussi bien dans la partie inférieure que supérieure. La lecture de la pression se fait sur l'écran de l'ordinateur.

#### **I.2.3.2. Mesure des débits**

Nous disposons de deux débitmètres, correspondant aux deux entrées de gaz. La première entrée de gaz s'effectue à l'aide d'une vanne pilotée par un débitmètre AREA FC 7700 CD (50 sccm). La seconde entrée se fait au moyen d'une vanne pilotée par un débitmètre UPC 8130 (20 sccm). Il faut noter que pour une ligne nous avons une régulation en pression tandis que pour l'autre ligne nous avons une régulation en débit, le tout étant informatisé.

Pour effectuer la remise à pression atmosphérique de notre enceinte, une troisième ligne de gaz arrive sur l'enceinte. Il s'agit d'une ligne d'azote, elle n'est pas contrôlée par un débitmètre mais par une vanne électronique.

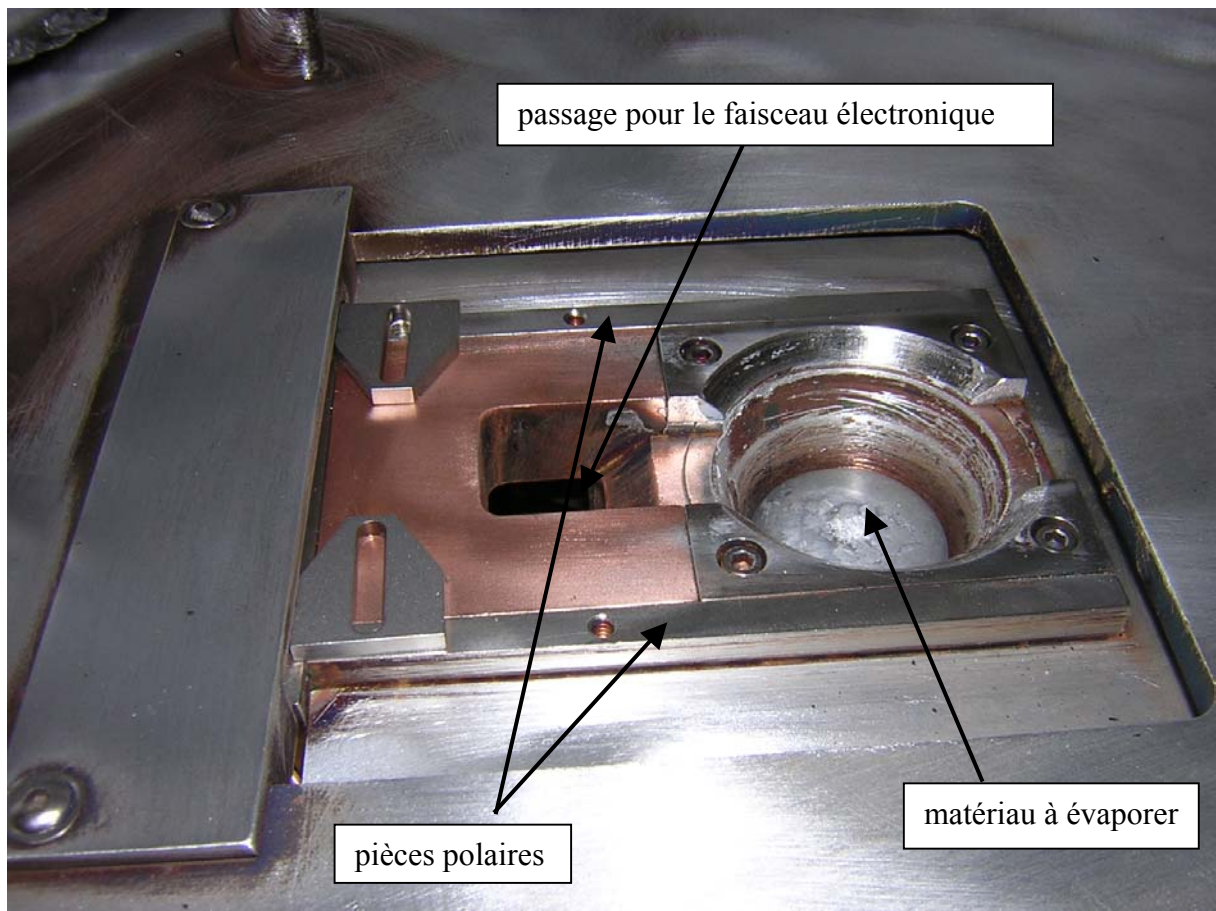
### **I.2.3.3. Mesure de la vitesse de croissance et de l'épaisseur du dépôt**

Afin de pouvoir contrôler le processus d'évaporation, nous mesurons en temps réel l'épaisseur et la vitesse de croissance du dépôt grâce à trois microbalances à quartz INTELLEMETRICS IL820. Le principe consiste à mesurer la dérive de la fréquence de résonance d'un cristal de quartz lorsque celui-ci est soumis à une surcharge de masse.

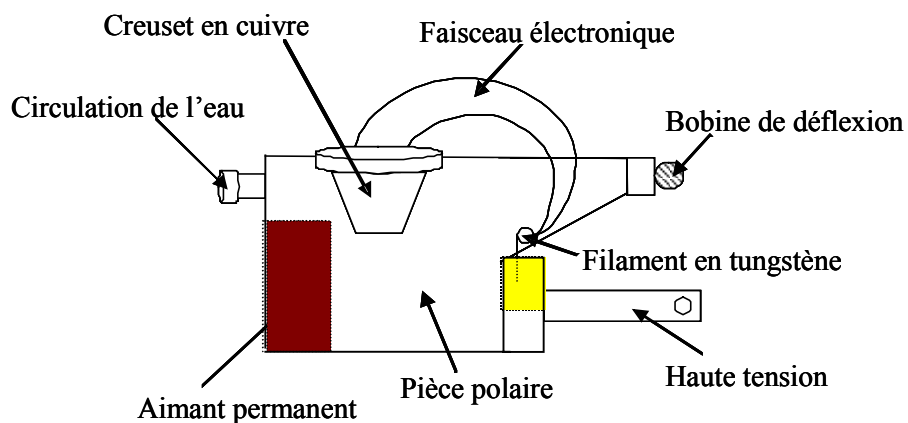
La tête de mesure est constituée d'un disque de quartz d'environ 10 mm de diamètre et 0,3 mm d'épaisseur ce qui correspond à une fréquence propre de résonance avoisinant les 6 MHz. Ce disque est muni de contacts électriques métallisés et est relié à un oscillateur électronique placé à l'extérieur de la chambre d'évaporation. La tête de mesure est placée à l'intérieur de celle-ci, au voisinage des substrats et orientée comme eux vers la source d'évaporation. Au cours du dépôt, la variation de masse que subit le quartz induit une variation de fréquence de l'oscillateur qui est mesurée par comparaison avec une fréquence de référence. Cette différence de fréquence est ensuite convertie en épaisseur par un ordinateur en fonction des paramètres fournis par l'utilisateur. Ces paramètres sont en particulier la densité du matériau déposé et un coefficient correcteur dit « facteur de forme ». Ce facteur correspond au rapport entre l'épaisseur déposée sur les substrats et celle déposée sur le disque de quartz.

Cette technique permet d'obtenir des résultats précis mais requiert un étalonnage préalable. En effet, le facteur de forme et la densité ne peuvent pas être connus a priori. La densité d'un matériau obtenu par évaporation diffère généralement de celle d'un matériau massif. Il est donc nécessaire de calibrer l'appareil en procédant à des mesures d'épaisseurs sur des dépôts tests. Cette calibration n'est évidemment valable que pour les conditions particulières dans lesquelles elle s'est déroulée. Il est donc très important que ces conditions soient reproduites lors des évaporations ultérieures : pression résiduelle, positions relatives de la tête de mesure, du substrat et de la source d'évaporation, température du creuset et des substrats, vitesse de croissance de la couche...

## I.2.4. Canons à électrons



**Figure I.7 : Schéma d'un bloc canon à électron**



**Figure I.8 : Schéma d'un bloc canon à électrons vue en coupe par transparence**

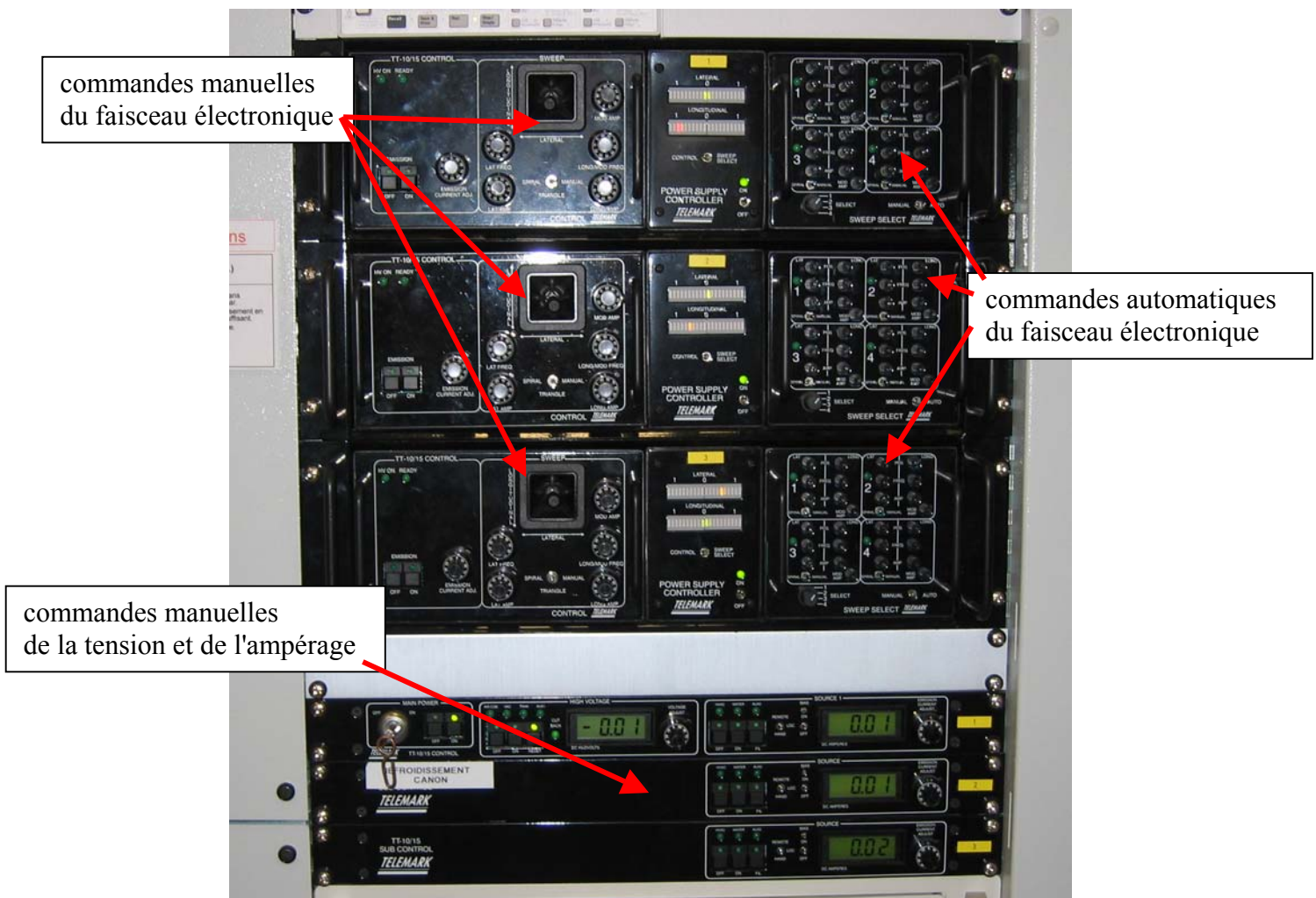
Sur les figures I.7 et I.8 sont représentées une vue en coupe théorique d'un bloc canon à électrons. Les électrons sont créés par effet thermoélectronique après chauffage d'un filament de tungstène. Ils sont ensuite accélérés par une différence de potentiel (environ 10 kV) délivrée par un générateur de puissance. Ce faisceau électronique va alors décrire une



trajectoire circulaire sous l'action de l'induction magnétique créée par un aimant permanent placé près du creuset. Le faisceau est ainsi dévié sur un lingot du matériau que nous cherchons à évaporer. Ce lingot est placé dans un creuset refroidi grâce à une circulation d'eau.

L'utilisateur a la possibilité de choisir la forme du faisceau électronique en fonction du matériau à évaporer. Le dispositif que nous avons utilisé possède trois formes de faisceaux distinctes. Soit le faisceau arrive de façon ponctuelle sur le lingot, soit, par le biais de bobines de déflexion, il suit le contour d'un triangle, soit finalement il suit la forme d'une spirale. Dans les deux derniers cas, l'utilisateur peut régler la hauteur et la base pour le triangle ou la longueur et la hauteur pour la spirale ainsi que la fréquence de balayage. Dans tous les cas, le point d'impact du faisceau peut se déplacer latéralement et longitudinalement sur le lingot grâce à l'action de bobines de déflexion. De cette manière, nous pouvons déplacer le faisceau d'électrons lors de la mise en phase vapeur du lingot ou le focaliser au centre du lingot lors de la phase de dépôt.

Le générateur de puissance que nous utilisons est un TELEMAR TT-10/15 (figure I.9).



**Figure 9 : Panneau de commande du faisceau électronique**



Il se compose d'une armoire électronique possédant trois modules (figure I.10).



**Figure 10 : Panneau de contrôle de la tension et de la puissance des blocs canons**

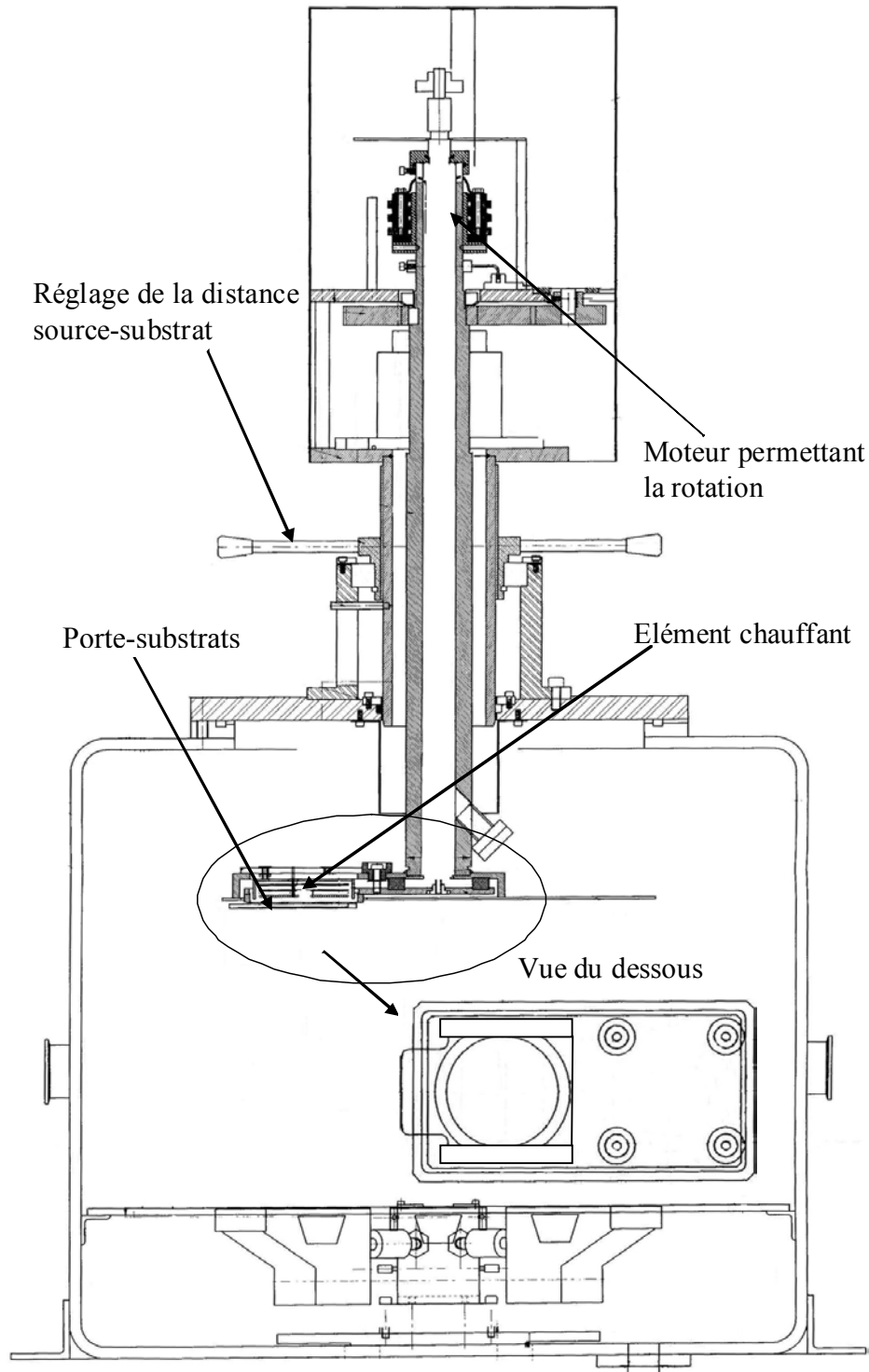
Le premier permet de régler la tension (entre 0 et 10 kV) et l'intensité (entre 0 et 2 A) de chaque filament. Les deux autres permettent de positionner le faisceau électronique sur le lingot soit de manière manuelle soit automatiquement en faisant varier l'action des bobines de déflexion comme énoncé précédemment.

### **I.2.5. Porte-substrats**

Le schéma simplifié du porte-substrats ainsi que sa position dans l'enceinte par rapport aux canons à électrons est représenté sur la figure I.11.

Le porte-substrats est constitué d'une plaque de 233 mm de longueur pour 122 mm de largeur. Une partie de cette plaque peut se détacher afin de placer les différents substrats (wafers de silicium par exemple) et cela grâce à une ouverture circulaire de rayon 81,5 mm. Le porte-substrats est vissé à un système de rotation permettant également de régler la distance source-substrats entre 196 et 267 mm. Ce système permet d'atteindre une vitesse de rotation de 60 tours par minute.

Ce dispositif possède un système de chauffage par conduction grâce à un élément chauffant Thermocoax de type SEI 20/50. Ces éléments chauffants à gaine alliage INCONEL sont utilisables depuis la température standard (273 K) jusqu'à une température surfacique de 1373 K. Un système assure la régulation en température grâce à un thermocouple de type K (chromel-alumel) placé derrière les substrats.



**Figure I.11 : Vue en coupe du porte-substrats avec système de rotation dans l'enceinte**

Afin de permettre un nettoyage in-situ des substrats, un dispositif permettant d'amorcer une décharge radiofréquence a été placé au-dessus de l'enceinte (voir figure I.4).

Ce dispositif est relié via un adaptateur d'impédance à un générateur radiofréquence SAIREM fonctionnant à la fréquence de 13,56 MHz. La puissance maximale que peut délivrer ce générateur est de 1200 W pour une charge adaptée de 50  $\Omega$ .

### **I.3. Les différentes phases de réalisation d'un dépôt**

Toutes les manipulations que nous décrivons dans ce paragraphe sont facilitées car le dispositif expérimental est entièrement informatisé. Nous pouvons même programmer entièrement (de la formation du lingot au dépôt proprement dit) la réalisation d'un film.

#### **I.3.1. Formation du lingot**

Des morceaux du matériau à évaporer sont placés à l'intérieur du ou des creusets. Lorsque la pression dans la partie inférieure de l'enceinte est de  $8 \cdot 10^{-2}$  Pa (pression nécessaire pour pouvoir passer en mode de fonctionnement), les morceaux sont chauffés progressivement par le faisceau électronique. Durant cette phase, il est nécessaire de positionner les caches rotatifs au dessus des creusets afin d'éviter tout dépôt sur les substrats. Au final, le lingot doit posséder une surface homogène et légèrement convexe afin d'éviter les projections pendant la phase de dépôt. Une fois que les premiers morceaux sont fondus, nous ouvrons le dispositif expérimental afin d'en rajouter d'autres au dessus du lingot. Ce processus est répété jusqu'à l'obtention d'un lingot dont le volume est égal au volume du creuset de la source d'évaporation.

#### **I.3.2. Phase de dépôt**

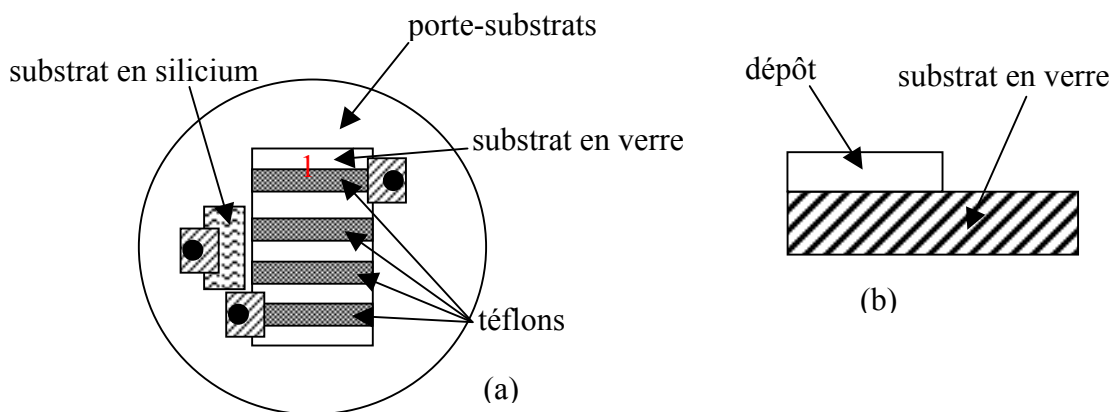
Lors d'un dépôt proprement dit, le lingot est alors de nouveau fondu progressivement. Pendant ce temps, nous introduisons si besoin le mélange gazeux nécessaire à la réalisation du dépôt, puis nous ajustons les différents paramètres de dépôt (puissance du canon à électrons, pression et débit du gaz injecté, température des substrats...). Le cache rotatif recouvrant le lingot en fusion est alors ôté et le dépôt proprement dit peut commencer.

## I.4. Dispositifs de caractérisations des couches

### I.4.1. Mesure de l'épaisseur du dépôt

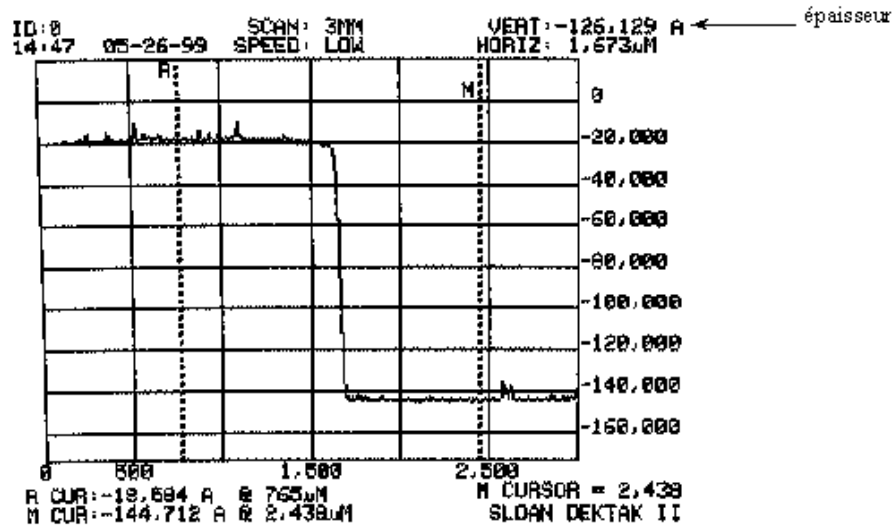
L'épaisseur des couches déposées est mesurée à l'aide d'un profilomètre DEKTAK IIA. Cet appareil, doté d'un microprocesseur, réalise la mesure en déplaçant l'échantillon sous un stylet à pointe diamantée. Les déplacements verticaux du stylet, qui correspondent au profil du dépôt, sont traduits en tensions électriques par un transformateur différentiel. Un convertisseur analogique/numérique permet de stocker ces résultats dans la mémoire de l'appareil.

Avant la phase de dépôt, un substrat en verre est placé sur le porte-substrats. Ce substrat est un morceau de verre de 2 cm de large pour 5 cm de long (voir figure I.10 (a)). Il est recouvert tous les 0,5 cm par du téflon afin d'obtenir des marches pour pouvoir tracer le profil en épaisseur en dix points le long de l'échantillon (voir figure I.12 (b)). Le point numéro 1 est le point le plus lointain du centre du cercle de rotation. De plus, un morceau de silicium est placé à côté du morceau de verre afin de pouvoir analyser la composition du dépôt réalisé. Enfin, nous pesons avant et après évaporation les lingots utilisés afin de connaître la vitesse d'évaporation des matériaux en  $\text{mg.s}^{-1}$ .



**Figure I.12 : Dispositif de mesure de l'épaisseur des couches**

Un exemple de profil d'épaisseur est donné sur la figure I.13 ci-après. L'épaisseur mesurée est ici de 12,6  $\mu\text{m}$ .



**Figure I.13 : Exemple de mesure d'épaisseur**

#### I.4.2. Mesure de la température de surface d'une source d'évaporation par pyrométrie

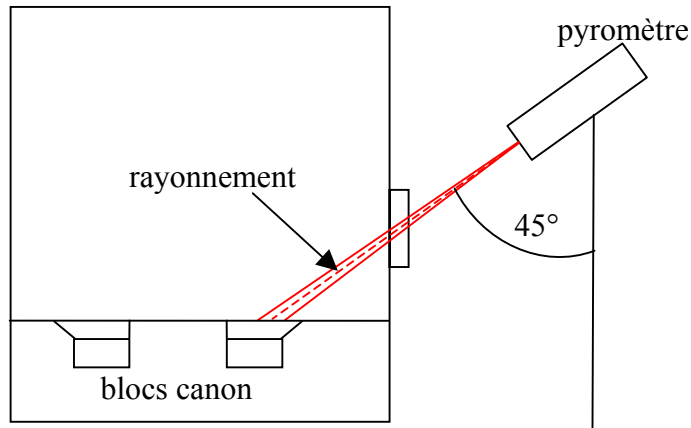
La température de surface des sources d'évaporation a été évaluée par un pyromètre bicolore. Ce système de mesure permet de s'affranchir de la connaissance du coefficient d'émission de la source, nécessaire lors de l'utilisation d'un pyromètre monochromatique. Le pyromètre de la série MR1S fabriqué par MARATHON fonctionne dans la gamme de température 1293-3293 K avec une imprécision plus grande pour les températures inférieures à 1593 K. Il comprend :

- un capteur optique qui mesure l'énergie infrarouge rayonnée par la source d'évaporation à deux longueurs d'onde (600 nm et 800 nm) et produit un signal électrique égal au rapport de ces quantités,
- un écran digital placé à l'arrière du pyromètre sur lequel on lit la température.

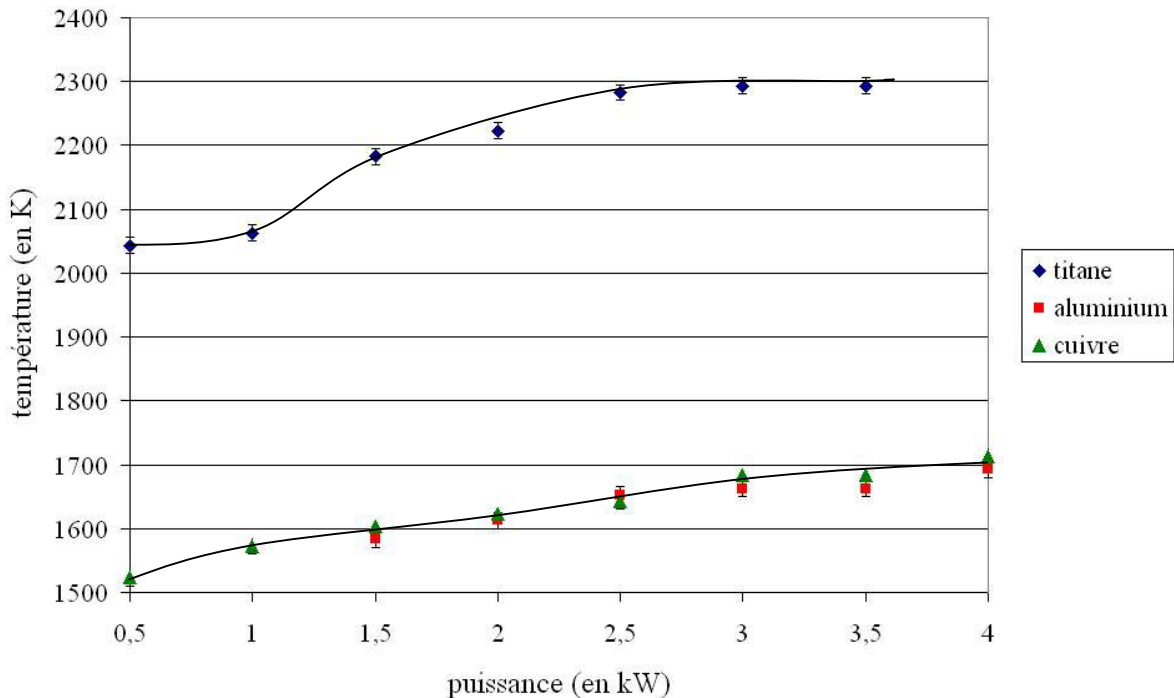
Dans notre cas les sources d'évaporation sont localisées dans l'enceinte de dépôt alors que le pyromètre est à l'extérieur (figure I.14). Ceci entraîne deux difficultés :

- la mesure s'effectue à travers un hublot. Il faut donc choisir un matériau présentant un facteur de transmission élevé et égal aux deux longueurs d'onde, du verre dans notre cas,
- la mesure s'effectue sous un angle de  $45^\circ$  par rapport à la surface de la source.

L'incertitude estimée sur les températures que nous avons ainsi relevées est d'environ 25 K. Nous avons mesuré la température de la source d'évaporation pour les trois métaux étudiés en faisant varier la puissance du faisceau électronique sortant du bloc canon à électrons, de 0,5 à 4 kW par pas de 0,5 kW. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure I.15.



**Figure I.14 : position du pyromètre par rapport à la source d'évaporation**



**Figure I.15 : Température de la surface de la source d'évaporation en fonction de la puissance du faisceau électronique pour les trois métaux**

Nous constatons que, pour les trois métaux, la température de la surface des sources d'évaporation augmente avec la puissance délivrée par les canons à électrons. Or, un état d'équilibre thermodynamique local est réalisé entre le liquide et la vapeur à la surface de la source d'évaporation : la température reste constante lors d'un changement de phase. L'augmentation de la température peut s'expliquer par l'augmentation du volume de matériau porté en phase vapeur quand la puissance électronique incidente augmente. Il s'ensuit alors

une augmentation des densités d'espèces dans la phase vapeur et par la même de la pression au-dessus des sources d'évaporation.

A partir de 2,5 kW, l'augmentation de la température de surface des trois métaux n'est plus très marquée (variation de 30 K pour l'aluminium quand la puissance passe de 2,5 à 3,5 kW) : la croissance de la surface portée à ébullition n'est pas linéaire avec la puissance électronique incidente. Nous n'avons pas pu effectuer de mesure à des puissances supérieures ou égales à 4 kW car un dépôt se formait alors rapidement sur le hublot de visée, altérant très fortement sa transmission.

### **I.4.3. La spectrométrie par rétrodiffusion de Rutherford [5, 6]**

L'analyse par spectrométrie par rétrodiffusion de Rutherford (R.B.S.) est une méthode non destructive qui permet de doser les différents éléments chimiques présents dans un échantillon et de déterminer l'évolution de leur concentration en profondeur (la profondeur d'analyse étant de quelques micromètres).

Elle repose sur le principe simple qui est celui de la collision élastique entre deux particules. L'échantillon est soumis à un faisceau d'ions monocinétiques ( $\text{He}^+$ ) qui interagissent avec le champ coulombien des atomes. Les ions rétrodiffusés sont collectés et analysés selon leur énergie après collision avec l'échantillon. Cette énergie dépend de la masse des atomes diffusant et de leur position. En se basant sur les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, on peut, pour une énergie initiale donnée et connaissant l'énergie des ions rétrodiffusés, remonter à l'élément atomique diffusant.

Les résultats de l'analyse par R.B.S. se présentent sous la forme de spectres en énergie des particules rétrodiffusées. Pour obtenir les informations quantitatives, il est nécessaire de décomposer ces spectres à l'aide du logiciel informatique R.U.M.P. (Rutherford Universal Manipulation Program).

Nous venons de présenter le dispositif expérimental ainsi que les différentes techniques de caractérisation des films réalisés. Nous pouvons maintenant aborder les hypothèses qui nous ont permis de programmer la simulation de la co-évaporation de trois métaux (aluminium, cuivre et titane). Avant cela, nous devons discuter de la cinétique des gaz et de la notion d'équilibre thermodynamique. Le prochain chapitre sera donc dédié à ces rappels. Nous introduirons aussi comment nous pouvons décrire des paramètres physiques par des variables aléatoires. Il s'agit du problème de l'échantillonnage.



## Références bibliographiques du chapitre I :

- [1] I. Wane, "Etude, réalisation et caractérisation de couches de ferrites destinées à des dispositifs intégrés microondes non réciproques", Thèse, Université de Limoges, (2000)
- [2] M. Vérité, "Etude de dépôt de ferrite pour dispositifs intégrés microondes non réciproques", Thèse, Université de Limoges, (2002)
- [3] A. Richard, A. M. Durand, La pratique du vide et des dépôts de couches minces, Ed. IN FINE, (1995)
- [4] S. Liebus, "Couches minces ferroélectriques appliquées aux dispositifs microondes accordables en fréquence", Thèse, Université de Limoges, p 63-68, (2003)
- [5] J. P. Eberhart, "Analyse structurale et chimique des matériaux", Ed. Dunod, (1997)
- [6] Al. Thomas, "Etude du procédé de synthèse de composé en surface de cibles solides par plasma induit par laser. Application à la synthèse de nitrure de titane", Thèse, Université d'Orléans, (1995)



**II. RAPPELS ET DETERMINATION DE LA  
DENSITE DE PARTICULES  
DANS LA PHASE GAZEUSE AU-DESSUS  
DE LA SOURCE D'EVAPORATION**



## Abréviation du chapitre II :

$c_r$	: Vitesse de la lumière (exprimée en $\text{cm s}^{-1}$ )
$C_p$	: Chaleur spécifique à pression constante
$C_v$	: Chaleur spécifique à volume constante
$d$	: Diamètre
$e$	: Energie (exprimée en Joule J, $\text{cm}^{-1}$ , ...)
$E$	: évènement aléatoire
$F$	: Degré de liberté
$f(x)$	: Fonction de distribution ou densité de probabilité de la variable $x$
$F(x)$	: Fonction de répartition cumulative de la variable $x$
$g_\ell$	: Poids statistique du $\ell^{\text{ème}}$ niveau quantique
$g(\theta)$	: Fonction de distribution spatiale
$G$	: Enthalpie libre
$h$	: Constante de Planck, $h = 6,6260755 \cdot 10^{-34}$ J s
$H$	: Enthalpie
$J$	: Ensemble des évènements
$k$	: Constante de Boltzmann, $k = 1,380658 \cdot 10^{-23}$ J K $^{-1}$
$K_n$	: Nombre de Knudsen
$L$	: Dimension caractéristique du système étudié (exprimée en m)
$m_i$	: Masse de la particule $i$ (exprimée en kg)
$n$	: Densité de particules (exprimée en $\text{part m}^{-3}$ )
$N$	: Nombre d'espèce
$p$	: Pression (exprimée en Pa)
$p(E)$	: Probabilité que l'évènement $E$ se produise
$Ra$	: Nombre aléatoire uniformément répartie entre 0 et 1
$R$	: Ensemble des réels
$s$	: Surface de la source d'évaporation
$S$	: Entropie
$s$	: Surface de dépôt

$T$	: Température (exprimée en K)
$U$	: Energie interne
$v$	: Vitesse macroscopique (exprimée en $\text{m s}^{-1}$ )
$v_e$	: Vitesse d'évaporation (exprimée en $\text{mg s}^{-1}$ )
$\vec{V}$	: Vitesse thermique (exprimée en $\text{mg s}^{-1}$ )
$V$	: Norme de la vitesse thermique
$V_x, V_y, V_z$	: Composantes de la vitesse thermique
$\bar{V}$	: Vitesse thermique moyenne
$\mathcal{V}$	: Volume (exprimée en $\text{m}^3$ )
$x_i$	: Fraction molaire de l'espèce $i$
$Z_{\text{int}}^i$	: Fonction de partition interne de l'espèce $i$
$\delta$	: Distance moyenne entre les particules
$\lambda$	: Longueur d'onde
$\lambda_m$	: Libre parcours moyen
$\mu_i$	: Potentiel chimique de l'espèce $i$
$\pi$	: Nombre de phases
$\sigma$	: Section efficace de collision
$\Phi$	: Flux

## II.1. Rappels sur la cinétique des gaz et problème de l'échantillonnage

### II.1.1. Théorie cinétique

Les propriétés macroscopiques d'un gaz peuvent être identifiées à partir de valeurs moléculaires moyennes appropriées telles que le flux de masse, la quantité de mouvement, ... Le mode d'obtention de ces grandeurs moyennes dépend principalement de la densité du gaz. Dans un premier temps, nous allons présenter les longueurs caractéristiques qui permettent d'identifier la nature du gaz, puis dans le cas d'un fluide dilué à l'équilibre, nous introduirons la notion de distribution et nous déterminerons les vitesses moyennes microscopiques.

#### II.1.1.1. Définition des différentes longueurs

Dans un premier temps nous allons faire la différence entre un gaz dilué et un gaz dense et pour cela introduire deux grandeurs caractéristiques [1, 2] :

- le diamètre moléculaire efficace  $d$  lié à la section efficace de collision  $\sigma$  par une relation de la forme  $d \propto \sigma^{1/2}$ ,
- la distance moyenne entre les particules  $\delta$  liée à la densité des particules  $n$  par une relation du type :

$$\delta \propto n^{-1/3}.$$

Nous pouvons déduire de ces grandeurs que la proportion de l'espace occupé par un gaz qui contient réellement une particule est de l'ordre de  $\left(\frac{\delta}{d}\right)^{1/3}$  (c'est à dire le rapport entre le volume de la particule et le volume entre les particules). Un gaz est considéré comme dilué si le rapport  $\left(\frac{\delta}{d}\right)^{1/3}$  est grand, c'est à dire si  $\frac{\delta}{d} \gg 1$ , la valeur 7 ayant été choisie comme valeur limite par Bird [2].

Cependant, pour un gaz dilué il existe un régime fluide continu et un régime moléculaire et il nous faut donc trouver la limite entre ces deux régimes. Pour cela, nous introduisons deux longueurs caractéristiques :

- la dimension caractéristique  $L$  du système (le rayon de l'enceinte par exemple...),

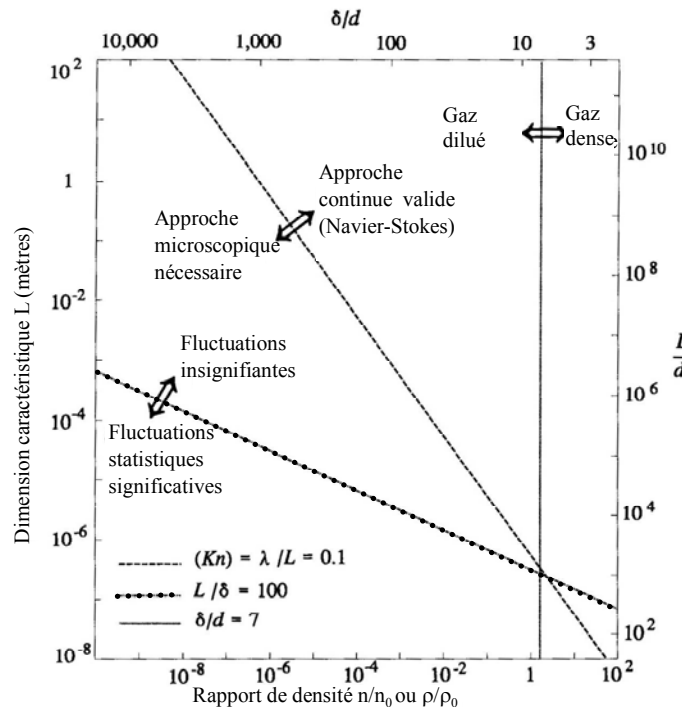
- le libre parcours moyen  $\lambda$  défini comme étant la distance moyenne parcourue par une particule entre deux collisions successives. Il est défini dans le cas d'un gaz en équilibre thermodynamique local (distribution de Maxwell-Boltzmann) par :

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma} \quad (1).$$

Le degré de raréfaction d'un gaz est généralement exprimé à l'aide du nombre de Knudsen, défini par :

$$K_n = \frac{\lambda}{L} \quad (2).$$

Sur la figure II.1 sont représentés ces différents régimes gazeux.



**Figure II.1 : Limite des différentes approximations [2]**

Remarquons que le nombre  $n_0$  correspond à la densité standard pour une pression de 1 atm (101 325 Pa) à une température de 0°C. Le nombre adimensionnel  $\frac{n}{n_0}$  peut être considéré comme une constante physique et est couramment appelé le nombre de Loschmidt.

Si  $K_n$  est supérieur à 10 [2], une approche microscopique est nécessaire. Dans ce cas le gaz peut être modélisé par une théorie cinétique de gaz dilués, par exemple à partir d'un modèle de type Monte Carlo.



Si  $K_n$  est inférieur à 0,1 [2], c'est à dire que  $L$  est un ordre de grandeur plus grand que  $\lambda$ , la description de type dynamique des fluides est valide. Dans ce cas, la distribution des vitesses des particules approchera un équilibre local paramétré par des variables fluides (densité de masse, vitesse du liquide, température...). L'évolution de ces variables est alors gouvernée par les équations de Navier-Stokes.

### II.1.1.2. Propriétés des gaz à l'équilibre : milieu continu

La fonction de distribution des vitesses  $f_0(\mathbf{V})$  peut s'écrire :

$$f_0(\mathbf{V}) = \frac{\beta^3}{\pi^{3/2}} \exp(-\beta^2 V^2) \quad (3)$$

où  $V$  est la norme de la vitesse thermique microscopique ( $V^2 = V_x^2 + V_y^2 + V_z^2$ ) et  $\beta = \left(\frac{m}{2kT}\right)^{1/2}$  (où  $m$  est la masse de la particule,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température).

En coordonnées polaires ( $V, \theta, \varphi$ ) dans un repère de référence se déplaçant avec la vitesse d'écoulement, la fraction de particules dont les vitesses sont comprises entre  $V$  et  $V + dV$  et faisant un angle variant entre  $\theta$  et  $\theta + d\theta$  dans la direction polaire et entre  $\varphi$  et  $\varphi + d\varphi$  pour la partie azimutale est :

$$\frac{dn}{n} = \left(\frac{\beta^2}{\pi}\right)^{3/2} V^2 \exp(-\beta^2 V^2) \sin\theta d\theta d\varphi dV \quad (4).$$

La fraction de particules ayant une vitesse comprise entre  $V$  et  $V + dV$  est obtenue en intégrant l'équation (4) sur les variables  $\theta$  (entre 0 et  $\pi$ ) et  $\varphi$  (entre 0 et  $2\pi$ ), elle s'écrit :

$$f(V) = \left(\frac{4}{\pi^{1/2}}\right) \beta^3 V^2 \exp(-\beta^2 V^2) \quad (5).$$

Nous pouvons alors déterminer la vitesse thermique moyenne :

$$\bar{V} = \int_0^{\infty} V f(V) dV = \frac{2}{\pi^{1/2} \beta} \quad (6).$$

Si la direction  $z$  est normale à la surface, les particules issues de cette surface ont une vitesse microscopique  $V_z$  et les autres vitesses microscopiques  $V_x$  et  $V_y$  sont comprises entre  $-\infty$  et  $+\infty$ . La fonction de distribution pour une composante unique de la vitesse thermique s'écrit donc :

$$f(V_z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\beta^3}{\pi^{3/2}} \exp(-\beta^2 (V_x^2 + V_y^2 + V_z^2)) dV = \frac{\beta}{\pi^{1/2}} \exp(-\beta^2 V_z^2) \quad (7).$$

où  $dV = dV_x dV_y$ . Pour obtenir ce résultat nous avons utilisé les relations (8) et (9) [2] :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\beta^2 x^2) dx = 2 \int_0^{\infty} \exp(-\beta^2 x^2) dx \quad (8),$$

$$\int_0^{\infty} \exp(-\beta^2 x^2) dx = \frac{\pi^{1/2}}{2\beta} \quad (9).$$

Nous pouvons alors déterminer la vitesse moyenne des particules se déplaçant dans le sens positif ( $V_z > 0$ ) :

$$\overline{V_z} = \frac{\int_0^{\infty} V_z f(V_z) dV_z}{\int_0^{\infty} f(V_z) dV_z} = \frac{1}{\pi^{1/2} \beta} = \frac{\overline{V}}{2} \quad (10).$$

Pour ce faire nous avons introduit la relation [2] :

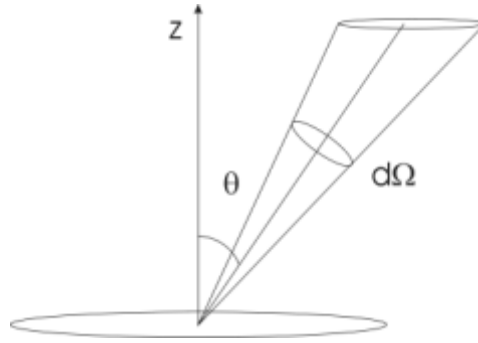
$$\int_0^{\infty} x \exp(-\beta^2 x^2) dx = \frac{1}{2\beta^2} \quad (11).$$

### II.1.2. Distribution dans l'espace des atomes évaporés

En évaporation, une des grandeurs caractéristiques est la vitesse d'évaporation  $v_e$ . Elle donne la quantité de matière évaporée par unité de temps dans tout le demi-espace situé au-dessus de la source. Généralement la valeur de  $v_e$  est obtenue par pesée du lingot avant et après le dépôt.

Cependant, ainsi mesurée,  $v_e$  est un paramètre global qui ne tient pas compte de la géométrie de la source et de la distribution des particules éjectées.

Dans la pratique, les atomes évaporés ne sont pas répartis uniformément dans tout le demi-espace situé au-dessus de la source d'évaporation. Pour caractériser cette répartition, nous allons déterminer le flux  $\Phi$  émis dans un angle solide élémentaire  $d\Omega$  autour d'une direction faisant un angle  $\theta$  avec la normale à la surface (Figure II.2).



**Figure II.2 : angle solide contenant les particules évaporées dans la direction  $\theta$**

Nous nous proposons de calculer la fonction de distribution spatiale pour de faibles vitesses d'évaporation puis de regarder son évolution pour des vitesses plus grandes.

### II.1.2.1. Cas des faibles vitesses d'évaporation [3-5]

Pour des faibles vitesses d'évaporation, nous allons calculer le nombre d'atomes qui s'évaporent dans une direction (D) (voir figure II.3).

La relation (4), intégrée sur l'ensemble des vitesses, donne la fraction de particules émises dans la direction polaire caractérisée par les variables  $\theta$  et  $\varphi$  (nous admettons que nous sommes en régime continu) :

$$dn(\theta, \varphi) = \frac{n}{4\pi} \sin\theta \, d\theta \, d\varphi = \frac{n}{4\pi} \, d\Omega \quad (12)$$

où  $d\Omega$  est l'élément d'angle solide.

Le flux de particules traversant la surface élémentaire  $ds_e$  pendant le temps  $dt$  est :

$$d\Phi(\theta, \varphi) = dn(\theta, \varphi) \, dt \, ds_e \, \bar{V} \cos\theta = \frac{n \bar{V}}{4} \frac{\cos\theta}{\pi} \, d\Omega \, ds_e \, dt \quad (13).$$

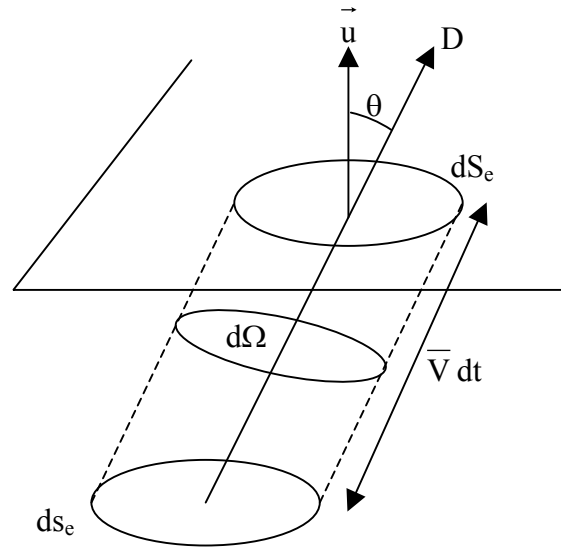
En se ramenant à l'unité de surface de la source d'évaporation et à l'unité de temps, nous obtenons :

$$d\Phi = \frac{n \bar{V}}{4} \frac{\cos\theta}{\pi} \, d\Omega \quad (14).$$

Et la fonction de répartition spatiale des particules sur le substrat supposé parallèle à la source d'évaporation est égale à :

$$g(\theta) = \frac{\cos\theta}{\pi} \quad (15).$$

Il s'agit de la *Loi de Knudsen*.

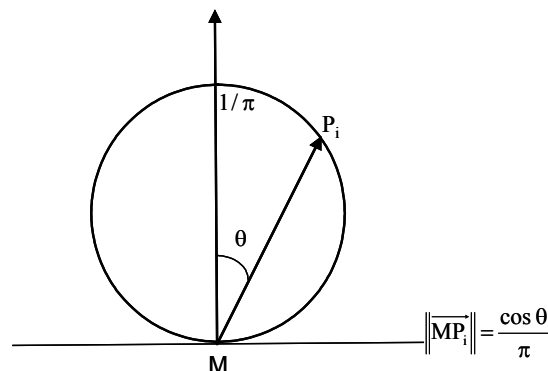


**Figure II.3 : Volume contenant les particules de "classe"  $\bar{V}$  traversant  $dS_e$  pendant  $dt$**

Remarquons que nous pouvons alors obtenir facilement la vitesse d'évaporation  $v_e$  :

$$v_e = \int m d\Phi = \frac{n m \bar{V}}{4\pi} \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \cos\theta \sin\theta d\theta d\varphi = \frac{n m \bar{V}}{4} \quad (16).$$

Nous pouvons représenter la fonction de répartition spatiale en traçant son indicatrice d'émission. Cette dernière est obtenue de la façon suivante : à partir d'une origine (M) on porte, dans une direction faisant un angle  $\theta$  avec la normale à la source, un vecteur  $\overline{MP_i}$  tel que :  $\|\overline{MP_i}\| = g(\theta)$ . La courbe II.4 obtenue en joignant l'extrémité de ces vecteurs (lieu géométrique des points  $P_i$ ) est l'indicatrice d'émission.



**Figure II.4 : Indicatrice d'émission de la loi de Knudsen pour une source d'évaporation supposée ponctuelle**

Elle met en évidence que l'émission d'une source d'évaporation de petite dimension ne se fait pas uniformément dans toutes les directions : elle est maximale dans la direction perpendiculaire à la surface.

### II.1.2.2. Cas des fortes vitesses d'évaporation

Lorsque la vitesse d'évaporation augmente, l'étude de la répartition en épaisseur des dépôts obtenus montre que tout se passe comme s'il y avait une pseudo-focalisation des atomes évaporés autour de la normale à la source d'évaporation. Autrement dit, tout se passe comme si la loi d'émission n'était plus en  $\cos \theta$  mais en  $\cos^n \theta$  avec  $n > 1$ . La fonction de distribution spatiale la plus couramment utilisée est alors la suivante :

$$g(\theta) = \frac{n+1}{2\pi} \cos^n \theta \quad (17) [6].$$

Par exemple, dans le cas de l'argent, F. S. Atallah [7] donne l'évolution de l'indice  $n$  en fonction de la vitesse d'évaporation (tableau II.1).

$v_e$ (mg.s <sup>-1</sup> )	1,7	5	9,5	16,7
$n$	1	1,4	1,7	2

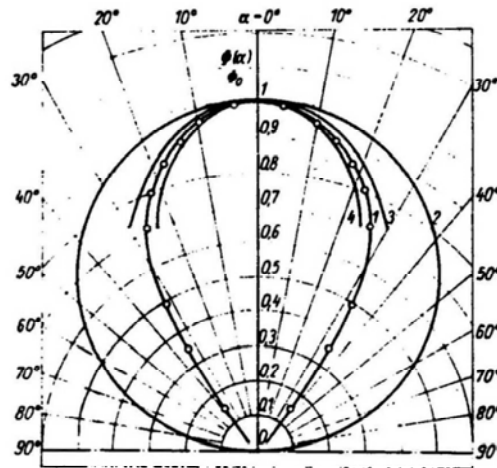
**Tableau II.1** : Evolution de l'indice  $n$  en fonction de la vitesse d'évaporation

Dans le cas de l'évaporation au canon à électrons, S. Schiller [4] a établi pour une vitesse d'évaporation  $v_e = 6,67 \text{ mg.s}^{-1}$  l'indicatrice d'émission suivante (figure II.5) :

Pour expliquer cet écart à la loi de Knudsen différentes hypothèses ont été émises. Parmi celles-ci nous pouvons citer :

- la déformation de la surface libre de la source [4, 8],
- la présence au voisinage de la surface libre d'une zone de pression élevée.

Grâce à la connaissance de la fonction de distribution spatiale et de la vitesse d'évaporation, nous allons pouvoir déterminer la vitesse de dépôt et donc l'épaisseur en un point P du substrat lors d'un dépôt réalisé sous vide.



**Figure II.5 : Fonction de distribution spatiale pour une vitesse d'évaporation**

**$v_e = 6,67 \text{ mg.s}^{-1}$  d'après S. Schiller [4]**

- 1. : courbe expérimentale
- 2. : courbe théorique en  $\cos \theta$
- 3. : courbe théorique en  $\cos^2 \theta$
- 4. : courbe théorique en  $\cos^3 \theta$

### II.1.3. Problème de l'échantillonnage résolu par une méthode de type Monte Carlo

Les méthodes de Monte Carlo sont la mise en œuvre de la branche des mathématiques expérimentales qui s'intéresse aux expériences sur les nombres aléatoires [9, 10]. Elles ont trouvé depuis les années 1950 une vaste utilisation dans de nombreux domaines scientifiques tels que la physique et les mathématiques mais aussi la chimie, la biologie et plus sporadiquement la médecine.

De manière générale, les problèmes traités par les méthodes de Monte Carlo sont de deux types, appelés probabiliste ou déterministe. Dans le cas du problème probabiliste, l'approche de Monte Carlo consiste à observer des nombres aléatoires choisis de telle façon qu'ils simulent directement les processus physiques du problème initial. L'étude des premiers relais téléphoniques constitue un exemple de problème probabiliste comme l'a écrit Thompson en 1957 [11]. L'idée cachée derrière l'approche de Monte Carlo des problèmes déterministes est d'approximer une solution pour une équation mathématique formulée en langage théorique difficilement soluble. Pratiquement, la méthode utilisée prend souvent en compte ces deux aspects car si le problème initial est souvent déterministe (dans notre cas les lois

d'évaporation), il est souvent plus facile de déterminer les conditions aux limites de manière probabiliste.

Bien que ces deux approches soient différentes, elles ont un point commun : la description de paramètres physiques grâce à des variables aléatoires. Nous reviendrons d'une part sur les notions de variables aléatoires et d'échantillonnage nécessaires à la compréhension de ce chapitre. Et d'autre part, nous montrerons comment les méthodes de Monte Carlo vont permettre de simuler les phénomènes physiques de l'évaporation par faisceau électronique.

### **II.1.3.1. Généralités sur les statistiques**

Le développement d'une simulation de Monte Carlo doit prendre en compte les caractéristiques du milieu gazeux. Nous devons donc distinguer les simulations où les particules doivent être suivies simultanément (essais dépendants) de celles où chaque particule peut être suivie indépendamment (essais indépendants).

#### **II.1.3.1.1 Essais dépendants [1, 2, 9, 10]**

Cette approche intervient lorsque nous ne pouvons pas dissocier les particules, c'est à dire que la trajectoire d'une particule dépend de la trajectoire des autres.

Différentes approches ont été développées de façon à prendre en compte les interactions entre les différentes particules. Nous ne mentionnerons que la méthode de base utilisée pour l'étude des gaz dilués la "Direct Simulation Monte Carlo Method" développée par Bird [2].

L'idée de base de cette méthode est de suivre simultanément l'évolution temporelle des trajectoires de toutes les particules par pas de temps discrets d'amplitude  $\Delta t$ .

Cette approche permet donc de dissocier le mouvement et les collisions entre particules sur l'intervalle de temps  $\Delta t$ .

Dans une première approche du problème, nous voulons simuler des dépôts sous vide. Les particules que nous évaporons pourront donc être suivies indépendamment les unes des autres. Bien que nous puissions utiliser la méthode décrite par Bird [2], il paraît plus judicieux de faire alors appel à la méthode de l'essai statistique dont la programmation est plus aisée.

#### **II.1.3.1.2 Essais indépendants [2, 9, 10, 12]**

Ce type de simulation consiste à suivre chaque particule individuellement et indépendamment des autres essais. Nous obtenons les propriétés des particules en moyennant sur l'ensemble des particules simulées.

Elle s'applique bien à notre étude puisque nous voulons simuler le transport de particules dans une enceinte sous vide parfait puis dans un gaz dilué. Pour chaque particule, la simulation consiste à calculer :

- les coordonnées du point d'émission sur la source,
- la direction d'émission,
- les coordonnées du point d'impact sur le substrat.

En résumé, quelle que soit la nature de la trajectoire de la particule simulée, elle est calculée indépendamment des trajectoires des autres particules.

Le programme calcule ensuite l'épaisseur déposée sur le substrat ainsi que la composition du dépôt dans le cas de co-évaporation de matériaux à partir de plusieurs sources.

### II.1.3.2. Fonction de distribution

Un événement aléatoire  $E$  est un événement qui a une chance de se produire et une probabilité  $p(E)$  est une mesure numérique de cette chance. Une probabilité est un nombre compris entre 0 et 1, bornes incluses. Remarquons qu'un événement de probabilité nulle n'est pas nécessairement impossible, et qu'un événement de probabilité 1 n'implique pas l'évènement certain car la notion de probabilité dépend d'un choix arbitraire d'évènements.

On a :

$$0 \leq p(E) \leq 1 \text{ avec } \sum_{\text{ensemble d'évènements}} p(E) = 1$$

Si tous les évènements  $E$  sont équiprobables parmi un ensemble de  $r$  évènements possibles, alors :  $p(E) = \frac{1}{r}$ .

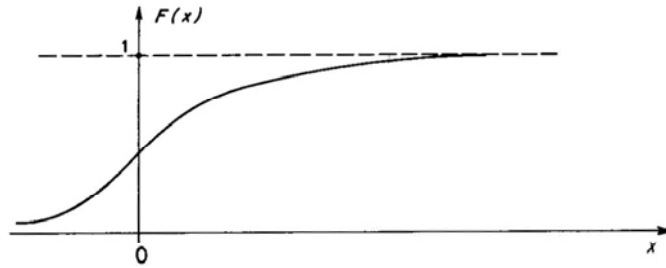
On parle alors de loi uniforme sur l'ensemble  $r$ . Malheureusement, dans de nombreux cas les lois de la physique sont régies par des lois non uniformes. Il faut alors faire appel à la notion de fonction de distribution d'une variable qui permet de caractériser une répartition de probabilité.

#### II.1.3.2.1 Notion de fonction de distribution [13]

Pour comprendre ce qu'est une fonction de distribution, il faut d'abord parler de notion de *fonction de répartition cumulative*  $F(x)$ , l'adjectif cumulatif étant souvent omis. Par définition, la fonction de répartition d'une variable aléatoire  $X$  est une application de  $\mathbb{R}$  dans  $[0, 1]$  telle que :  $F(x) = p(X \leq x)$  avec  $F(-\infty) = 0$ ,  $F(+\infty) = 1$  et  $F(x)$  est une fonction non décroissante de  $x$ .



A titre d'exemple, la fonction de répartition correspondant à une variable continue peut prendre la forme suivante (figure II.6) :



**Figure II.6 : Fonction de répartition d'une variable continue [2]**

La fonction de répartition permet de calculer la probabilité de tout intervalle  $[a, b]$  de  $\mathbb{R}$  :

$$p(a \leq X \leq b) = F(b) - F(a).$$

Connaissant ces définitions, nous pouvons maintenant introduire la notion de fonction de distribution, encore appelée densité de probabilité. Si la fonction de répartition  $F(x)$  est dérivable et admet  $f(x)$  pour dérivée, alors  $f(x)$  est la densité de probabilité de la variable  $X$ . Cette densité de probabilité de  $X$  est appelée la fonction de distribution de  $X$ . Si elle existe, nous pouvons écrire :

$$\int_a^b f(x) dx = F(b) - F(a) = p(a \leq X \leq b) \quad (18),$$

$$f(x) dx = p(x \leq X \leq x + dx) \quad (19),$$

$$\int_{\mathbb{R}} f(x) dx = 1 \quad (20).$$

La valeur "numérique" de la variable  $X$  n'est pas connue à l'avance mais la probabilité qu'elle soit comprise entre  $x$  et  $x + dx$  est égale à  $f(x) dx$ . La démarche consiste à "choisir" une valeur de la variable  $X$  parmi un ensemble de valeurs obéissant à une fonction de distribution  $f(x)$ .

### II.1.3.2.2 Génération d'une fonction de distribution

Le plus souvent en physique, nous avons accès à des lois de probabilité (loi de Poisson, de Laplace-Gauss...) ou à des fonctions de distribution. Dans notre étude, nous devons être capables de générer de telles fonctions de distribution à partir de nombres pseudo-aléatoires uniformément répartis entre 0 et 1.

---

 II.1.3.2.2.1 Méthode "inverse-cumulative" [12]

Si la fonction de distribution  $f(x)$  est de forme simple, la fonction de répartition  $F(x)$  est alors facilement calculable.

**A.** Nous pouvons considérer à titre d'exemple une fonction de distribution rectangulaire de la variable physique  $x$  sur l'intervalle  $[a, b]$ . Elle correspond à un événement équiprobable sur l'intervalle  $[a, b]$  et nul en dehors.

$$f(x) = \frac{1}{b-a} \quad (21).$$

La fonction de répartition est alors :  $F(x) = \int_a^x \frac{1}{b-a} dx = \frac{x-a}{b-a}$  (22).

Elle peut être directement comparée à un nombre aléatoire uniformément réparti entre 0 et 1. Nous noterons ce nombre  $R_a$ . Cette notation restera vraie dans tout le reste de cette étude.

$$R_a = \int_a^x f(x) dx = F(x) \quad (23).$$

Nous pouvons alors obtenir la variable physique  $x$  à partir de la relation de la fonction de répartition :

$$x = a + R_a (b-a) \quad (24).$$

Nous pouvons donc remonter à une variable physique  $x$  comprise dans un intervalle  $[a, b]$  grâce à une distribution pseudo-aléatoire uniformément répartie entre 0 et 1.

**B.** Considérons maintenant une variable  $r$  distribuée entre  $a$  et  $b$  telle que la densité de probabilité  $f(r)$  de  $r$  est proportionnelle à  $r$ . Cette distribution est rencontrée quand on veut déterminer un rayon aléatoire dans un modèle à symétrie cylindrique. Elle s'exprime facilement :

$$f(r) = \frac{2r}{b^2 - a^2} \quad (25).$$

Et nous obtenons pour  $F_r$  :

$$F(r) = \frac{r^2 - a^2}{b^2 - a^2} \quad (26).$$

Le rayon aléatoire est alors déterminé à partir du nombre aléatoire  $R_a$  par la relation suivante :

$$r = (a^2 + (b^2 - a^2) R_a)^{1/2} \quad (27).$$

Cependant certaines fonctions de distribution que nous allons être amenés à utiliser seront plus complexes, par exemple la fonction de distribution des vitesses initiales des particules évaporées. Cette fonction de distribution des vitesses a été donnée au paragraphe II.1.1.2 par l'équation (3). Elle est de la forme :

$$f_0(\mathbf{V}) = \frac{\beta^3}{\pi^{3/2}} \exp(-\beta^2 V^2).$$

Dans ce cas, nous devons utiliser la méthode "acceptation-réjection".

#### II.1.3.2.2.2 Méthode "acceptation-réjection" [2, 12]

La méthode "inverse-cumulative" ne peut être utilisée que s'il est possible de remplacer la fonction cumulative, comme dans le cas précédent, pour obtenir une fonction explicite de la variable physique  $x$ . Considérons par exemple la fonction de distribution  $f(V_x)$

pour la composante  $V_x$  de la vitesse thermique  $\vec{V} \begin{matrix} V_x \\ V_y \\ V_z \end{matrix}$  dans un gaz en équilibre. Les trois

composantes ( $V_x$ ,  $V_y$  et  $V_z$ ) de la vitesse thermique étant indépendantes, nous pouvons écrire :

$$f_0(\mathbf{V}) = f(V_x) f(V_y) f(V_z).$$

Il vient :

$$f(V_x) = \frac{\beta}{\pi^{1/2}} \exp(-\beta^2 V_x^2).$$

La fonction de répartition est alors :

$$F(V_x) = \left( \frac{\beta}{\pi^{1/2}} \right) \int_{-\infty}^{V_x} \exp(-\beta^2 V_x^2) dV_x = \frac{1}{2} [1 + \operatorname{erf}(\beta V_x)] \quad (28).$$

Cette expression ne peut pas être inversée pour donner  $V_x$  en fonction d'un nombre pseudo-aléatoire. L'alternative générale est d'appliquer la méthode "acceptation-réjection". Afin d'utiliser directement un nombre pseudo-aléatoire uniformément réparti entre 0 et 1, la fonction de distribution est normalisée en la divisant par sa valeur maximale, obtenue pour

$V_x = 0$ ,  $f_{\max} = \frac{\beta}{\pi^{1/2}}$ . Nous obtenons ainsi une nouvelle fonction de distribution telle que :

$$f^1(V_x) = \frac{f(V_x)}{f_{\max}}.$$

ce qui conduit à :

$$f^1(V_x) = \exp(-\beta^2 V_x^2) \quad (29).$$

---

Une valeur de  $V_x$  est choisie aléatoirement sur la base que  $V_x$  est uniformément distribuée entre ses limites comme pour l'équation (24). Les paramètres  $a$  et  $b$  sont choisis arbitrairement comme valeurs de coupure finies au lieu des vraies limites d'intégration qui vont de  $-\infty$  à  $+\infty$  ( $F_\infty$ ). Dans notre cas, Bird [2] conseille d'utiliser comme valeurs de coupure  $a = -3/\beta$  et  $b = 3/\beta$ , ce qui conduit à une fraction des valeurs se trouvant en dehors de l'intégrale égale à 0,000022.

Alors, nous tirons un **premier** nombre aléatoire  $R_a$ , ce qui nous permet de calculer :

$$V_x = (-3 + 6 R_a) / \beta \quad (30),$$

alors :

$$f^1(V_x) = \exp(-(-3 + 6 R_a)^2) \quad (31).$$

Puis nous tirons un **deuxième** nombre aléatoire  $R_a'$ , alors :

- si  $f^1(V_x) \geq R_a'$  alors  $V_x$  est acceptée
- si  $f^1(V_x) < R_a'$  la valeur de  $V_x$  est rejetée.

En cas de rejet, le procédé est répété jusqu'à ce qu'une valeur de  $V_x$  soit acceptée.

Bien que cette méthode implique un nombre important de tirages de nombres aléatoires, elle peut être employée par presque toutes les fonctions de distribution et est aisément incorporable aux programmes machine.

## II.2. Détermination du flux d'évaporation

Quel que soit le modèle développé, la donnée de base est la vitesse d'évaporation  $v_e$ . Pour une espèce donnée, cette vitesse sera une fonction dépendante de trois paramètres :

- une densité de particules  $n$ ,
- une masse  $m$ ,
- une vitesse  $v$

telle que :  $v_e \sim n m v$ .

Par exemple, dans le modèle de Knudsen, nous avons montré que (16) :

$$v_e = \frac{n m \bar{V}}{4}.$$

Dans le cas d'une évaporation thermique  $n$  et  $\bar{V}$  sont fonction d'une donnée unique : la température de surface. Nous allons voir, ayant fixé la température c'est-à-dire pour une puissance du canon à électrons donnée, comment nous obtenons  $n$  à partir d'une approximation thermodynamique ( $T$  étant fixée,  $\bar{V}$  est connue).

Pour déterminer la densité  $n_i$  des atomes métalliques (aluminium, cuivre et titane) au voisinage de la surface nous avons choisi une approche thermodynamique valable dans le cas de notre expérience : nous supposons que l'équilibre thermique est réalisé à chaque instant. La température de surface des sources d'évaporation en fonction de la puissance incidente du canon à électrons a été déterminée expérimentalement. Ces résultats, obtenus par pyrométrie, montrent que les températures de l'aluminium et du cuivre sont comprises entre 1500 K et 1800 K et celle du titane entre 2000 K et 2400 K.

Après avoir fait un rappel sur les grandeurs thermodynamiques et la méthode de détermination de la composition des espèces gazeuses au voisinage de la surface d'évaporation, nous présenterons la mise en place de la banque de données nécessaire aux calculs et les résultats sur les densités d'espèces en fonction de la température.

### II.2.1. Rappels thermodynamiques

Les grandeurs thermodynamiques de base sont l'énergie interne  $U$  et l'entropie  $S$  exprimées en fonction des variables  $p$  (pression),  $\mathcal{V}$  (volume) et  $T$  (température). Cependant, d'autres grandeurs peuvent être introduites telles que l'enthalpie,

$$H = U + p \mathcal{V} \quad (32)$$

ou l'enthalpie libre,

$$G = H - T S \quad (33).$$

Pour des systèmes chimiques fermés constitués de  $v$  espèces chimiques dont nous voulons déterminer la composition (c'est-à-dire obtenir le nombre de moles de chaque espèce  $\tilde{n}_i$ ,  $i = 1, \dots, v$ ), la méthode la plus utilisée pour les transformations isotherme et isobare ( $T$  et  $p$  sont constantes) est la minimisation de l'enthalpie libre ou méthode de White [14].

Avant d'expliquer la méthode utilisée, rappelons que, dans l'hypothèse d'une solution idéale, l'enthalpie libre d'un système polyphasique fermé et isolé est égale à la somme des enthalpies libres propres à chaque phase du mélange :

$$G = G^g + G^L + \sum_{i=1}^{N_s} G_i^s,$$

où  $G^g$  est l'enthalpie libre pour la phase gazeuse,  $G^L$  pour la phase liquide,  $G_i^s$  pour la  $i^{\text{ème}}$  phase solide et  $N_s$  est le nombre de phases solides.

Dans notre cas, nous étudions un système composé uniquement d'une phase liquide et d'une phase gazeuse. Nous pouvons donc écrire l'enthalpie libre du système étudié comme une fonction de différents paramètres telles que :

$$\tilde{n}G = f(p, T, \tilde{n}_1, \dots, \tilde{n}_i, \dots, \tilde{n}_v) = \tilde{n} \left( \sum_{i=1}^{N_g} G_i(T, p) n_i^g + \sum_{i=1}^{N_L} G_i(T) n_i^L \right) \quad (34)$$

où  $N_g, N_L$  représentent le nombre d'espèces respectivement à l'état gazeux et à l'état liquide,

$n_i^g, n_i^L$  la densité de particules de l'espèces  $i$  respectivement à l'état gazeux et à l'état liquide (le  $\tilde{n}$  précédant  $G$  rappelle que l'enthalpie libre est une grandeur extensive).

### II.2.1.1. Principe du calcul : méthode de White [14]

La méthode de White est basée sur la recherche du minimum de l'enthalpie libre d'un mélange gazeux. Dans notre cas, le raisonnement est mené à l'équilibre thermodynamique.

Soit l'ensemble  $A = (n_i, i = 1, \dots, v)$  des  $v$  espèces par unité de volume du modèle chimique retenu.

Nous cherchons à déterminer les valeurs positives de  $A$  qui minimisent  $G$  ; ce sont celles obtenues à l'équilibre thermodynamique pour une température et à une pression fixée.

L'expression de l'enthalpie libre est donnée par l'équation (34) dans le cas d'un mélange idéal.

De plus la dérivée de cette expression doit être nulle à l'équilibre, or pour les transformations considérées ( $T$  et  $p$  constantes) nous avons :  $d(\tilde{n}G) = \sum_i \mu_i dn_i$

où  $\mu_i$  est le potentiel chimique de l'espèce considérée.

Pour résoudre le problème il est nécessaire de connaître les potentiels chimiques de chaque espèce (aussi bien dans la phase liquide que dans la phase gazeuse). Nous obtenons dans le cas idéal :

- pour un liquide idéal (Smith [15]) et quelle que soit la pression de fonctionnement du système chimique (un liquide idéal étant incompressible par hypothèse) nous pouvons écrire, pour une espèce  $i$  et pour une mole, le potentiel chimique sous la forme suivante :

$$\mu_i(T) \equiv G_i^{0L}(T) - \mathfrak{R} T \ln(x_i^L) \quad (36)$$

où  $x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$  est la fraction molaire de l'espèce  $i$ ,  $G_i^{0L}(T)$  est l'enthalpie libre de l'espèce  $i$

lorsque le mélange est considéré comme pur dans des conditions standard (état standard : pression  $p_s^0 = 10^5$  Pa et température  $T_s^0 = 298,15$  K),  $T$  est la température de fonctionnement et  $\mathfrak{R}$  est la constante des gaz parfait, (le L rappel uniquement que nous parlons d'une phase liquide),

- pour un gaz parfait :

$$\mu_i(T,p) \equiv G_i^{0g}(T,p) + \mathfrak{R} T \ln(p x_i^g) \quad (37)$$

où  $p$  est la pression de fonctionnement, (le g rappel uniquement que nous parlons d'une phase gazeuse).

Nous allons maintenant déterminer ces grandeurs dans le cas des liquides et des gaz considérés comme parfait.

### II.2.1.2. . Cas des liquides

Pour les liquides nous utilisons des données tabulées (JANAF [16]) pour une mole de l'espèce considérée et pour l'état de référence.

Notre phase liquide étant constituée d'une seule espèce métallique,  $x_i^L = 1$ , la relation (36) se réduit à :

$$\mu_i(T) \equiv G_i^{0L} = H_i^{0L} - T S_i^{0L} \quad (38).$$

De plus, dans le cas des liquides, la valeur de la chaleur spécifique à pression constante  $C_p$  est indépendante de la température (pour  $T > T_f$  qui est la température de fusion), ce qui permet d'écrire l'enthalpie et l'entropie sous la forme suivante (39) [15]:

$$H_i^{0L} = \int_{T_f}^T C_{p,i} dT + H_i^{0L}(T_f) - H_i^{0L}(T_s^0) + \Delta H_{i,f}(T_s^0) = C_{p,i}(T - T_f) + H_i^{0L}(T_f) - H_i^{0L}(T_s^0) + \Delta H_{i,f}^L(T_s^0),$$

$$S_i^{0L}(T, p_s^0) = \int_{T_f}^T \frac{C_{p,i}}{T} dT + S_i^{0L}(T_f, p_s^0) = C_{p,i} \ln\left(\frac{T}{T_f}\right) + S_i^{0L}(T_f, p_s^0) \quad (40)$$

où  $\Delta H_{i,f}^L(T_s^0)$  est l'enthalpie de formation de l'espèce considérée à la température standard.

Dans le tableau II.2, les valeurs des grandeurs nécessaires au calcul des potentiels chimiques  $\mu_i$  sont répertoriées.

Espèces	$T_f$	$C_p$	$H_{T_f} - H_{298}$	$\Delta H_f$	$S_i^{0L}(T_f, p_s^0)$
	(K)	(J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	(kJ.mol <sup>-1</sup> )	(kJ.mol <sup>-1</sup> )	(J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
Ti	1939	47,237	55,887	13,652	97,481
Cu	1358	32,844	30,941	11,857	83,974
Al	933,45	31,751	51,79	10,563	71,213

**Tableau II.2 :** Valeurs des grandeurs thermodynamiques utilisées afin de déterminer le potentiel chimique dans la phase liquide [16].

A l'aide des équations (39) et (40) et des données du tableau II.2, il nous est possible de déterminer les potentiels chimiques des métaux (aluminium, cuivre et titane) pour la phase liquide. Nous allons maintenant déterminer les potentiels chimiques de chaque élément constituant la phase gazeuse.

### II.2.1.3. Cas des gaz

Comme dans le cas précédent, nous devons déterminer l'enthalpie libre  $G_i^{0g}$  de l'équation (37) et pour un gaz parfait [15], nous avons :

$$G_i^{0g}(T, p) = H_i^{0g}(T, p_s^0) - T S_i^g(T, p) \quad (41).$$

Rappelons que

$$dS_i^g = C_{p,i} \frac{dT}{T} - \mathfrak{R} \frac{dp}{p} \quad (42).$$

Ce qui conduit en intégrant sur la pression à :

$$S_i^g(T, p) = S_i^{0g}(T, p_s^0) - \mathfrak{R} \ln\left(\frac{p}{p_s^0}\right) \quad (43).$$



Comme pour les liquides les grandeurs  $H_i^{0g}$  et  $S_i^{0g}$  peuvent être obtenues à partir de tables mais le programme de minimisation utilisé nous a permis de déterminer ces grandeurs à l'aide des fonctions de partition données par Hirschfelder (p116 [17]) :

$$H_i^{0g} = \mathfrak{R} T^2 \frac{\partial \ln(Z_{int}^i)}{\partial T} + \frac{5}{2} \mathfrak{R} T + \Delta H_{i,f}^g(T_S^0) - (H_i^{0g}(298) - H_i^{0g}(0)) \quad (44),$$

$$S_i^{0g}(T, p_S^0) = \mathfrak{R} \left[ \ln \left( \frac{kT}{p_S^0} \left( \frac{2\pi m_i k T}{h^2} \right)^{3/2} \right) + \ln(Z_{int}^i) + T \frac{\partial \ln(Z_{int}^i)}{\partial T} + \frac{5}{2} \right] \quad (45),$$

$$C_{p,i} = \mathfrak{R} \left[ 2T \frac{\partial \ln(Z_{int}^i)}{\partial T} + T^2 \frac{\partial^2 \ln(Z_{int}^i)}{\partial T^2} + \frac{5}{2} \right] \quad (46)$$

où  $Z_{int}^i$  est la fonction de partition interne.

Elle se réduit pour une espèce atomique (Hirschfelder [17]) à :

$$Z_{int} = \sum_{\ell} g_{\ell} \exp\left(-\frac{e_{\ell}}{kT}\right) \quad (47)$$

où  $g_{\ell}$  et  $e_{\ell}$  sont, respectivement, le poids statistique et l'énergie (cette grandeur est le plus souvent exprimée en  $\text{cm}^{-1}$ ) du  $\ell$  <sup>ème</sup> niveau quantique.

Nous avons répertorié dans le tableau II.3 (données JANAF [16]) l'ensemble des données permettant de calculer la fonction de partition interne des différentes espèces pour lesquelles nous devons calculer le potentiel chimique. Les données répertoriées dans ce tableau sont exprimées en  $\text{cm}^{-1}$ , unité dans laquelle elles ont été collationnées. Afin de faciliter la conversion de ces données, nous écrivons l'équivalence de l'électron-Volt (1 eV) en Kelvin (K) et en  $\text{cm}^{-1}$  :

$$T(1 \text{ eV}) = \frac{1,602 \cdot 10^{-19}}{k} = 11604,5 \text{ K} \quad \text{et} \quad \frac{1}{\lambda}(1 \text{ eV}) = \frac{1,602 \cdot 10^{-19}}{hc_1} = 8065,47 \text{ cm}^{-1}$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde en cm pour 1 eV,  $h$  est la constante de Planck et  $c_1$  la vitesse de la lumière exprimée en  $\text{cm s}^{-1}$ .

Etats	Poids	Energie (cm <sup>-1</sup> )	Espèces
<sup>2</sup> P[1/2]	2	0,00	Al
<sup>2</sup> P[3/2]	4	112,40	
<sup>2</sup> S[1/2]	2	25347,90	
<sup>2</sup> S[1/2]	2	0,00	Cu
<sup>2</sup> P[1/2, 3/2]	6	11202,60	
<sup>3</sup> F[2]	5	0,00	<sup>2</sup> Ti
<sup>3</sup> F[3]	7	170,13	
<sup>3</sup> F[4]	9	386,87	
<sup>5</sup> F[1-5]	35	6721,40	
<sup>1</sup> D[2]	5	7255,40	
<sup>3</sup> P[0-2]	9	8547,30	
<sup>1</sup> G, <sup>3</sup> F	30	11806,50	
<sup>1</sup> S[0]	1	0,00	
<sup>1</sup> S[0]	1	0,00	Cu <sup>+</sup>
<sup>3</sup> D[3]	7	21928,60	
<sup>3</sup> D[2]	5	22847,03	
<sup>3</sup> D[1]	3	23998,31	
4s <sup>4</sup> F[3/2]	4	0,00	Ti <sup>+</sup>
4s <sup>4</sup> F[5/2]	6	93,94	
4s <sup>4</sup> F[7/2]	8	225,47	
4s <sup>4</sup> F[9/2]	10	393,22	
3d <sup>3</sup> <sup>4</sup> F[3/2]	4	907,96	
3d <sup>3</sup> <sup>4</sup> F[5/2]	6	983,80	
3d <sup>3</sup> <sup>4</sup> F[7/2]	8	1087,21	
3d <sup>3</sup> <sup>4</sup> F[9/2]	10	1215,58	
X	2	0,00	e

**Tableau II.3 :** Poids statistiques et énergies des différents états des espèces aluminium, cuivre et titane [16].

Dans le tableau II.4 [18], nous introduisons les données nécessaires au calcul de l'enthalpie et de l'entropie à la pression standard  $H_i^{0g}$  et  $S_i^{0g}$ .

Espèces	$\Delta H_f(298)$	$H(298) - H(0)$
	(kJ.mol <sup>-1</sup> )	(kJ.mol <sup>-1</sup> )
Al	329,700	6,919
Al+	912,713	6,197
Cu	337,600	6,197
Cu+	1089,277	6,197
Ti	473,630	7,539
Ti+	1138,252	7,899
e	0,000	6,197

**Tableau II.4 :** Valeurs des grandeurs thermodynamiques utilisées pour le calcul de l'enthalpie et de l'entropie à la pression standard  $p_s^0$ .

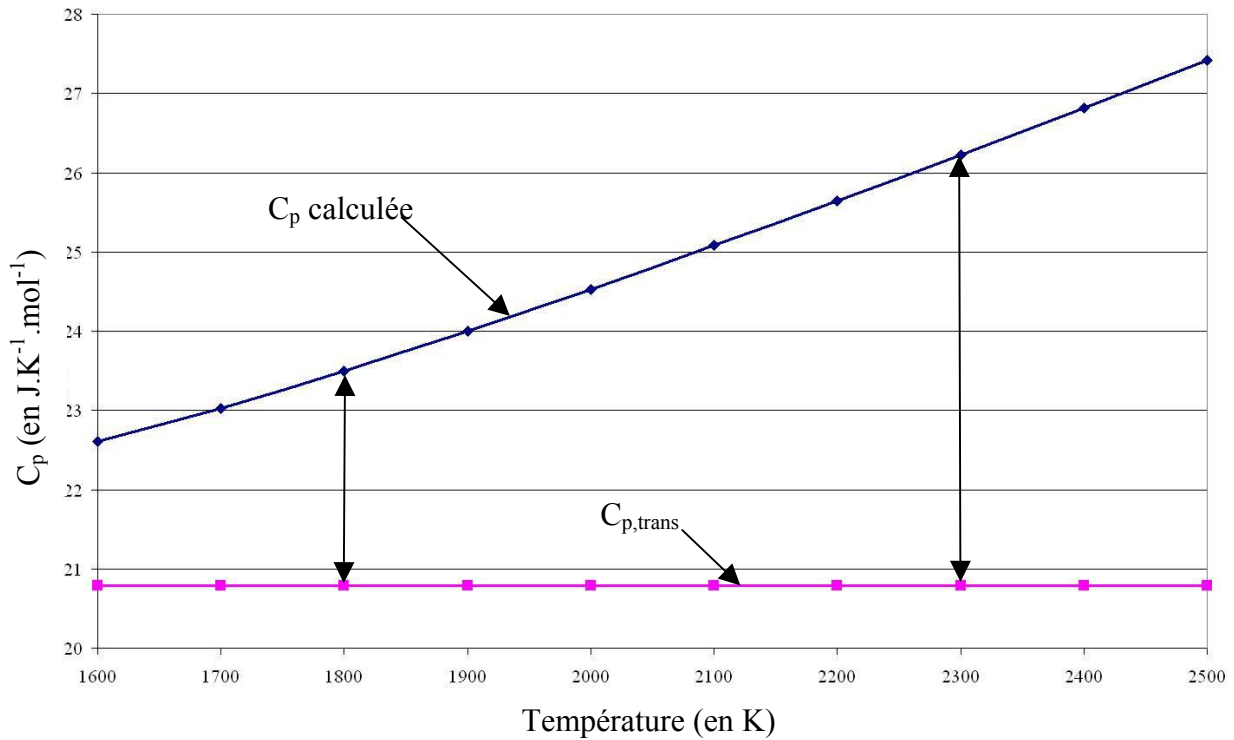
A l'aide du programme de minimisation, nous avons aussi la valeur de la chaleur spécifique à pression constante (équation (46)). En comparant ce calcul à la valeur de la chaleur spécifique à pression constante pour la translation uniquement :  $C_{p,trans} = \frac{5}{2} \mathfrak{R}$ , nous pourrions évaluer l'influence de la prise en compte des états excités dans nos calculs de densité de particules et donc sur le modèle que nous voulons mettre en place.

Nous présentons ici uniquement les résultats obtenus pour le titane. En effet, les calculs ont montré que la prise en compte des états excités pour l'aluminium et pour le cuivre avait peu d'influence sur le calcul des densités de particules :

$$C_p \equiv C_{p,trans}.$$

Cela peut s'expliquer du fait que l'énergie des premiers états excités de ces métaux sont plus élevée (voir tableau II.3) et que les températures d'évaporation sont plus faibles (entre 1600 K et 1800 K) que pour le titane.

Nous avons représenté sur la figure II.7 la chaleur spécifique à pression constante calculée à partir de l'équation (46) et la chaleur spécifique à pression constante de translation dans le cas du titane.



**Figure II.7 : Evolution de  $C_p$  en fonction de la température pour le titane**

Nous constatons que  $C_p$  augmente rapidement avec la température (elle passe d'environ 23,5 à 26,2  $J.K^{-1}.mol^{-1}$  entre 1800 K et 2300 K). De plus, dès 1800 K, si nous ne prenons en compte que  $C_{p,trans}$  nous ferions une erreur relative de 6,8%, erreur qui serait d'environ 16,4% à 2300 K. Ces résultats nous montrent que le modèle que nous voulons mettre en place doit tenir compte des états excités dans le cas du titane.

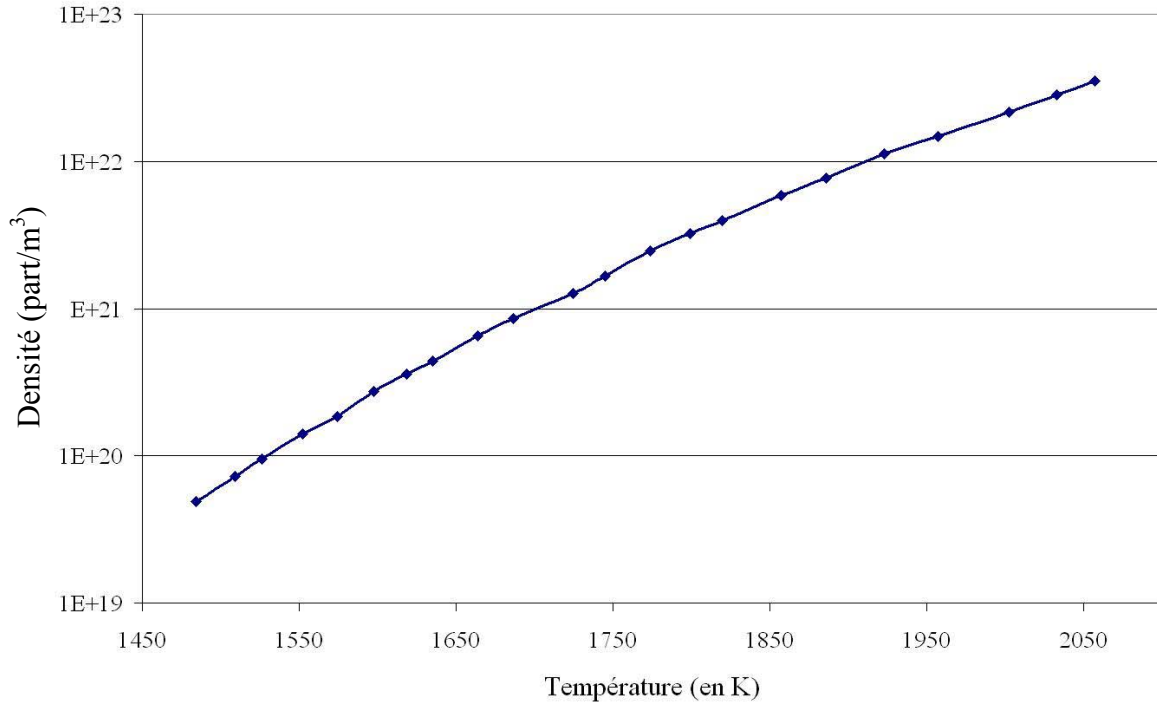
### II.2.2. Détermination des densités des atomes métalliques à la surface

Les données explicitées dans les paragraphes précédents ont été introduites dans un programme de minimisation de l'enthalpie libre développé par M.F. ELCHINGER (S.P.C.T.S.).

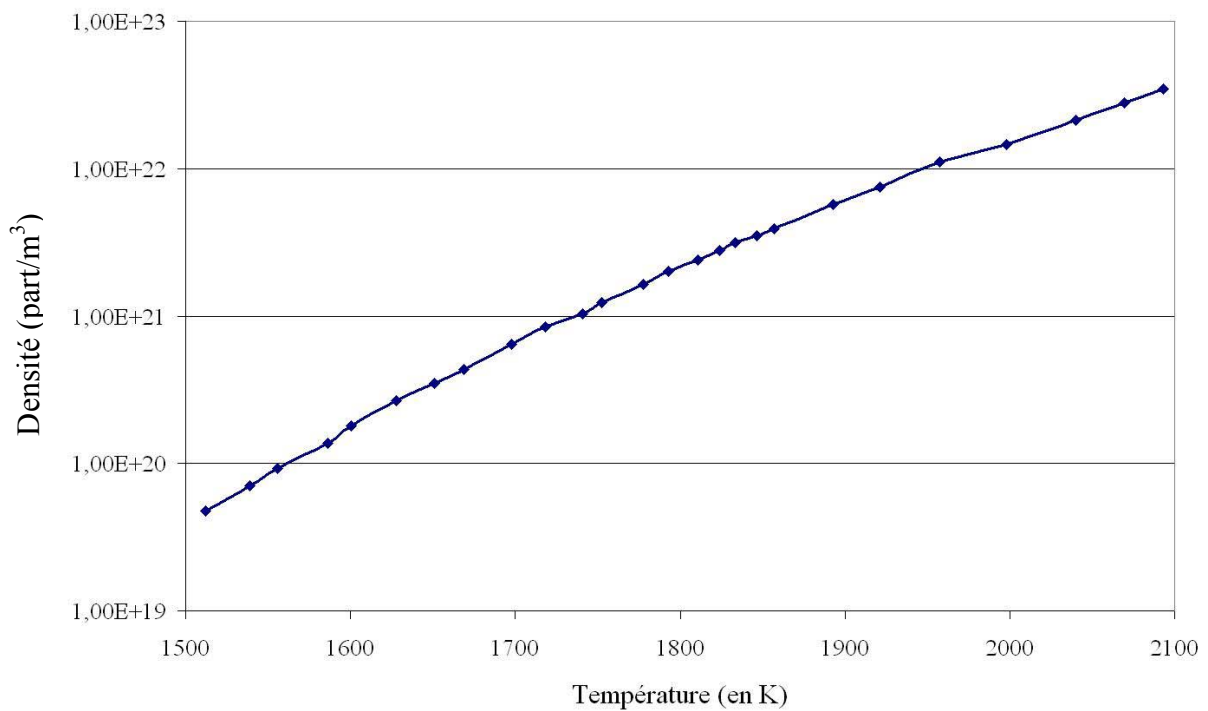
Nous fixons la pression de fonctionnement et nous déterminons par minimisation de l'enthalpie libre la température pour laquelle le changement de phase liquide-gaz a lieu. Rappelons que compte tenu du fait que, pour chaque calcul, nous ne prenons en compte qu'un seul élément (l'aluminium, le cuivre ou le titane), la règle de la variance impose la présence d'une seule phase (Smith [15] :  $F = 2 - \pi + N$  où  $F$  est le degré de liberté de la réaction,  $\pi$  est le nombre de phases et  $N$  le nombre d'espèces chimiques). Dans un premier temps, nous avons fixé la pression de fonctionnement  $p = p_s^0$  et vérifié que la température d'évaporation obtenue

est bien celle donnée par les tables. Nous avons obtenu  $T_e = 3559,8$  K alors que la valeur exacte est 3560 K pour le titane.

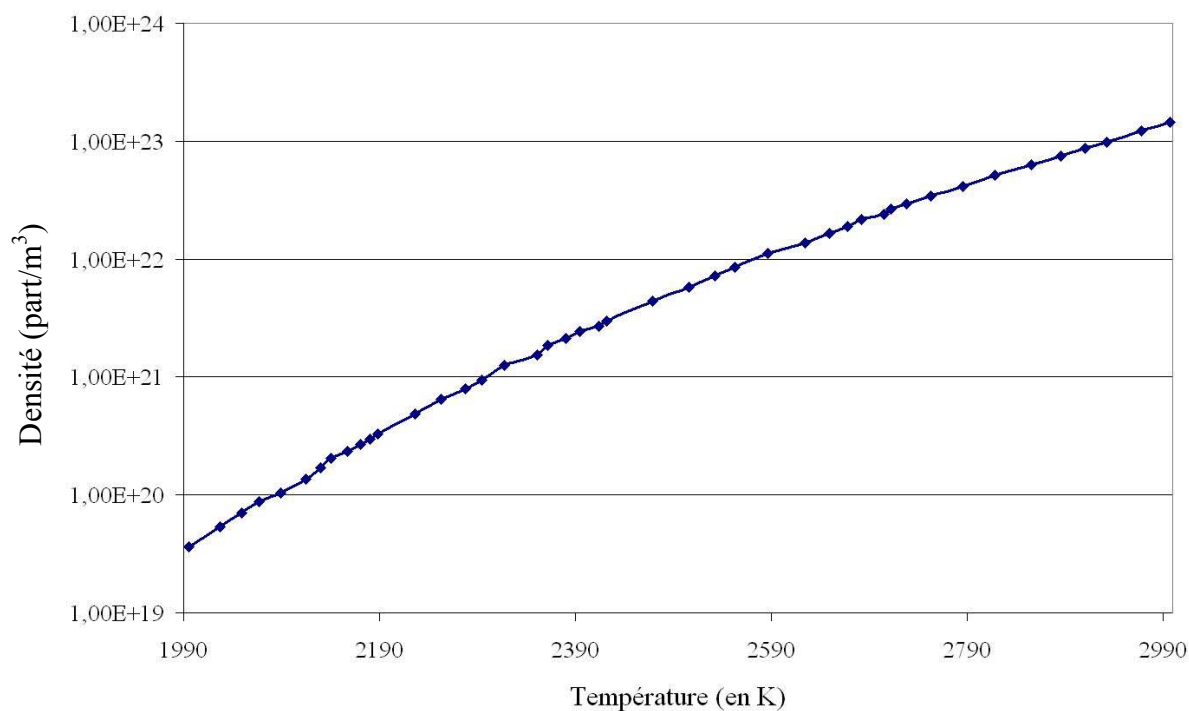
Sur les figures II.8 à II.10, nous avons reporté les densités en phase gazeuse au voisinage immédiat de la surface des différentes espèces métalliques en fonction de la température (figure II.8 pour l'aluminium, figure II.9 pour le cuivre et figure II.10 pour le titane).



**Figure II.8 : densité de l'aluminium en fonction de la température**



**Figure II.9 : densité du cuivre en fonction de la température**



**Figure II.10 : densité du titane en fonction de la température**

Pour les deux premières courbes (aluminium et cuivre), les températures mesurées expérimentalement sont comprises entre 1500 K et 1800 K, c'est pourquoi nous avons choisi de calculer la densité de particules entre 1500 et 2100 K. Nous obtenons alors une densité de particules comprise entre  $4,9 \cdot 10^{19}$  et  $3,5 \cdot 10^{22}$  part/m<sup>3</sup> pour l'aluminium et sensiblement pareil pour le cuivre.

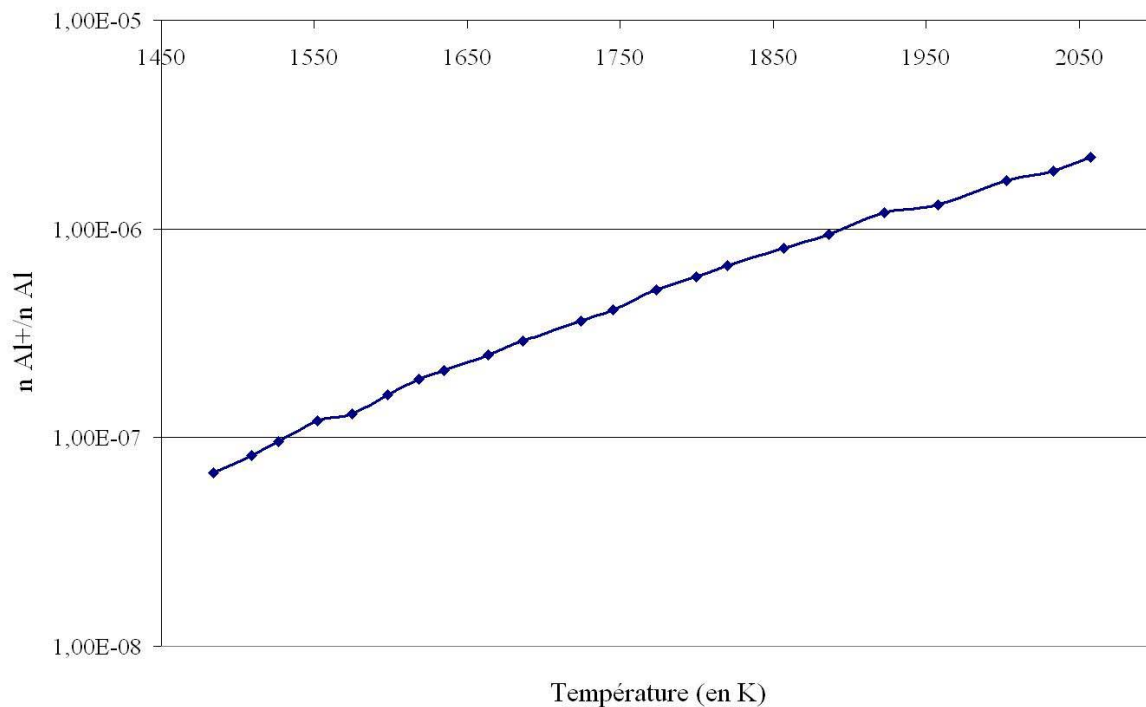
Pour le titane, nous avons poussé nos calculs jusqu'à 3000 K pour deux raisons :

- la température maximale que nous mesurons est alors de 2400K,
- nous souhaitons comparer nos résultats avec ceux de Balakrishan [19] (la valeur de sa température maximale est proche de 2700 K).

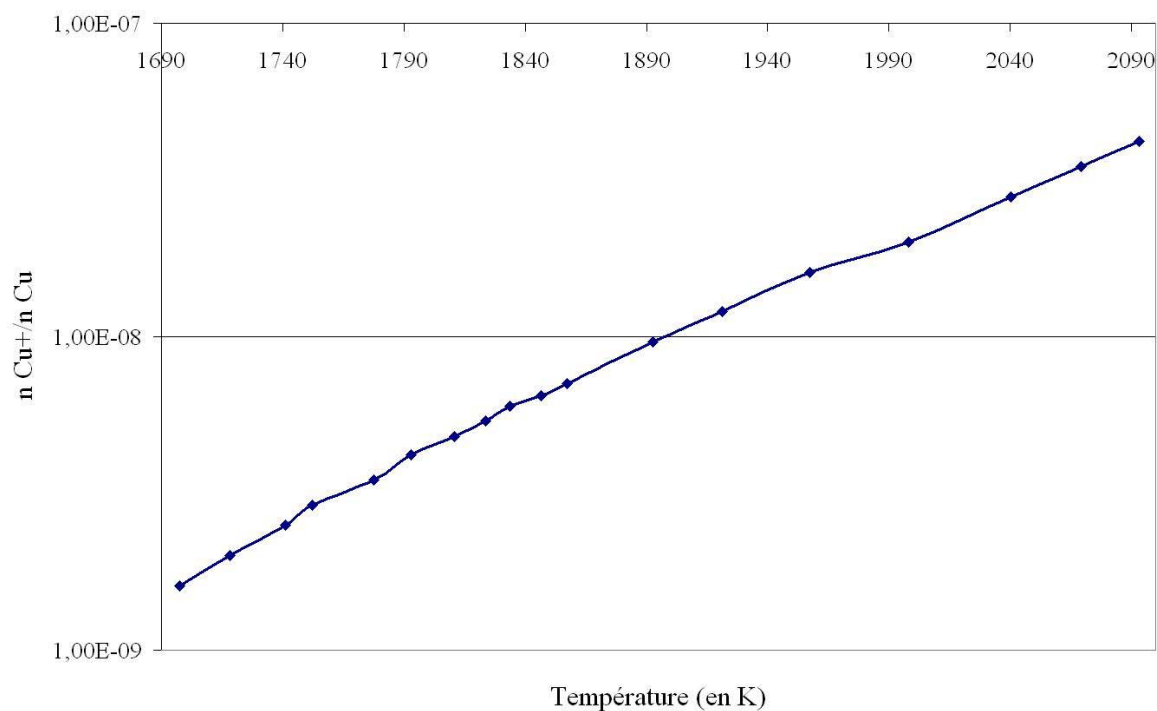
La densité de particules mesurée est comprise entre  $3,6 \cdot 10^{19}$  et  $1,45 \cdot 10^{23}$  part/m<sup>3</sup>.

Le libre parcours moyen pour de telles densités de particules est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Le modèle que nous voulons mettre en place doit prendre en compte l'existence de cette zone de pression existant juste au dessus des sources d'évaporation.

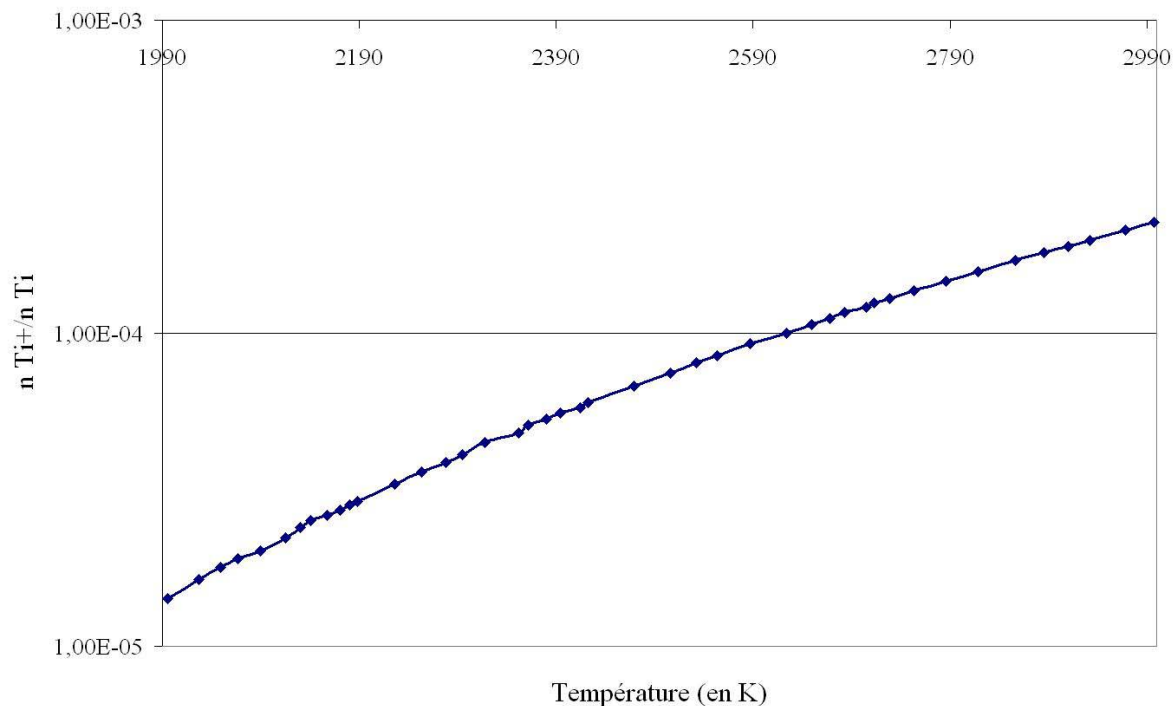
Nous avons aussi calculé le rapport entre la densité d'espèces neutres et la densité d'espèces une fois ionisées (voir figures II.11 à II.13 pour respectivement l'aluminium, le cuivre et le titane).



**Figure II.11 : rapport des densités de particules  $\frac{n_{Al}^+}{n_{Al}}$**



**Figure II.12 : rapport des densités de particules  $\frac{n_{Cu}^+}{n_{Cu}}$**



**Figure II.13 : rapport des densités de particules**  $\frac{n_{Ti^+}}{n_{Ti}}$

Ces trois courbes montrent que même pour la température la plus élevée dans le cas du titane ( $T = 3000 \text{ K}$ ) le rapport des densités reste négligeable ( $2,2 \cdot 10^{-4}$ ). Ce rapport montre que la densité électronique et par conséquent l'ionisation par effet thermique est faible.

C'est-à-dire que nous pouvons négliger la création d'ions au niveau de la source d'évaporation.

Ces rappels ayant été donnés, nous allons voir comment nous pouvons simuler la répartition en épaisseur dans la configuration la plus simple possible : pour une source d'évaporation et un substrat fixe. Nous verrons d'abord une approche formelle, puis une première approche par Monte Carlo tenant compte de la direction d'émission des particules évaporées. Nous verrons ensuite comment intégrer les résultats obtenus dans la dernière partie de ce paragraphe afin d'obtenir une nouvelle approche de Monte Carlo qui nous permettra de calculer la vitesse des particules évaporées. Enfin, nous discuterons ces différentes approches du problème et nous les comparerons avec des résultats expérimentaux.



## Références bibliographiques du chapitre II :

- [1] L. I. Maissel and R. Gland, Handbook of Thin Film Technology,
- [2] G. A. Bird, Molecular Dynamics and the direct Simulation of Gas Flows, Clarendon Oxford, (1994)
- [3] A. Malaurie, "Modélisation des mécanismes de transport de la vapeur métallique dans les techniques de dépôt physique en phase vapeur", Thèse, Université de Limoges, (1995)
- [4] S. Chiller, U. Heisig and S. Panzer, Electron Beam Technology, ed : J. Wiley & Sons, Nex York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, (1982)
- [5] P. Delmotte, "Simulation par la méthode de Monte Carlo des phénomènes physiques intervenant dans l'élaboration par évaporation de films utilisés dans des dispositifs intégrés pour les télécommunications", DEA, Université de Limoges, (2201)
- [6] L. Holland, Vacuum Deposition of Thin Films, Chapman and Hall, London, 1970
- [7] F. S. Atallah, Thèse, Université de Limoges, n° 19-1990
- [8] G. Bruhat, Cours de physiques générale, ed : Masson et compagnie, (1967)
- [9] J. M. Hammersley et D. C. Handscomb, Les méthode Monte Carlo, Dunod Paris, (1967)
- [10] K. Binder and D. W. Heermann, Monte Carlo Simulation in Statistical Physics, Springer-Verlag, (1992)
- [11] W. E. Thomson, Analogue computers for stochastic processe, Abbreviated Proceedings of the Oxford Mathematical Conference for Schoolteachers and Industrialists, The Times Publishing Compagny, (1957)
- [12] F. Garrelie, "Simulation Monte Carlo de l'expansion d'un panache plasma créé par ablation laser – Comparaison avec l'expérience", Thèse, Université de Limoges, (1998)
- [13] G. Saporta, Probabilités Analyse des données et Statistique, ed : TECHNIP, (1990)
- [14] W. B. White, S. M. Johnson and G. B. Dantzig, "Chemical equilibrium in complex mixtures", J. Chem. Phys. **28**, 751-5
- [15] J. M. Smith, H. C. Van Ness, Introducing to Chemical Engineering Thermodynamics, fourth edition, Mc Graw-Hill international ed., (1988)
- [16] M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald and A. N. Syverud, "JANAF Thermochemical Tables Third Edition", Part I (Al-Co) and Part II (Cr-Zr), (1985)
- [17] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids, Wiley ed., (1967)

[18] S. Bashkin, J. O. Stoner, Jr., "Atomic Energy-level and GROTRIAN Diagrams 2, sulphur I-Titanium XXII", ed : North Holland

[19] J. Balakrishan, L. D. Boyd, D. G. Braun, "Monte Carlo simulation of vapour transport in physical vapour deposition of titanium", J. Vac. Sci. Technol. A **18**, 907 (2000)

### III. CAS SIMPLE DE L'EVAPORATION D'UNE SOURCE FIXE EN L'ABSENCE DE COLLISION



## Abréviation du chapitre III :

- $c_k$  : Vitesse macroscopique en sortie de la couche de Knudsen (exprimée en  $m s^{-1}$ )
- $C_p$  : Chaleur spécifique à pression constante
- $C_v$  : Chaleur spécifique à volume constant
- $dm_d$  : Masse déposée dans l'angle solide  $d\Omega$  sur la surface  $dS$
- $dm_e$  : Masse évaporée dans l'angle solide  $d\Omega$  à partir de la surface  $ds$
- $e$  : Epaisseur (exprimée en nm ou  $\mu m$ )
- $g(\theta)$  : Loi d'émission des particules évaporées
- $n$  : Paramètre empirique lié à la loi d'émission des particules évaporées
- $n_i$  : Densité de particules de l'espèce  $i$
- $r$  : Rayon (exprimée en m)
- $r_0$  : Rayon du disque d'évaporation en sortie de la couche de Knudsen
- $R$  : Rayon de la source d'évaporation, rayon en sortie de la zone de diffusion
- $R_0$  : Rayon maximum en sortie de la zone de diffusion
- $R_a$  : Nombre aléatoire compris entre 0 et 1
- $R_H$  : Rapport d'enthalpie
- $R_T$  : Rapport de température
- $R_U$  : Rapport d'énergie interne
- $R_\Phi$  : Rapport de flux
- $s$  : Surface de la source d'évaporation
- $S$  : Surface de dépôt
- $t_0$  : Durée de dépôt
- $v_d$  : Vitesse de dépôt (exprimée en  $mg.s^{-1}$ )
- $v_e$  : Vitesse d'évaporation (exprimée en  $mg.s^{-1}$ )
- $v(R)$  : Vitesse de diffusion au point  $R$
- $V_T(R)$  : Vitesse thermique au point  $R$
- $v_{finale}(R)$  : Vitesse finale au point  $R$
- $z_0$  : Hauteur de la zone de diffusion
- $\beta = \sqrt{\frac{m}{2 k T}}$
- $\gamma$  : Rapport des chaleurs spécifiques =  $C_p / C_v$

$\lambda$  : Libre parcours

$\lambda_m$  : Libre parcours moyen

$\xi$  : Proportion de particules retournant dans la couche de Knudsen à la sortie de la couche de Knudsen

$\rho$  : Masse volumique

$(x, y, z)$  Coordonnée cartésienne

$(\theta, \varphi, r)$  Coordonnée sphérique

Nous allons considérer le cas d'une évaporation sous un vide secondaire ( $p \leq 10^{-3}$  Pa) [1] qui va permettre de supposer que les atomes se déplacent en ligne droite sans subir de collisions. Dans ces conditions, le transport des particules ne va dépendre que des conditions d'émission :

- position du point d'où sont émis les atomes,
- distribution spatiale des atomes évaporés,
- vitesse d'évaporation.

Dans un premier temps nous nous intéresserons à une approche formelle puis dans un deuxième temps nous verrons deux approches de type Monte Carlo.

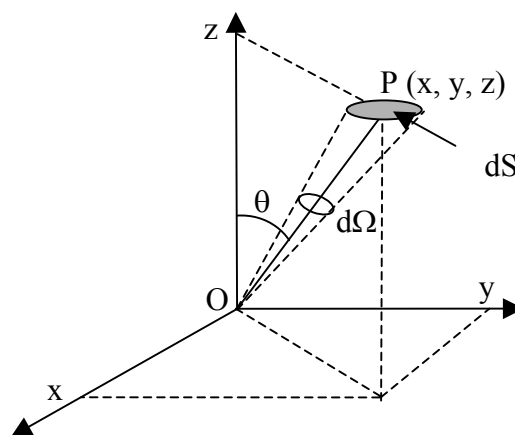
### III.1. Approche formelle

Cette approche formelle a été faite pour deux cas idéaux : le cas d'une source ponctuelle puis le cas d'une source plane étendue.

#### III.1.1. Source ponctuelle

Le modèle de la source ponctuelle est le modèle le plus simple d'une source émissive : toutes les particules sont supposées émises d'un point unique. Pour faciliter la compréhension du lecteur, nous avons choisi de placer la source d'émission au centre de l'enceinte.

Pour déterminer l'épaisseur déposée en un point P du substrat, il suffit d'écrire que la masse déposée  $dm_d$  sur un élément de surface  $dS$  autour du point P est égale à la masse  $dm_e$  évaporée dans l'angle solide élémentaire  $d\Omega$  sous lequel de O on voit  $dS$  (figure III.1).



**Figure III.1 : Evaporation à partir d'une source ponctuelle**

Cette masse  $dm_e$  évaporée par unité de temps est égale à :

$$dm_e = v_e g(\theta) d\Omega \quad (48)$$

où  $g(\theta)$  est la fonction de distribution spatiale et  $d\Omega = \frac{dS \cos\theta}{OP^2}$ .

Sachant que  $OP^2 = x^2 + y^2 + z^2$ , nous en déduisons :

$$dm_e = v_e g(\theta) \frac{dS \cos\theta}{x^2 + y^2 + z^2} \quad (49).$$

La masse déposée sur la surface  $dS$  par unité de temps peut se mettre sous la forme :

$$dm_d = \rho d\tau_d \quad (50)$$

où  $\rho$  représente la masse volumique du matériau évaporé et  $d\tau_d$  le volume déposé par unité de temps sur la surface  $dS$  ( $d\tau_d = dS \cdot v_d$  où  $v_d$  est la vitesse de dépôt).

$$\text{D'où} \quad \rho dS v_d = v_e g(\theta) \frac{dS \cdot \cos\theta}{x^2 + y^2 + z^2} \quad (51),$$

$$\text{soit} \quad v_d = \frac{v_e}{\rho} g(\theta) \frac{\cos\theta}{x^2 + y^2 + z^2} \quad (52).$$

Si nous effectuons un dépôt de durée  $t_0$ , l'épaisseur totale déposée sur la surface  $dS$  (autour du point P) est :  $e = v_d t_0 = \frac{v_e}{\rho} g(\theta) \frac{\cos\theta}{x^2 + y^2 + z^2} t_0 \quad (53).$

Il est bien évident que la source ponctuelle est un modèle idéal. Dans la réalité, la source présente une certaine étendue.

### III.1.2. Source plane étendue

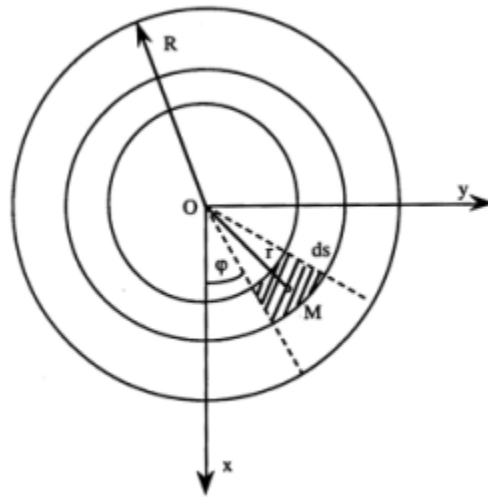
Nous allons maintenant considérer comme source d'évaporation un disque centré sur O et de rayon R. Nous supposons que tous les points de cette surface émettent selon une fonction de distribution spatiale  $g(\theta)$  et avec une vitesse d'évaporation  $v_e$ .

La source est un disque de surface  $s = \pi R^2$ . Nous considérons un élément de surface  $ds$  autour d'un point source M (figure III.2).

Nous allons reprendre le même raisonnement que pour une source ponctuelle. Autrement dit, nous allons calculer la masse évaporée par unité de temps par la surface  $ds$  dans un angle solide  $d\Omega$ . Nous en déduisons la vitesse de dépôt  $v_d$  puis l'épaisseur déposée autour d'un point P du substrat. En intégrant sur l'aire totale de la source, nous obtiendrons l'épaisseur totale déposée autour du point P.



Pour simplifier nos expressions mathématiques, nous utiliserons le repère cylindropolaire pour le point d'émission M et le repère cartésien pour le point de dépôt P.



**Figure III.2 : Représentation d'une source étendue**

La surface élémentaire  $ds$  s'exprime alors sous la forme :  $ds = r d\varphi dr$ .

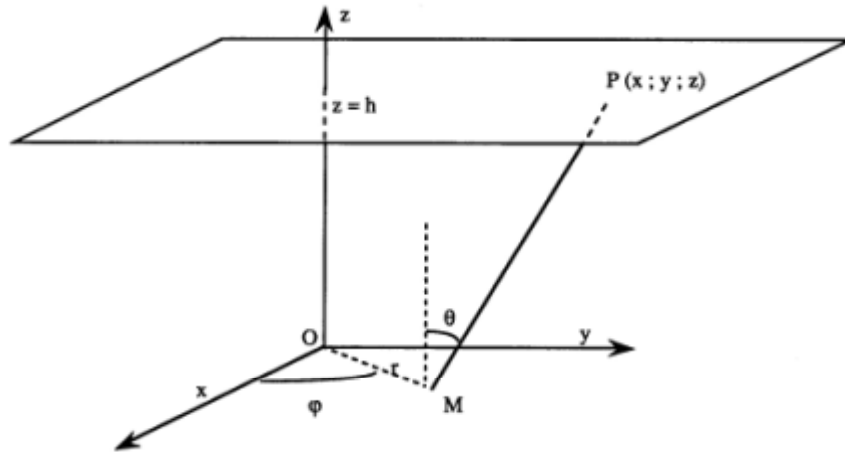
Cette surface émet, dans tout le demi-espace positif ( $z \geq 0$ ), une masse  $dm_e$  par unité de

temps telle que :  $dm_e = v_e \frac{ds}{s} = v_e \frac{r d\varphi dr}{\pi R^2}$  (54).

Autour de la direction faisant un angle  $\theta$  par rapport à l'axe  $O_z$ , la masse évaporée par unité de temps par  $ds$ , s'écrit :

$$d^2m_e = dm_e g(\theta) d\Omega = v_e \frac{r d\varphi dr}{\pi R^2} g(\theta) \frac{dS \cos\theta}{MP^2} \quad (55).$$

Nous devons maintenant exprimer les différents termes de l'équation afin d'obtenir une expression ne dépendant que des positions des points M et P. La figure III.3 montre la configuration du système étudié :



**Figure III.3 : Représentation des points M et P**

Plus précisément, nous obtenons :

$$M \begin{cases} r \cos \varphi \\ r \sin \varphi \\ 0 \end{cases} \quad P \begin{cases} x \\ y \\ z = h \end{cases}$$

donc  $MP^2 = (x - r \cos \varphi)^2 + (y - r \sin \varphi)^2 + z^2$  et :

$$\cos \theta = \frac{z_p - z_m}{\|MP\|} = \frac{z}{\sqrt{(x - r \cos \varphi)^2 + (y - r \sin \varphi)^2 + z^2}} \quad (56).$$

Nous trouvons finalement la vitesse de dépôt au point P :

$$d^2v_d = \frac{v_e}{\rho} \frac{r d\varphi dr}{\pi R^2} g(\theta) \frac{\cos \theta}{(x - r \cos \varphi)^2 + (y - r \sin \varphi)^2 + z^2} \quad (57).$$

En choisissant arbitrairement d'utiliser la fonction de distribution spatiale obtenue pour les

fortes vitesses d'évaporation ( $g(\theta) = \frac{n+1}{2\pi} \cos^n \theta$  (17) II.1.2.2.) nous obtenons :

$$d^2v_d = \frac{v_e}{\rho} \frac{r d\varphi dr}{\pi R^2} \frac{n+1}{2\pi} \frac{z^{n+1}}{\left( (x - r \cos \varphi)^2 + (y - r \sin \varphi)^2 + z^2 \right)^{\frac{n+3}{2}}} \quad (58).$$

La vitesse de dépôt  $v_d$  est obtenue en intégrant  $d^2v_d$  sur toute la surface S et l'épaisseur e en multipliant  $v_d$  par le temps de dépôt  $t_0$ .

$$e = \frac{v_e}{\rho} \frac{n+1}{2\pi} \frac{t_0}{\pi R^2} z^{n+1} \int_0^{2\pi} \int_0^R \frac{r dr d\varphi}{\left( (x - r \cos \varphi)^2 + (y - r \sin \varphi)^2 + z^2 \right)^{\frac{n+3}{2}}} \quad (59).$$

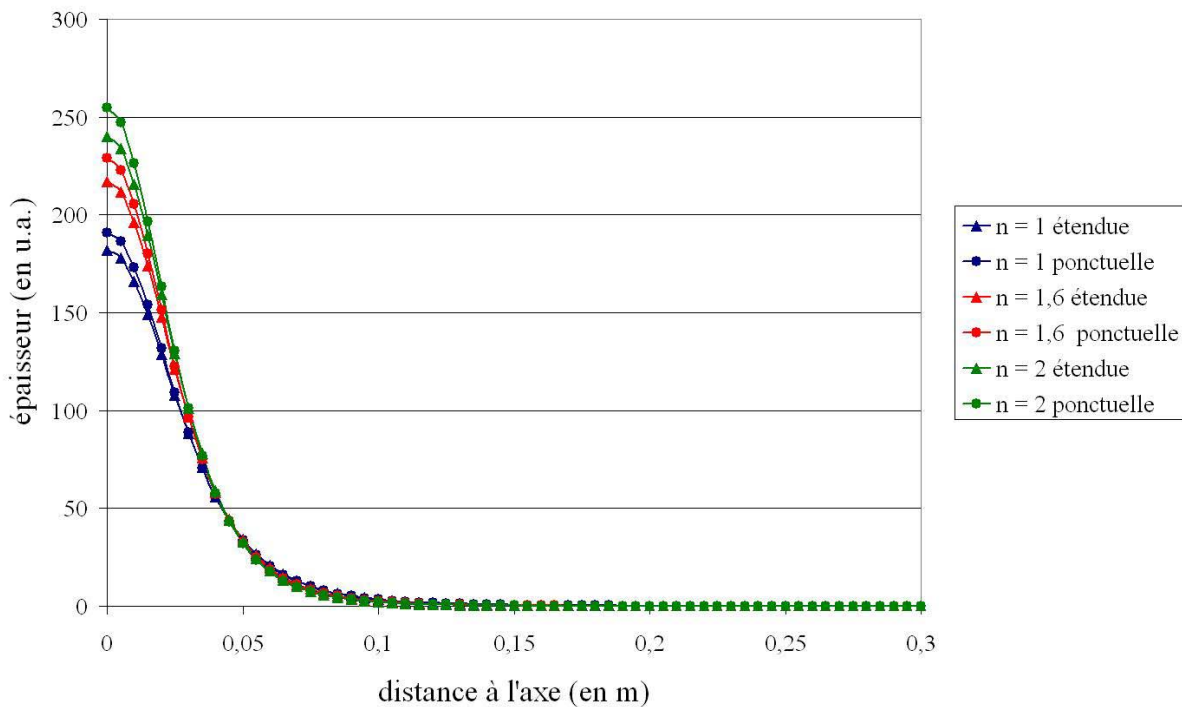
Cette équation est résolue numériquement par la méthode de Simpson [2]. Afin d'étudier la limite de validité de l'hypothèse de la source ponctuelle par rapport à la source plane étendue, nous avons calculé les profils en épaisseur pour quatre distances source-substrat différentes avec ces deux méthodes.

### III.1.3. Comparaison source ponctuelle-source étendue

Les équations (53) et (59) ont permis d'obtenir les profils en épaisseur pour ces deux configurations et cela pour une distance source substrat respectivement égale à 5, 10, 20 et 30 cm. Les épaisseurs sont représentées en unité arbitraire afin de s'affranchir de la partie constante intervenant dans ces deux équations ( $\frac{v_e t_0}{\rho}$ ).

Nous avons fixé le rayon de la source simulée à 2,5 cm pour qu'il corresponde à celui des sources du dispositif expérimental.

Les résultats obtenus pour une distance source-substrat de 5 cm sont représentés sur la figure III.4.



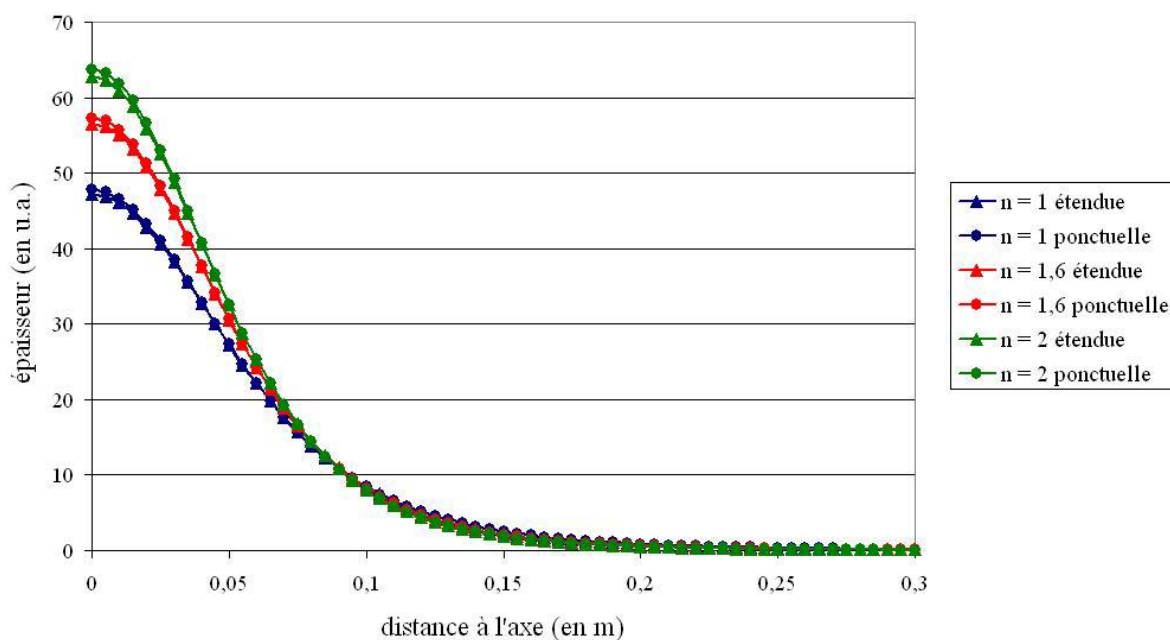
**Figure III.4 : Comparaison source ponctuelle-source étendue pour une distance source-substrat de 5 cm**

Nous constatons une différence non négligeable (240,1 et 254,7 u.a. pour respectivement la source ponctuelle et la source étendue pour  $n = 2$  à l'origine) entre ces deux approches pour une distance à l'axe inférieure à 3 cm. Cet écart s'atténue rapidement et les deux profils de

répartition en épaisseur deviennent quasi-identiques pour une distance à l'axe supérieure à 5 cm.

Sur la figure III.5 sont représentés les résultats calculés pour une distance source-substrat de 10 cm.

Nous remarquons immédiatement qu'il existe un meilleur accord entre ces deux approches et ce dès l'origine (62,7 et 63,7 u.a. pour respectivement la source ponctuelle et la source étendue pour  $n = 2$  à l'origine). Nous pouvons en conclure qu'à partir de cette distance source-substrat l'hypothèse de la source ponctuelle est satisfaisante. Ce résultat est confirmé par ceux obtenus pour des distances supérieures. Comme dans le dispositif expérimental utilisé pour valider les résultats des simulations la distance source-substrat varie entre 20 et 30 cm, nous ferons pour les calculs l'approximation d'une source ponctuelle d'évaporation.



**Figure III.5 : Comparaison source ponctuelle-source étendue pour une distance source-substrat de 10 cm**

Nous allons maintenant aborder le problème non plus de manière formelle mais de manière statistique et pour cela nous avons utilisé deux approches de type Monte Carlo.

## III.2. Approche de type Monte Carlo

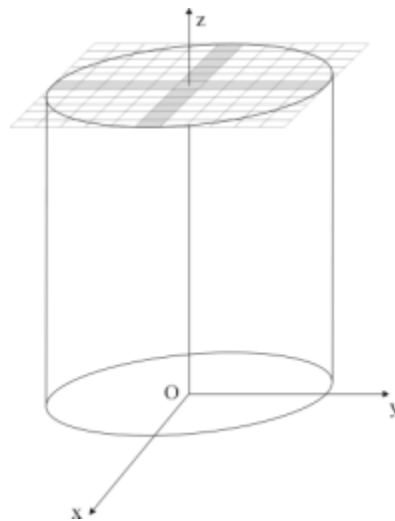
Cette partie est consacrée à la simulation, par une méthode de Monte Carlo, d'un dépôt métallique par évaporation au canon à électrons.

Dans un premier temps, nous reviendrons sur la position du problème. Puis, dans un second temps, nous présenterons deux méthodes de résolution.

### III.2.1. Position du problème

#### III.2.1.1. Représentation des données [3]

Nous nous intéressons à la simulation d'un dépôt effectué dans une enceinte sous vide secondaire ( $p \leq 10^{-3}$  Pa). Cette enceinte fixe les limites de notre problème du fait qu'aucune particule évaporée ne peut diffuser vers l'extérieur. Cependant, les seules parties intéressantes pour l'utilisateur sont le plan contenant la source d'évaporation et celui contenant les substrats. L'enceinte est modélisée en fonction de ces deux plans par la mise en place d'un repère orthonormé. Nous avons fixé arbitrairement l'origine de ce repère au centre de la base de l'enceinte (correspondant au plan des sources) et les axes  $O_x$ ,  $O_y$  et  $O_z$  comme représentés sur la figure III.6.



**Figure III.6 : Enceinte de dépôt et maillage du substrat**

Le plan des substrats sera le plan d'équation  $z = h$ , où  $h$  est la hauteur entre la source et les substrats. Il sera découpé de manière à former une grille à deux dimensions, chaque cellule de cette grille correspondant à une surface  $dS$  de ce plan. Afin d'obtenir des résultats plus précis, nous pourrions faire évoluer les dimensions de cette surface  $dS$ . Ainsi, les dimensions de la grille dépendront des dimensions de l'enceinte alors que le nombre de cellules sera lié à la

finesse du calcul c'est à dire à dS. Un des problèmes, lié au calcul, intervient dans le choix du générateur de nombres aléatoires. Le générateur choisi est décrit dans le paragraphe suivant.

### III.2.1.2. Le générateur de nombres aléatoires [3]

Le caractère commun essentiel à tous les calculs de type Monte Carlo est que l'on doit substituer à une variable aléatoire un ensemble de valeurs réelles ayant les propriétés statistiques de la variable aléatoire. Les valeurs que l'on substitue sont appelées *nombres aléatoires*.

La question que nous devons nous poser n'est pas "d'où viennent ces nombres?" mais "ces nombres sont-ils correctement distribués?", cette question trouve sa réponse dans les tests statistiques sur les nombres eux-mêmes.

Le générateur le plus fréquemment utilisé en informatique est la fonction  $y = \arcsin(x)$ . Cependant P. DELMOTE [3] a montré lors de son stage de DEA que ce générateur de nombres aléatoires ne donnait pas des résultats satisfaisants (les valeurs obtenues ne sont pas assez régulièrement réparties) et a mis en place un générateur plus performant que nous avons choisi d'utiliser.

Les générateurs de nombres aléatoires utilisés en informatique renvoient classiquement un nombre entier compris entre 0 et  $\mathcal{N}$ . Pour obtenir un nombre aléatoire entre 0 et 1 (1 inclus), il faut diviser le nombre obtenu par  $\mathcal{N}$  (le pas entre chaque nombre est donc de  $1/\mathcal{N}$ ).

Pour obtenir une bonne précision, il convient d'avoir un nombre  $\mathcal{N}$  le plus grand possible. Pour cela, P. DELMOTE [3] a mis bout à bout deux nombres booléens aléatoires "standards", pour former une succession de 30 bits aléatoires précédés de deux 0. Le tout est lu comme un entier valant au maximum  $2^{30} - 1$  soit 1 073 741 823 ; ce nombre est assez grand pour éviter les problèmes dus à un manque de finesse de la variable aléatoire.

### III.2.1.3. La loi d'échelle

Pour comprendre l'utilité d'une réduction d'échelle, nous avons estimé le nombre d'atomes qui s'évaporent dans le cas d'un dépôt d'aluminium [1]. Pour une vitesse d'évaporation  $v_e = 7,7 \text{ mg.s}^{-1}$  et un temps de dépôt  $t_0 = 25 \text{ min}$ , il s'évapore  $n_e \approx 2,6 \cdot 10^{23}$  atomes. La simulation d'un tel nombre d'atomes demanderait un temps de calcul très important.

Il apparaît donc nécessaire de développer une approche qui permet de reproduire les phénomènes observés avec un nombre restreint de particules. Nous devons donc établir une relation entre la masse évaporée par notre source et la masse déposée dans notre enceinte. En

toute logique, toutes les particules évaporées doivent se déposer dans notre enceinte. Autrement dit, la masse déposée est égale à la masse évaporée.

Nous devons ainsi remplacer l'épaisseur calculée  $e_i$  déposée sur une surface élémentaire  $\Delta S_i$  en fonction du nombre de particules simulées  $n_0$  par une épaisseur théorique  $e_{thi}$  déposée sur une surface élémentaire  $\Delta S_i$  identique, en fonction du nombre de particules réellement évaporées  $n_e$ . Pour cela, nous savons que le rapport  $\frac{e_{thi}}{n_e}$  doit rester constant, ce qui nous

permet d'écrire :  $\frac{e_{thi}}{n_e} = \frac{e_i}{n_0}$  d'où  $e_{thi} = e_i \frac{n_e}{n_0}$ .

Nous devons maintenant évaluer les grandeurs  $e_i$  et  $n_e$  afin de trouver une expression facilement calculable de l'épaisseur  $e_{thi}$ .

Soit  $n_i$  le nombre de particules déposées sur une surface élémentaire  $\Delta S_i$ ,  $m$  la masse d'une particule évaporée et  $\rho$  sa masse volumique. La masse de matériau déposée  $m_i$  sur la surface  $\Delta S_i$  peut s'écrire :

$$m_i = N_i m = \rho \Delta S_i e_i \quad (60)$$

donc 
$$e_i = \frac{n_i m}{\rho \Delta S_i} \quad (61).$$

Or la masse déposée sur la surface  $\Delta S_i$  est égale à la masse évaporée dans l'angle solide  $d\Omega$  pour lequel on voit la surface  $\Delta S_i$  depuis la source.

La masse totale évaporée  $m_e$  au cours d'un dépôt de durée  $t_0$  est :

$$m_e = n_e m = v_e t_0 \quad (62)$$

donc 
$$n_e = \frac{v_e t_0}{m} \quad (63).$$

En reportant ces expressions, nous obtenons finalement une formule mathématique exploitable donnant l'épaisseur théorique  $e_{thi}$  déposée sur la surface  $\Delta S_i$  :

$$e_{thi} = \frac{v_e t_0 n_i}{\rho \Delta S_i n_0} \quad (64).$$

### III.2.2. Première simulation de type Monte Carlo

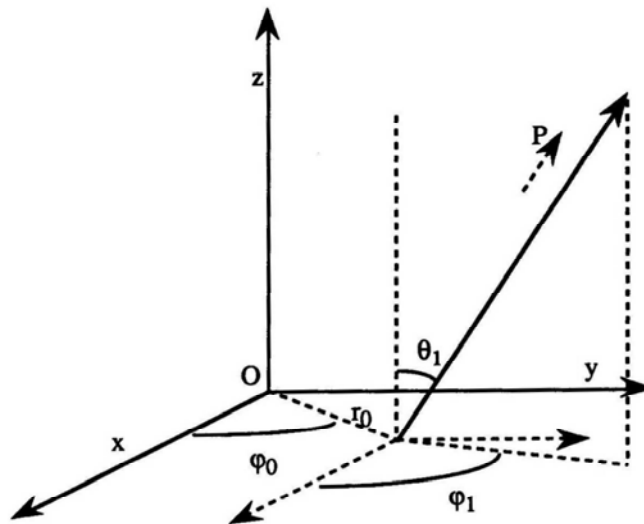
Grâce aux hypothèses énoncées au début du chapitre (vide secondaire), nous considérons que la trajectoire des particules évaporées est rectiligne. Nous pouvons ainsi calculer les coordonnées du point d'arrivée à partir des paramètres d'émission de la particule.

### III.2.2.1. Simulation du point d'émission de l'atome

Bien que nous ayons vu dans le chapitre III.1.3. que l'hypothèse de la source ponctuelle était suffisante dans les conditions expérimentales que nous avons utilisées, nous avons mis au point un code de calcul permettant de choisir le type de source (ponctuelle ou étendue) en fonction des paramètres de dépôt.

Pour simuler le point d'éjection d'une particule, il faut connaître les coordonnées de la source d'émission ainsi que son rayon R. Un test est effectué pour chaque tirage afin de déterminer si le point d'éjection appartient à la source ou non. Ce point peut-être représenté en fonction de ses coordonnées cylindropolaires ou cartésiennes.

Dans le cas des coordonnées cylindropolaires, il est repéré par les variables  $r_0$  et  $\varphi_0$  définies sur la figure III.7.



**Figure III.7 : Représentation schématique des coordonnées du point d'éjection et de la direction d'éjection**

La probabilité qu'une particule soit éjectée par la surface élémentaire  $ds$  est donnée par le rapport  $\frac{ds}{S}$ . En émettant l'hypothèse que les coordonnées  $r_0$  et  $\varphi_0$  sont indépendantes l'une de l'autre, nous pouvons écrire pour ces coordonnées cylindriques :

- pour  $r_0$  :

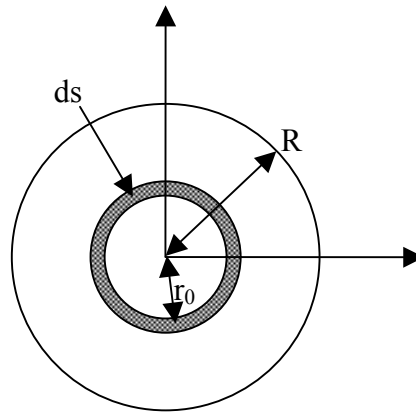
$$p(r) = p(\text{évaporation à partir de la surface } ds) = \int_0^{2\pi} \int_0^{r_0} \frac{ds}{S},$$

d'où

$$p(r) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{r_0} \frac{r dr}{\pi R^2}.$$



Or la surface  $ds$  augmente lorsque le rayon  $r_0$  augmente pour être maximale lorsque  $r_0 = R$  comme le montre la figure III.8.



**Figure III.8 : Visualisation de la surface  $ds$**

Il faut donc que le tirage du rayon  $r_0$  respecte cette condition. C'est-à-dire que le rayon  $r_0$  doit avoir une probabilité plus grande d'être proche de la valeur  $R$  que de la valeur  $0$ .

ce qui entraîne par intégration :  $p(r) = \frac{r_0^2}{R^2}$ .

Or  $p$  (évaporation à partir de la surface  $ds$ ) est compris entre  $0$  et  $1$ . Nous pouvons donc choisir aléatoirement la distance  $r_0$  par tirage d'un nombre aléatoire  $R_a$  (tel qu'il a été défini dans le paragraphe II.1.3.2.2. c'est-à-dire uniformément réparti entre  $0$  et  $1$ ).

Nous pouvons écrire :

$$R_a = \frac{r_0^2}{R^2},$$

et par suite :

$$r_0 = R\sqrt{R_a} \quad (65),$$

- pour  $\varphi_0$  :

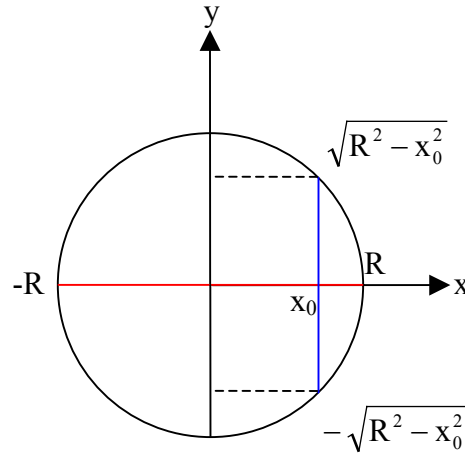
$$R_a = \int_0^{\varphi_0} \int_0^R \frac{ds}{s} = \int_0^{\varphi_0} d\varphi \int_0^R \frac{r dr}{\pi R^2} \text{ en intégrant nous trouvons } R_a = \frac{\varphi_0}{2\pi},$$

d'où finalement :

$$\varphi_0 = 2\pi R_a \quad (66).$$

Comme nous avons besoin des coordonnées cartésiennes dans la suite du programme, nous avons exprimé le point d'éjection de la particule directement dans le repère cartésien. La difficulté du tirage d'un nombre aléatoire vient du fait que la source d'évaporation est

circulaire et non rectangulaire. Cette particularité implique que le choix d'une coordonnée dépend du choix de l'autre coordonnée comme le montre la figure III.9.



**Figure III.9 : tirage du point d'émission pour des coordonnées cartésiennes**

Pour ce cas de figure :

- Nous tirons la coordonnée  $x_0$  du point d'émission sur un intervalle compris entre  $[-R, +R]$  autour de la coordonnée  $x_s$  de la source telle que :

$$x_0 = x_s + (2 R R_a) - R \quad (67),$$

- Nous tirons alors la coordonnée  $y_0$  de la source sur un intervalle compris entre  $[-\sqrt{R^2 - x_0^2}, \sqrt{R^2 - x_0^2}]$  autour de la coordonnée  $y_s$  de la source telle que :

$$y_0 = y_s + \left(2 \sqrt{R^2 - x_0^2} R_a\right) - \sqrt{R^2 - x_0^2} \quad (68).$$

L'hypothèse de la source ponctuelle se justifie également avec ce code de calcul, les prochains résultats présentés pour cette approche de type Monte Carlo prendront en compte cette hypothèse.

### III.2.2.2. Simulation de la direction d'émission

La direction prise par la particule évaporée est repérée par deux angles  $\theta_1$  et  $\varphi_1$  (figure III.7). Nous prenons comme hypothèse que ces deux angles sont indépendants.

La masse évaporée à partir d'un point source dans un angle solide  $d\Omega$  faisant un angle  $\theta$  par rapport à la normale est (55) :

$$d^2 m_e = dm_e g(\theta) d\Omega = v_e \frac{ds}{s} g(\theta) d\Omega .$$

La fonction de distribution spatiale est celle définie par la relation (17) paragraphe II.1.2.2. :

$$g(\theta) = \frac{n+1}{2\pi} \cos^n \theta,$$

et, en tenant compte des différentes symétries, l'angle solide  $d\Omega$  peut se mettre sous la forme :

$$d\Omega = 2\pi \sin\theta \, d\theta \quad (69).$$

Nous devons maintenant regarder la densité de probabilité pour qu'une particule soit évaporée dans une direction faisant un angle  $\theta$  avec la normale à la source. Nous noterons que toutes les directions comprises entre les cônes de demi-angle au sommet  $\theta$  et  $\theta + d\theta$  sont équiprobables.

Cette densité de probabilité est égale à :

$$p(\theta) \, d\theta = \frac{dm_e \, g(\theta) \, d\Omega}{\int_0^{\pi/2} dm_e \, g(\theta) \, d\Omega} = \frac{\cos^n \theta \, \sin\theta \, d\theta}{\int_0^{\pi/2} \cos^n \theta \, \sin\theta \, d\theta} = \frac{\cos^n \theta \, \sin\theta \, d\theta}{n+1} \quad (70).$$

Nous pouvons ainsi remonter à la fonction de répartition et déterminer l'angle d'émission  $\theta_1$  en fonction d'une variable aléatoire  $R_a$  par la méthode "inverse-cumulative" (voir paragraphe II.1.3.2.1).

$$R_a = \int_0^{\theta_1} p(\theta) \, d\theta = 1 - \cos^{n+1} \theta_1 \quad (71)$$

$$\text{d'où } \theta_1 = \text{Arccos}[(1 - R_a)^{1/(n+1)}] = \text{Arccos}[R_a^{1/(n+1)}].$$

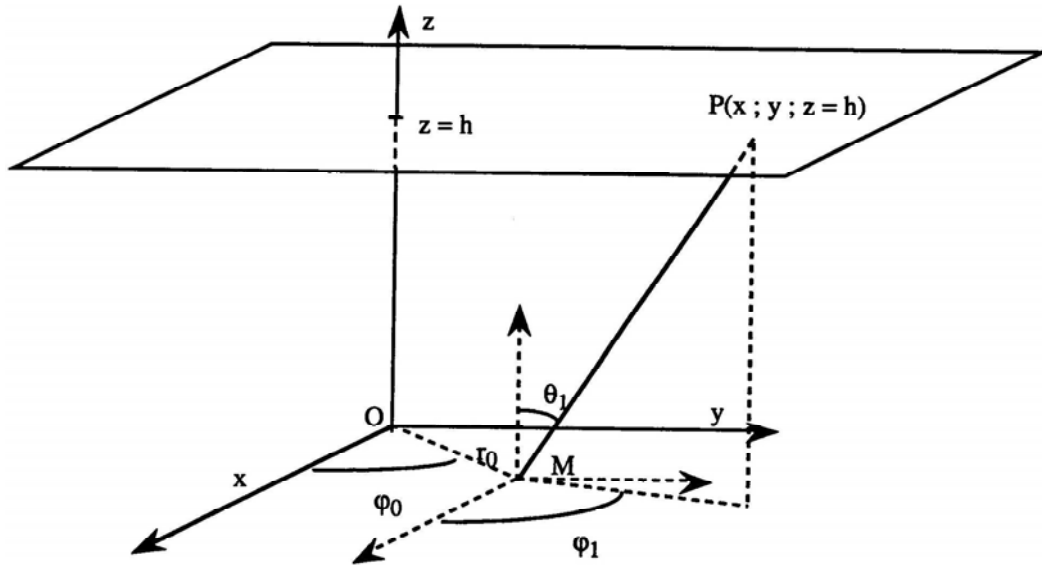
Nous pouvons tenir le même raisonnement pour obtenir l'angle  $\varphi_1$ . En effet, toutes les directions comprises dans  $d\Omega$  sont également équiprobables, c'est à dire que :

$$p(\varphi) \, d\varphi = \frac{d\varphi}{2\pi} \quad (72).$$

$$\text{D'où } R_a = \int_0^{\varphi_1} \frac{d\varphi}{2\pi} \text{ avec } R_a \in [0, 1] \text{ et } \varphi_1 = 2\pi R_a \quad (73).$$

### III.2.2.3. Coordonnées du point de dépôt

Pour tout point d'un substrat plan et parallèle au plan de la source, la coordonnée  $z$  est constante, égale à la distance source-substrats  $h$ . Nous cherchons à déterminer les coordonnées  $x$  et  $y$  du point  $P$ .



**Figure III.10 : Représentation des coordonnées du point d'émission et du point de dépôt sur le substrat**

Nous pouvons écrire :

$$\overrightarrow{MP} = \begin{cases} x - r_0 \cos \varphi_0 & \left| \begin{array}{l} MP \sin \theta_1 \cos \varphi_1 \quad (a) \\ MP \sin \theta_1 \sin \varphi_1 \quad (b) \\ MP \cos \theta_1 \quad (c) \end{array} \right. \\ y - r_0 \sin \varphi_0 \\ z (= h) \end{cases}$$

En reportant la troisième coordonnée  $MP = \frac{h}{\cos \theta_1}$  dans (a) et (b)

$$\begin{cases} x - r_0 \cos \varphi_0 = h \tan \theta_1 \cos \varphi_1 \\ y - r_0 \sin \varphi_0 = h \tan \theta_1 \sin \varphi_1 \end{cases}$$

d'où

$$\begin{cases} x = r_0 \cos \varphi_0 + h \tan \theta_1 \cos \varphi_1 \\ y = r_0 \sin \varphi_0 + h \tan \theta_1 \sin \varphi_1 \end{cases}$$

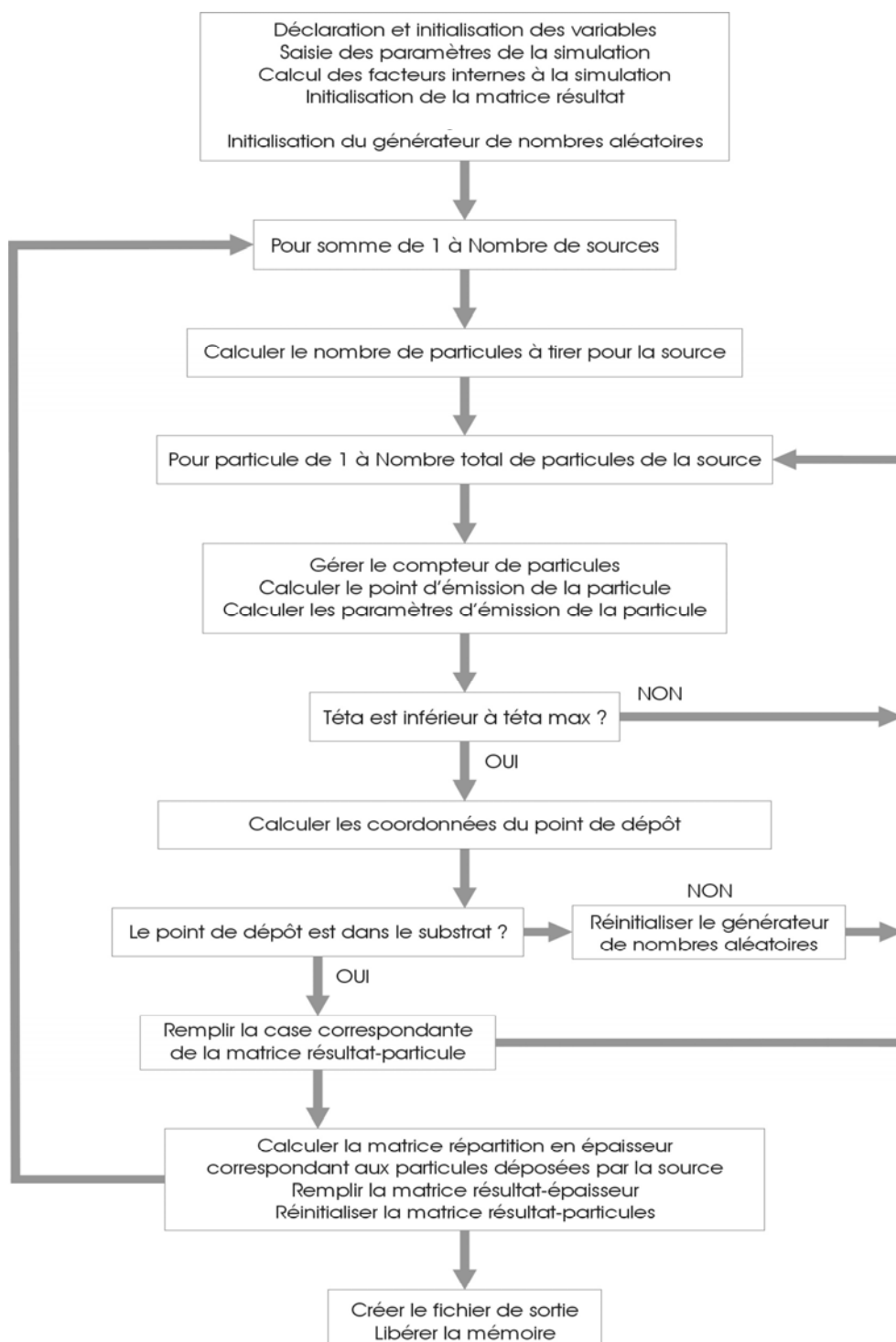
Pour simplifier l'algorithme, nous avons émis l'hypothèse que les particules se condensent immédiatement sur le substrat au point de dépôt. Cette hypothèse peut se justifier du fait de la faible énergie des particules déposées ( $\sim 0,01$  eV).

#### III.2.2.4. Algorithme

La première version de l'algorithme du modèle "sans collisions" a été développée par Agnès Malaurie [1] et programmée par Philippe Delmotte [3].

Ce programme comporte quatre points essentiels :

- la saisie des paramètres par l'utilisateur tels les dimensions de l'enceinte, la position des sources,... mais aussi les réglages concernant la simulation comme la précision souhaitée...
- la mise en place du maillage du substrat d'après les paramètres de l'utilisateur, puis de la boucle qui va calculer pour chaque particule simulée ses coordonnées de dépôt,
- le remplissage de la matrice résultat, puis le calcul de l'épaisseur théorique sans oublier la composition du dépôt dans le cas où l'utilisateur aurait défini plusieurs sources,
- la restitution des données sous forme de fichiers lisibles au moyen d'un tableur.



**Figure III.11 : Algorithme de l'évaporation sous vide secondaire**

Nous allons maintenant présenter la deuxième approche de type Monte Carlo. Cette approche diffère de la première car elle permet de déterminer la vitesse des particules évaporées.

### III.2.3. Deuxième simulation de type Monte Carlo

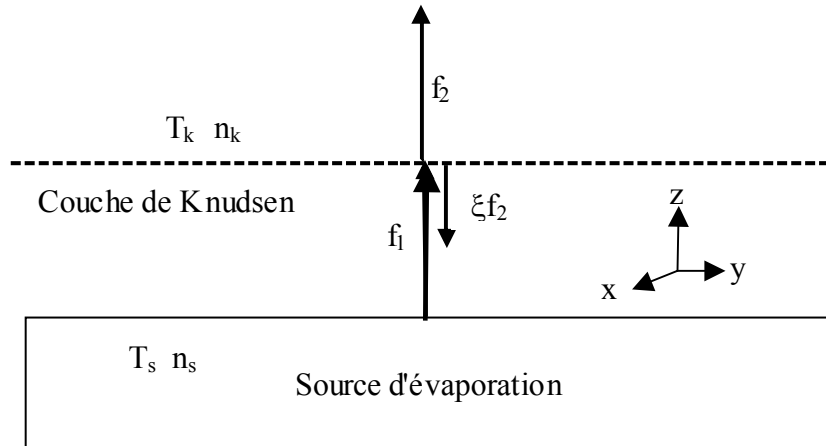
Une des hypothèses du premier code de calcul est la faible densité des particules à la surface ( $n_s$ ). Cette hypothèse n'est pas réellement satisfaisante. En effet les valeurs de ces densités sont supérieures à  $10^{21}$  part.m<sup>-3</sup> pour les températures maximales mesurées (voir paragraphe II.2.1.2), ce qui donne un libre parcours moyen de l'ordre de la centaine de nanomètres. Il est donc impossible de modéliser l'évaporation des matériaux par une approche de type Monte Carlo. Le but de cette deuxième simulation est de réaliser un modèle de la source plus réaliste cela afin de déterminer non pas la direction d'émission des particules évaporées mais la vitesse d'évaporation de ces particules. Ce modèle se décompose en trois étapes :

- premièrement, nous considérons le développement d'une couche de Knudsen au voisinage de la surface. Cette étape permet de ramener la fonction de distribution des atomes évaporés à une maxwellienne (les particules sont alors en équilibre translationnel en sortie de la couche de Knudsen),
- deuxièmement, nous considérons que ces particules diffusent dans l'enceinte au cours d'une étape que nous appellerons "une expansion diffusive",
- troisièmement, en sortie de cette expansion, la densité des particules est suffisamment faible (environ  $10^{19}$  part.m<sup>-3</sup>) pour simuler la trajectoire des atomes par une approche de type Monte Carlo.

#### III.2.3.1. Etude de la couche de Knudsen

De nombreux auteurs ont traité ce problème [4-8]. Les espèces composant la vapeur au-dessus de la source d'évaporation ne sont pas, au voisinage immédiat de cette dernière, en équilibre translationnel. Celui-ci ne peut être atteint qu'au bout de quelques collisions (sur une distance de quelques libres parcours moyens [9-11]). L'épaisseur à travers laquelle cet équilibre s'établit, s'appelle *la couche de Knudsen*.

La représentation schématique de la couche de Knudsen est donnée sur la figure III.12.



**Figure III.12 : Représentation de la couche de Knudsen**

L'approche consiste à considérer qu'au voisinage de la surface, les particules constituant la vapeur peuvent être rangées en trois catégories :

- les particules de type 1, issues directement de la surface suivent la fonction de distribution des vitesses d'une demi-Maxwellienne  $f_1$  de la forme (voir paragraphe II.1.1.2) :

$$f_1 = \frac{\beta^3}{\pi^{3/2}} \exp(-\beta^2 (V_x^2 + V_y^2 + V_z^2)),$$

avec  $\beta = \left( \frac{m}{2 k T} \right)^{1/2}$ .

- les particules de type 2, issues du groupe précédent qui, après quelques collisions ( $\approx 3$  [9-11]) sont passées au-delà de la limite de la couche de Knudsen et dont la fonction de distribution des vitesses est une Maxwellienne "complète"  $f_2$  dans le repère du centre de masse se déplaçant à la vitesse  $v_z$  :

$$f_2 = \frac{\beta^3}{\pi^{3/2}} \exp(-\beta^2 (V_x^2 + V_y^2 + (V_z - v_z)^2)) \quad (74).$$

- les particules qui retournent vers la source avec la fonction de distribution des vitesses  $f_2$  et  $V_z < 0$  et qui sont généralement supposées se recondenser sur la surface c'est-à-dire que le coefficient de collage est égal à 1. Parmi les particules de type 2, la proportion de ces dernières est égale à  $\xi$ .

La limite de la couche de Knudsen est considérée comme une discontinuité hydrodynamique, de part et d'autre de laquelle on écrit les lois de conservation des flux de masse, de quantité de



mouvement et d'énergie. L'écoulement est traité localement comme un problème à une dimension (1D) comme le sont généralement les discontinuités en dynamique des gaz [11].

Nous avons de façon générale [8] (en notant  $f$  la fonction de distribution des vitesses des particules,  $n$  la densité et  $v$  la vitesse locale du gaz) :

- conservation du flux de masse

$$\int V_z f dV = \text{const} = n v \quad (75),$$

- conservation du flux de quantité de mouvement

$$\int V_z^2 f dV = \text{const} = n(v^2 + \frac{2}{\beta^2}) \quad (76),$$

(somme du flux de déplacement et du flux des forces de pression)

- conservation du flux d'énergie de translation

$$\int \frac{1}{2} (V_x^2 + V_y^2 + V_z^2) V_z f dV = \text{const} \quad (77)$$

$dV$  étant l'élément de volume dans l'espace des vitesses.

Ecrire la relation (77) consiste à faire l'hypothèse que les particules monoatomiques considérées ne disposent d'aucune énergie interne, c'est-à-dire que seule la translation contribue à la détermination de  $C_v = \frac{3}{2} \mathfrak{R}$  ( $\frac{1}{2} \mathfrak{R}$  par degré de liberté) ce qui entraîne  $C_p = \frac{5}{2} \mathfrak{R}$  (paragraphe II.2.1.1.). Cependant certains auteurs ont constaté que la non prise en compte d'une énergie interne de la particule entraîne une différence entre le modèle et les résultats expérimentaux pour certaines espèces et en particulier pour le titane [4]. Nous avons donc décidé de quantifier l'influence de l'énergie interne par rapport à l'énergie de translation.

### III.2.3.1.1 Prise en compte de l'énergie interne

Dés 1979, Knight [8] avait suggéré d'ajouter des termes d'énergie interne lors de la mise en équation de la conservation du flux d'énergie.

Seule l'équation (77) est modifiée et s'écrit alors :

$$\int \frac{1}{2} (V_x^2 + V_y^2 + V_z^2) V_z f dV + \Phi(U_{\text{int}}) = \text{const} = n v (\frac{1}{2} v^2 + \frac{2}{\beta^2}) \quad (78).$$

De manière générale, l'énergie (hors translation) est liée essentiellement :

1. au peuplement des différents niveaux d'énergie de la particule : niveaux électronique (pour les atomes) mais aussi niveaux d'énergies de rotation et de vibration (pour les molécules),

2. aux réactions chimiques qui peuvent avoir lieu dans la zone considérée. Par exemple, pour établir son modèle, Garrélie avait introduit un facteur "énergie chimique" lié à la recombinaison des ions [12].

Nous allons maintenant étudier la nécessité de prendre en compte ou non ces deux formes d'énergie.

### III.2.3.1.1.1 Energie interne

Nous ne considérons que des gaz monoatomiques (évaporation du cuivre, de l'aluminium et du titane) et nous ne retenons donc que la contribution des niveaux électroniques.

Pour un gaz monoatomique parfait, nous avons selon Hirschfelder [13] (paragraphe II.2.1.1.3.) :

$$U_{\text{int}} = H_{\text{int}} = \mathfrak{R}T^2 \frac{\partial \ln(Z_{\text{int}})}{\partial T} \quad (79)$$

Rappelons que  $U_{\text{int}}$ ,  $H_{\text{int}}$  et  $Z_{\text{int}}$  désignent respectivement l'énergie, l'enthalpie libre et la fonction de partition internes.

Les données du tableau II.3 permettent de déterminer l'énergie interne (ou l'enthalpie interne) à partir de cette relation. Nous avons choisi de calculer le rapport  $R_H$  entre l'enthalpie interne et l'enthalpie pour la translation uniquement ( $H_{\text{trans}} = \frac{5}{2} \mathfrak{R} T$ ) :

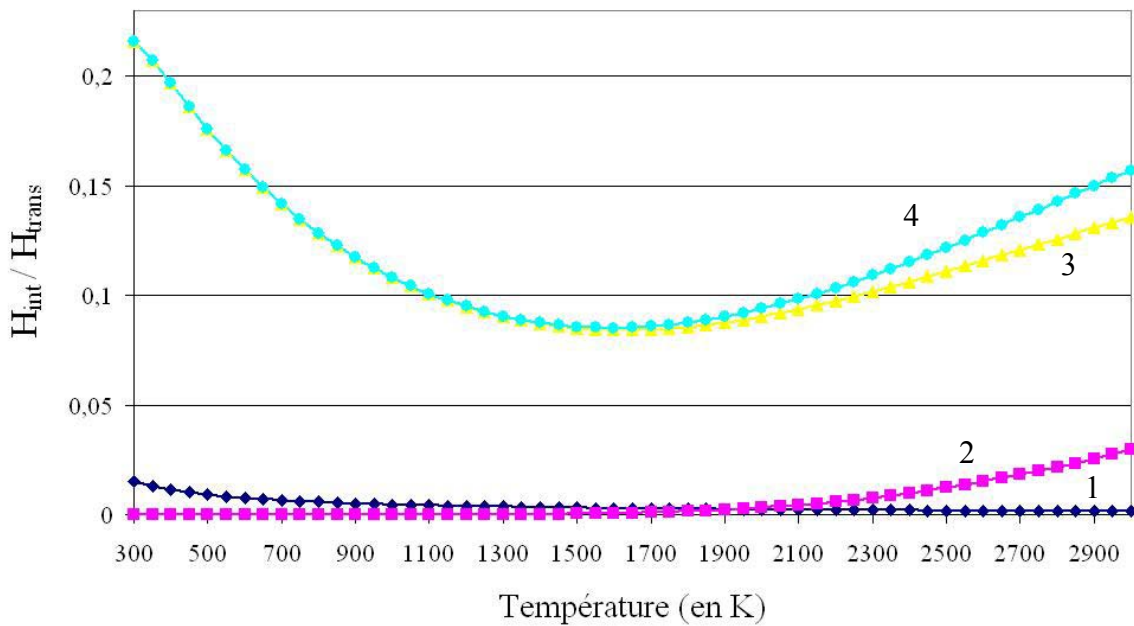
$$R_H = \frac{H_{\text{int}}}{H_{\text{trans}}} = \frac{H_{\text{int}}}{\frac{5}{2} \mathfrak{R} T} \quad (80).$$

Sur la figure III.13, les évolutions de ces rapports sont représentées en fonction de la température pour l'aluminium, le cuivre et le titane.

Les courbes 1 et 2 se rapportent respectivement à l'aluminium et au cuivre. Dans le cas du titane, deux courbes sont présentées : une prenant en compte les cinq premiers états excités (courbe 3), l'autre prenant en compte les sept premiers états excités compte tenu des températures mesurées comprises entre 2000 et 2400 K (courbe 4).

Ces courbes mettent en évidence que :

- pour l'aluminium et pour le cuivre, la contribution de l'énergie interne est négligeable dans la zone de température qui nous intéresse (entre 1000 et 2000 K). Par conséquent seule la translation interviendra dans le calcul de l'énergie. Nous utiliserons donc les valeurs de  $C_p$  et  $C_v$  définies au paragraphe III.2.3.1., ce qui conduit à  $\gamma = \frac{5}{3}$ ,



**Figure III.13 : Evolution de  $R_H$  en fonction de la température**

- pour le titane, nous notons une faible différence entre les courbes 3 et 4 ( $R_H = 10\%$  et  $11\%$  pour les courbes 3 et 4 à  $2400\text{ K}$ ). Ces résultats montrent que l'énergie interne n'est plus négligeable dans ce cas. Le calcul du rapport  $R_U$  entre l'énergie interne et l'énergie de translation ( $U_{\text{trans}} = \frac{3}{2} \mathcal{R} T$ ) donne une valeur comparable puisque  $R_U = \frac{U_{\text{int}}}{U_{\text{trans}}} \approx 16\%$ .

#### III.2.3.1.1.2 Energie chimique de recombinaison

Avant de prendre en compte les recombinaisons des ions, il est nécessaire de savoir comment ces ions peuvent être créés. La création des ions peut s'effectuer de deux manières différentes :

- premièrement, si la température de la source d'évaporation est suffisamment importante les ions peuvent être créés directement thermiquement. Suite à notre approche thermodynamique, nous avons constaté que la création d'ions par la source d'évaporation est négligeable (voir paragraphe II.2.1.2),
- deuxièmement, l'interaction du faisceau électronique avec le gaz métallique créé au voisinage de la source d'évaporation est à même de générer des ions. Balakrishan et Boyd [14] expliquent que les phénomènes d'interaction entre le faisceau électronique et le gaz évaporé sont très difficilement modélisables (difficulté pour estimer le taux de création de ces ions). Cependant, pour des électrons de  $10\text{ keV}$  ce qui est notre cas, les valeurs des sections

efficaces moyennes d'ionisation des espèces métalliques sont faibles (elles sont d'environ  $10^{-17} \text{ cm}^2$  [15]), ce qui peut nous laisser supposer que le nombre d'ions créés reste négligeable.

Devant la difficulté d'estimer la densité ionique nous ne tiendrons pas compte de la recombinaison des ions dans la prise en compte de l'énergie interne.

### III.2.3.1.2 Formation de la couche de Knudsen

Il est nécessaire d'estimer le flux d'énergie interne  $\Phi(U_{\text{int}})$  afin de pouvoir calculer les paramètres en sortie de la couche de Knudsen (température  $T_k$ , densité  $n_k$  et flux massique  $\Phi_k$ ) en fonction des paramètres de la surface (température  $T_s$ , densité  $n_s$ ). Pour cela posons  $dV_+ = dV_x dV_y dV_{z+}$  (respectivement  $dV_- = dV_x dV_y dV_{z-}$ ) l'élément de volume pour lequel  $V_z > 0$  (respectivement  $V_z < 0$ ).  $V_x$  et  $V_y$  varient de  $-\infty$  à  $+\infty$ .

Le flux d'énergie interne  $\Phi(U_{\text{int}})$  est égal à :

- $e_{\text{int}}(T_k) \int V_z f_2 dV_+$  pour les particules sortant de la couche de Knudsen,
- $e_{\text{int}}(T_s) \int V_z f_1 dV_+ + e_{\text{int}}(T_k) \int V_z \xi f_2 dV_-$  pour les particules dans la couche de

Knudsen.

Par définition, l'énergie interne totale par unité de masse pour un gaz parfait, dans l'hypothèse où  $C_v$  est une constante, est [16] :

$$U_{\text{tot}}^m = \frac{U_{\text{tot}}}{M} = \frac{C_v}{M} T = \frac{1}{2\beta^2(\gamma-1)} \quad (81).$$

Rappelons que l'énergie associée à la translation vaut :  $\frac{3}{2}kT$ .

Finalement l'énergie interne massique est fournie par la relation suivante :

$$U_{\text{int}}^m(T) = U_{\text{tot}}^m - \frac{3}{4\beta^2} = \frac{(5-3\gamma)}{4\beta^2(\gamma-1)} \quad (82).$$

Il est désormais possible de déterminer la fonction de distribution des vitesses des particules qui ont franchi la couche de Knudsen. En prenant en compte les énergies (de translation et interne) et après intégration des trois équations de conservation (75), (76) et (78), les valeurs des flux de masse, de quantité de mouvement et d'énergie à travers la couche de Knudsen s'écrivent [8] :

$$n_k v_z = n_s \sqrt{\frac{1}{\beta_s^2 \pi}} + \xi n_k \sqrt{\frac{1}{\beta_k^2 \pi}} \left[ \sqrt{\pi} m' \text{erfc}(m') - e^{-m'^2} \right] \quad (83),$$

$$n_k \left( v_z^{k2} + \frac{2}{\beta_k^2} \right) = \frac{n_s}{\beta_s^2} + \xi \frac{2 n_k}{\beta_k^2} \left[ \left( m'^2 + \frac{1}{2} \right) \operatorname{erfc}(m') - \frac{m'}{\sqrt{\pi}} e^{-m'^2} \right] \quad (84),$$

$$n_k n_z \left( \frac{5}{\beta_k^2} + \frac{1}{2} v_z^{k2} \right) = n_s \sqrt{\frac{1}{\beta_s^2 \pi}} \left[ \frac{1}{\beta_s^2} + \frac{5-3\gamma}{(\gamma-1)} \left( \frac{1}{\beta_s^2} - \frac{1}{\beta_k^2} \right) \right] + \xi \frac{2 n_k}{\beta_k^2} \sqrt{\frac{1}{\beta_k^2 \pi}} \left[ m' \left( m'^2 + \frac{5}{2} \right) \sqrt{\pi} \operatorname{erfc}(m') - (m'^2 + 2) e^{-m'^2} \right] \quad (85)$$

avec  $m' = \beta_k v_z^k$ ,  $v_z$  étant la composante de la vitesse du centre de masse suivant l'axe  $O_z$  et

$\operatorname{erfc}(m') = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{m'}^{\infty} e^{-x^2} dx = 1 - \operatorname{erf}(m')$  (l'indice  $k$  indique que les paramètres sont calculés à la sortie de la couche de Knudsen).

La résolution de ce système de 3 équations à 3 inconnues,  $T_k$ ,  $n_k$  et  $\xi$ , conduit à :

$$\bullet \quad \frac{T_k}{T_s} = \left[ \sqrt{1 + \pi \left( \frac{(\gamma-1)m'}{(\gamma+1)2} \right)^2} - \sqrt{\pi} \frac{(\gamma-1)m'}{(\gamma+1)2} \right]^2 \quad (86),$$

$$\bullet \quad \frac{n_k}{n_s} = \sqrt{\frac{T_s}{T_k}} \left[ \left( m'^2 + \frac{1}{2} \right) e^{m'^2} \operatorname{erfc}(m') - \frac{m'}{\sqrt{\pi}} \right] + \frac{1}{2} \frac{T_s}{T_k} \left[ 1 - \sqrt{\pi} m' e^{m'^2} \operatorname{erfc}(m') \right] \quad (87),$$

$$\bullet \quad \xi = \left[ (2m'^2 + 1) - m' \sqrt{\frac{\pi T_s}{T_k}} e^{m'^2} \frac{n_s}{n_k} \sqrt{\frac{T_s}{T_k}} \right] \quad (88).$$

La vitesse du centre de masse  $v_z^k$  après cette phase de mise à l'équilibre est généralement

prise égale à la vitesse du son [8] :  $v_z^k = c_k = \sqrt{\frac{\gamma}{2\beta_k^2}}$  avec  $\beta_k = \left( \frac{m}{2kT_k} \right)^{1/2}$ .

Finalement, les particules qui ont franchi la couche de Knudsen présentent une distribution de vitesse Maxwellienne dans le repère du centre de masse se déplaçant à la vitesse  $c_k$  :

$$f_2 = n_k m \frac{\beta_k^3}{\pi^{3/2}} \exp(-\beta_k^2 (V_x^2 + V_y^2 + (V_z - c_k)^2)) \quad (89).$$

Pour l'aluminium et le cuivre, l'approche est simple du fait que les chaleurs spécifiques sont indépendantes de la température ( $\gamma = \frac{5}{3}$ ). Dans le tableau III.1, nous donnons les valeurs des

rappports  $\gamma$ ,  $\frac{T_k}{T_s}$  et  $\frac{\rho_k}{\rho_s} = \frac{n_k}{n_s}$ .

Espèces	$\gamma$	$T_k/T_s$	$n_k/n_s$
Al, Cu	1,667	0,669	0,308

**Tableau III.1** : Coefficients permettant le calcul de la température et de la densité de particules à la sortie de la couche de Knudsen pour l'aluminium et le cuivre.

Pour le titane cette approche n'est pas directement valable du fait que les chaleurs spécifiques dépendent de la température : par exemple  $C_p$  évolue de la valeur  $22,604 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  à  $27,372 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  (voir figure II.7 paragraphe II.2.1.1.3.) quand la valeur de la température passe de 1600 à 2500 K. Pour pouvoir utiliser le formalisme précédent nous avons introduit des grandeurs moyennes quand la température varie de  $T_s$  à  $T_k$ . Par exemple, nous écrivons une chaleur spécifique moyenne à pression constante, du fait que  $dH = C_p dT$ , sous la forme suivante :

$$\overline{C_p} = \frac{H(T_s) - H(T_k)}{T_s - T_k} \quad (90).$$

Grâce à la loi de Mayer qui relie  $C_p$  et  $C_v$ , nous avons :  $\overline{C_v} = \overline{C_p} - R$  et  $\overline{\gamma} = \frac{\overline{C_p}}{\overline{C_v}}$ .

Naturellement, pour déterminer  $T_k$  à  $T_s$  fixée, nous introduisons deux valeurs initiales pour  $\overline{C_p}$  et  $\overline{C_v}$  ce qui permet de calculer une première estimation de  $T_k$ . Nous calculons les nouvelles valeurs de  $\overline{C_p}$  et  $\overline{C_v}$  avec la relation (90) d'où une nouvelle valeur de  $T_k$ ... La convergence est atteinte au bout de cinq ou six itérations. Dans le tableau III.2 sont rapportées les différentes grandeurs nécessaires au développement de notre modèle ainsi que le rapport  $R_T$  entre la température en sortie de la couche de Knudsen et la température de surface.

Pour une température de surface de 2500 K, nous obtenons une température  $T_k = 2500 * 0,744 \# 1860 \text{ K}$ . Si nous n'avions pas introduit la correction d'énergie interne nous aurions obtenu  $T_k = 2500 * 0,669 \# 1672 \text{ K}$  ce qui correspond à une différence relative de l'ordre de 10 %. De plus, remarquons que pour  $T_s = 2500 \text{ K}$ ,  $\overline{\gamma} = 1,483$  ce qui signifie que le titane peut emmagasiner pratiquement autant d'énergie sous forme électronique qu'une molécule diatomique pour laquelle  $\gamma = 1,4$ .

$\bar{\gamma}$	$T_s$ (en K)	$R_T = \frac{T_k}{T_s}$	$n_k/n_s$	$c_k$ (en m.s <sup>-1</sup> )
1,483	2500	0,7440	0,3027	691,9
1,498	2400	0,7374	0,3031	678,4
1,514	2300	0,7307	0,3035	664,5
1,514	2200	0,7239	0,3040	650,3
1,546	2100	0,7172	0,3044	635,7
1,561	2000	0,7107	0,3049	620,6

**Tableau III.2** : Coefficients permettant le calcul de la température et de la densité de particules à la sortie de la couche de Knudsen pour le titane.

Afin de simplifier l'utilisation des tables nous avons écrit le rapport  $R_T = \frac{T_k}{T_s}$  sous une forme linéaire :

$$R_T = 0,576952 + 6,68686 \cdot 10^{-5} T_s \quad (91).$$

L'erreur relative moyenne obtenue sur  $R_T$  (entre valeurs calculées par la relation linéaire et les valeurs données par le code de calcul) est de l'ordre de 0,01% et l'erreur maximale ne dépasse pas 0,013% à 2000 K.

De même, nous avons écrit le rapport  $R_n = \frac{n_k}{n_s}$  ainsi que  $\bar{\gamma}$  sous une forme linéaire :

$$R_n = 0,313667 - 4,39997 \cdot 10^{-6} T_s \quad (92),$$

$$\bar{\gamma} = 1,87557 - 1,57143 \cdot 10^{-4} T_s \quad (93).$$

Comme pour  $R_T$  les erreurs relatives sont extrêmement faibles, de l'ordre de 0,01%.

Nous avons désormais la possibilité de déterminer les flux d'évaporation massiques pour les trois métaux en sortie de la couche de Knudsen :

$$\Phi_m = n_k m c_k \quad (94),$$

où  $m$  est la masse de l'atome considéré (aluminium, cuivre ou titane).

Rappelons que la vitesse thermique moyenne à la surface est (paragraphe II.1.1.2.)

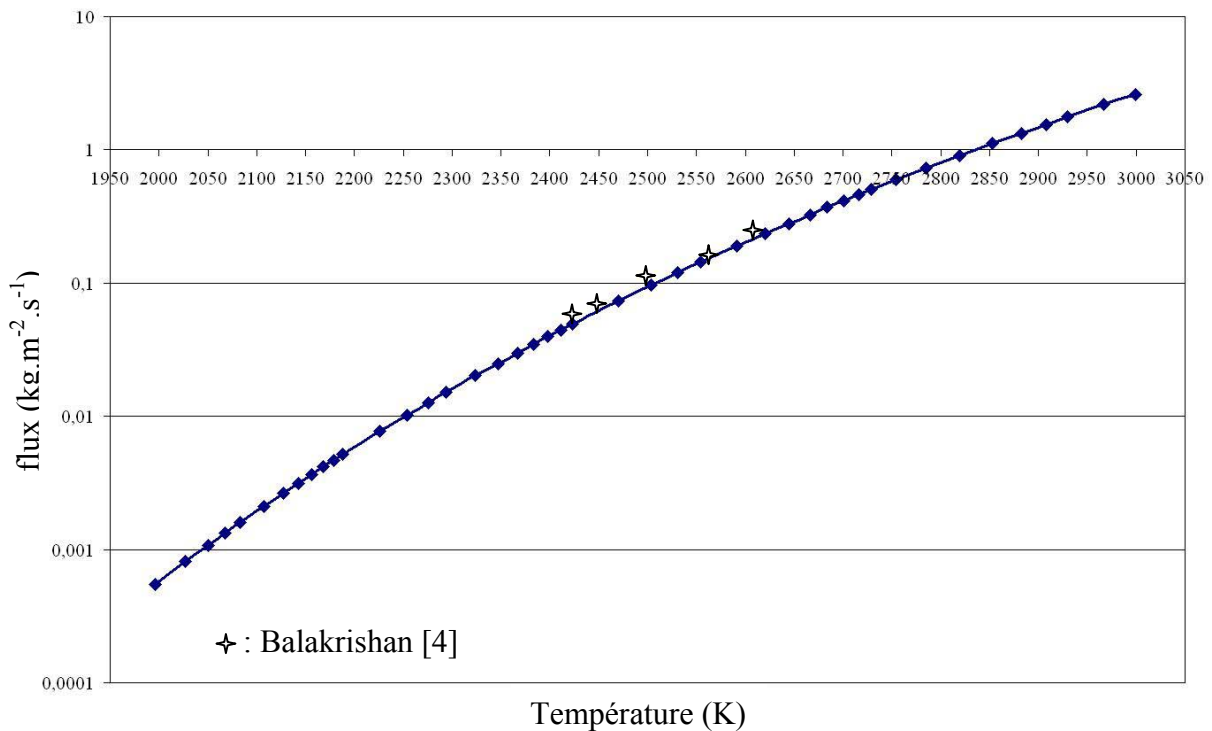
$$\bar{V}_s = \sqrt{\frac{8 k T_s}{\pi m}} \quad \text{et la vitesse en sortie de la couche de Knudsen } c_k = \sqrt{\frac{\gamma k T_k}{m}}.$$

Nous pouvons donc calculer le rapport  $R_\Phi$  du flux massique sortant de la couche de Knudsen et du flux thermique  $(\frac{1}{4} n_s m \overline{V_s})$  pour une distribution des vitesses maxwelliennes (c'est-à-dire à l'équilibre thermodynamique pour une température de surface  $T_s$ ), dans le cas simple de l'aluminium ou du cuivre.

Sachant que nous avons  $\gamma = \frac{5}{3}$  et  $\frac{T_k}{T_s} = 0,669$ ,  $\frac{\overline{V_s}}{c_k} \# 1,234$ .

Nous déduisons finalement  $R_\Phi = \frac{n_k m c_k}{\frac{1}{4} n_s m \overline{V_s}} \# \frac{4 \times 0,308}{1,234} \# 1$ .

Les valeurs du flux massique en sortie de la couche de Knudsen  $\Phi_M$  sont représentées en fonction de la température de surface sur la figure III.14 pour le titane.

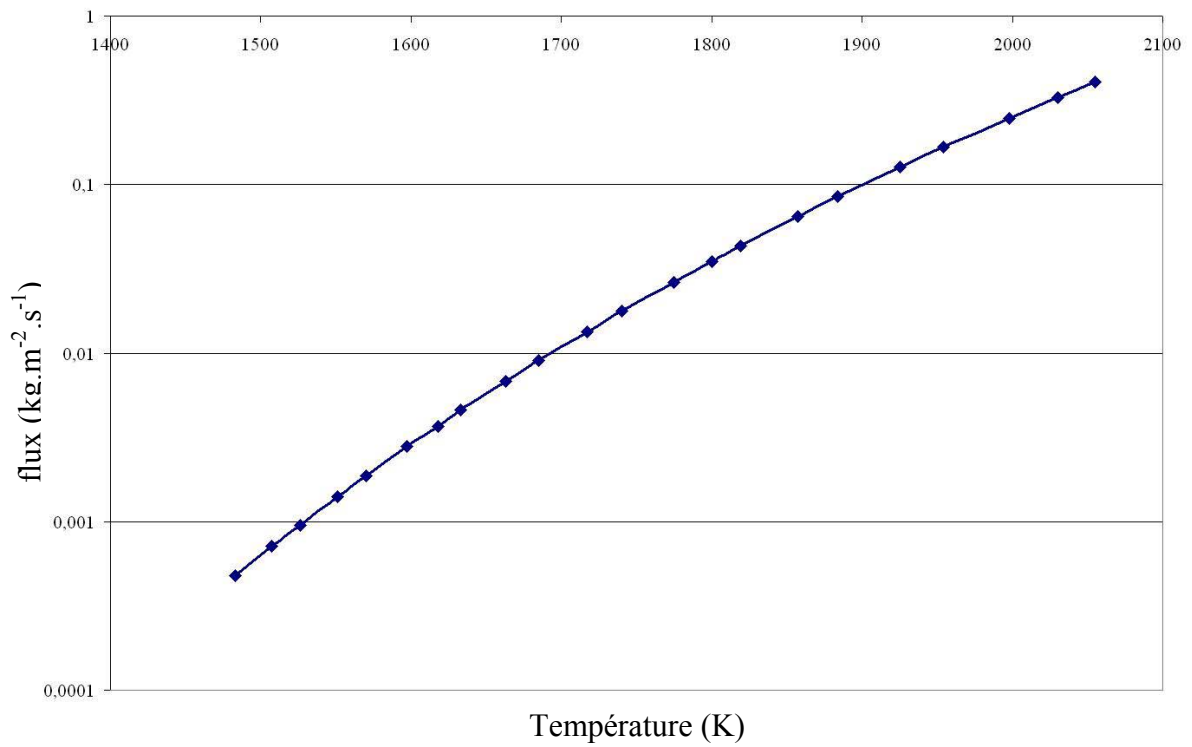


**Figure III.14 : Flux d'évaporation massique du titane en fonction de la température de surface**

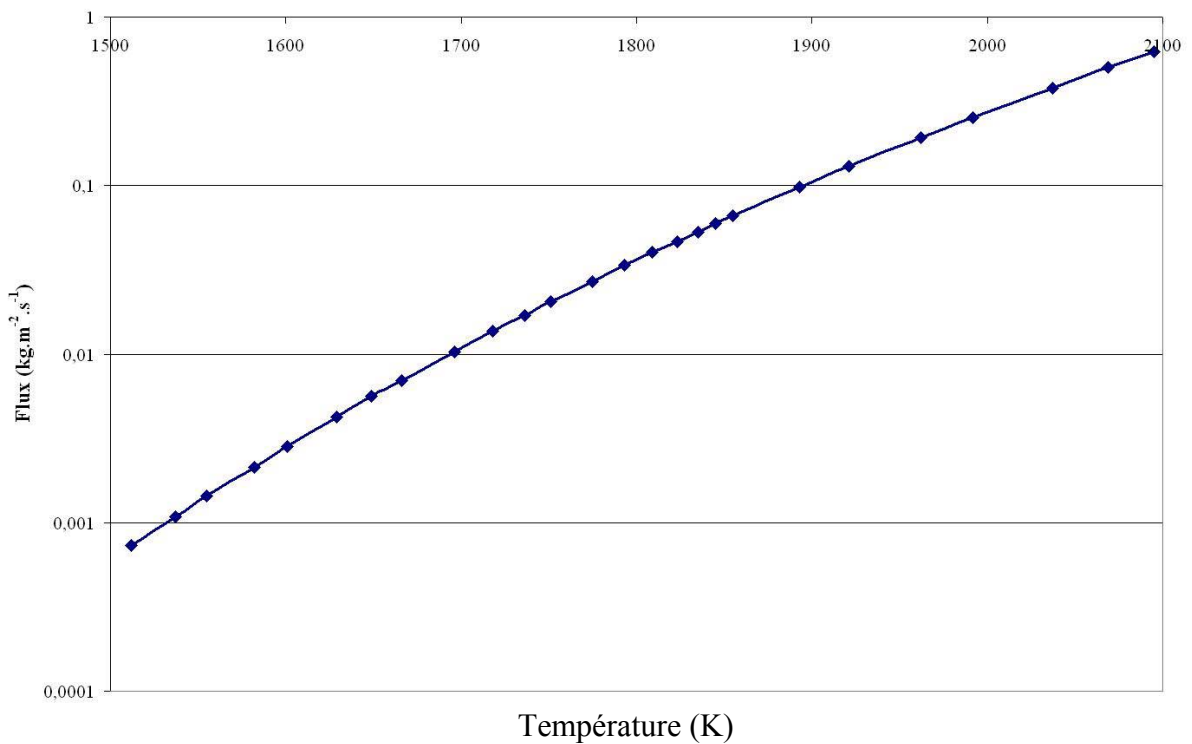
Sur cette figure nous avons rapporté les résultats obtenus par Balakrishnan [14] et nous constatons que nos résultats sont en très bon accord avec les siens. Nous avons suivi la même démarche pour l'aluminium et le cuivre et sur les figures III.15 et III.16 nous représentons



l'évolution des flux d'évaporation massiques en sortie de la couche de Knudsen en fonction de la température.



**Figure III.15 : Flux d'évaporation massique de l'aluminium en fonction de la température de surface**



**Figure III.16 : Flux d'évaporation massique du cuivre en fonction de la température de surface**

La densité de particules en sortie de la couche de Knudsen est encore trop élevée (environ  $5.10^{20}$  part.m<sup>-3</sup>) pour traiter l'évaporation à l'aide d'un algorithme de Monte Carlo. Une étape d'expansion diffusive s'avère donc nécessaire.

### III.2.3.2. Expansion diffusive

Dans le principe, au-dessus de la couche de Knudsen, deux cas extrêmes peuvent se produire :

- si le nombre de collisions est très élevé, la distribution des vitesses devient isotrope (distribution maxwellienne classique) et la vitesse d'écoulement (égale à la vitesse du son) tend vers zéro.
- si le nombre de collisions est très faible, ce qui correspond à un libre parcours moyen de l'ordre de 20 cm par exemple, nous aurons une diffusion libre. La vitesse des particules est alors la somme d'une vitesse d'écoulement connue et d'une vitesse thermique (dont la norme ainsi que l'orientation du vecteur vitesse seront déterminées par une méthode de Monte Carlo à partir d'une distribution maxwellienne à la température  $T_k$ ). Une approche de type collisionnelle Monte Carlo est applicable immédiatement.

Dans notre cas, le libre parcours moyen est de l'ordre du millimètre et le régime est intermédiaire (pour l'aluminium par exemple, la densité de particules passe de  $3,2.10^{21}$  à  $9,9.10^{20}$  part.m<sup>-3</sup> entre la surface et la sortie de la couche de Knudsen pour une température de surface de 1800 K). Une approche de type Monte Carlo n'est donc pas applicable directement avec une densité des particules évaporées aussi élevée.

Pour résoudre ce problème, une approche de type détente adiabatique est envisageable. Cependant, pour appliquer cette méthode, nous nous heurtons à la définition même de la température. En effet, pour pouvoir définir une température en chaque point de l'espace il est nécessaire que le nombre de collisions soit suffisant pour que la distribution des vitesses (hors vitesse d'écoulement) suive une maxwellienne. Dans notre cas, compte tenu du fait que le libre parcours moyen est de l'ordre du millimètre, la relaxation vers une distribution maxwellienne n'est possible que dans le cas d'une évolution spatiale lente des différentes grandeurs pour qu'un équilibre puisse être atteint. Une approche de type détente adiabatique n'est donc pas envisageable comme pour la modélisation d'une évaporation par ablation laser par exemple [12].

Nous proposons donc :

- de conserver la vitesse d'écoulement obtenue en sortie de la couche de Knudsen

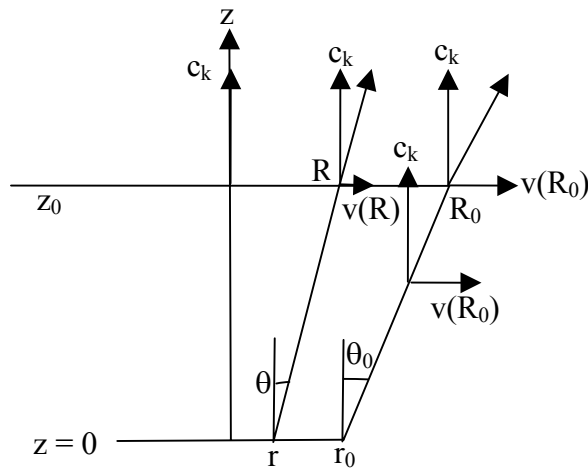
ce qui correspond à une vitesse selon  $z$   $c_k = \sqrt{\frac{\gamma k T_k}{m}} = \sqrt{\frac{\gamma}{2\beta_k^2}}$ ,

- d'introduire une vitesse de diffusion dans le plan perpendiculaire à  $z$ .

Afin de déterminer cette vitesse nous faisons les hypothèses suivantes :

- l'épaisseur de la couche de Knudsen est négligeable ( $z_{\text{Knudsen}} = 0$ ),
- la surface "d'évaporation" en sortie de la couche de Knudsen est considérée comme un disque de rayon  $r_0$  centré sur le point d'impact du faisceau d'électrons. Cette symétrie cylindrique est conservée quand  $z$  augmente,
- la densité des espèces est considérée comme constante à l'intérieur du disque et nulle en dehors. Cette hypothèse est réaliste (Balakrishan [14]) pour les faibles valeurs de  $z$  ( $z \leq 3$  cm).

L'ensemble des grandeurs que nous allons utiliser est présenté sur la figure III.17.



**Figure III.17 : Représentation de l'expansion diffuse**

Comme pour la couche de Knudsen il y a conservation des flux de masse, de quantité de mouvement et d'énergie.

**Flux de masse** : compte tenu de l'hypothèse faite sur la densité, le flux de masse s'écrit simplement :

$$\Phi_k = n_k m s_s = n_f m s_f \quad \text{avec} \quad s_s = \pi r_0^2 \text{ et } s_f = \pi R_0^2$$

où  $s_s$  est la surface d'évaporation en sortie de la couche de Knudsen,  $s_f$  est la surface en sortie de la zone diffusive (en  $z = z_0$ ) et  $n_f$  est la densité de particules en sortie de la zone diffusive (en  $z = z_0$ ).

Finalement :

$$n_f = n_k \left( \frac{r_0}{r_0 + z_0 \tan \theta_0} \right)^2 \quad (95).$$

**Flux de quantité de mouvement** : ce flux est conservé automatiquement du fait de la symétrie cylindrique de la source d'évaporation.

**Flux d'énergie** : nous admettons que la détente diffusive se réalise avec une diminution de température, qui se traduit, en périphérie de l'expansion (pour  $r = r_0$  en  $z = 0$  et  $r = R_0$  pour  $z = z_0$ ) par la relation de conservation suivante [8] :

$$\frac{1}{2} c_k^2 + \frac{C_p}{2 \Re \beta_k^2(r_0)} = \frac{1}{2} (c_k^2 + v(R_0)^2) + \frac{C_p}{2 \Re \beta_f^2(R_0)} \quad (96)$$

où  $\beta_k$  et  $\beta_f$  sont calculés respectivement pour la température  $T_k$  et la température  $T_f$

$$\left( \beta = \left( \frac{m}{2 k T} \right)^{1/2} \right).$$

Pour écrire cette relation, nous admettons que la vitesse de diffusion ne dépend pas de la position en  $z$ . Nous avons donc  $v(r_0) = v(R_0) = \sqrt{\frac{2 k T_k}{\pi m}}$  et  $C_p$  sera indépendant de la température. Cette hypothèse est parfaitement vérifiée pour l'aluminium et le cuivre ( $C_p = 2,5 \Re$ ).

Pour le titane, en sortie de la couche de Knudsen la température a déjà nettement diminué (pour  $T_s = 2400 \text{ K}$ , nous obtenons  $T_k \approx 1770 \text{ K}$ ). Les valeurs de  $C_p$  évoluent alors beaucoup moins vite en fonction de la température (voir figure II.7 paragraphe II.2.1.1.3) et nous prendrons une valeur moyenne  $C_p = 2,7 \Re$ .

En remarquant que  $v(R_0)^2 = \frac{1}{\pi \beta_k^2}$ , nous obtenons :

$$\frac{C_p T_k}{\mathfrak{R}} = \frac{T_k}{\pi} + \frac{C_p T_f(R_0)}{\mathfrak{R}} \quad (97),$$

ce qui conduit à :

$$T_f(R_0) = \left( 1 - \frac{\mathfrak{R}}{\pi C_p} \right) T_k \quad (98).$$

Cette température  $T_f(R_0)$  est valable uniquement en  $R_0$ .

Il nous reste désormais à définir les vitesses et les températures sur un rayon  $R$  quelconque en  $z = z_0$ . Pour cela, remarquons que :

$$R_0 = r_0 + z_0 \tan \theta_0 \quad \text{avec} \quad \tan \theta_0 = \frac{v(R_0)}{c_k} \quad (99)$$

ce qui peut s'écrire sous la forme  $\frac{v(R_0)}{R_0 - r_0} = \frac{c_k}{z_0}$  (100).

Par ailleurs,  $R = r + z_0 \tan \theta$  avec  $\tan \theta = \frac{v(R)}{c_k}$  ce qui conduit à  $\frac{v(R)}{R - r} = \frac{c_k}{z_0}$  (101).

Nous obtenons donc, compte tenu des relations (100) et (101) :

$$\frac{v(R)}{v(R_0)} = \frac{R - r}{R_0 - r_0}.$$

De plus comme  $\frac{R}{R_0} = \frac{r}{r_0} = \frac{R - r}{R_0 - r_0}$ , il vient facilement :

$$v(R) = \frac{R}{R_0} v(R_0) \quad (102).$$

Pour la température, nous reprenons l'équation (96) :

$$\frac{C_p}{2 \mathfrak{R} \beta_k^2(r_0)} = \frac{1}{2} \left( \frac{R}{R_0} \right)^2 v^2(R_0) + \frac{C_p}{2 \mathfrak{R} \beta_f^2(R)} \quad (103),$$

ce qui nous amène à la relation suivante :

$$T_f(R) = T_k \left( 1 - \frac{\mathfrak{R}}{\pi C_p} \frac{R^2}{R_0^2} \right) \quad (104).$$

### III.2.3.3. Simulation de type Monte Carlo

Comme dans le paragraphe III.2.2.1 nous simulons le point d'émission de la particule, repéré par ses coordonnées  $R$  et  $\varphi$  dans le repère cylindrique :

$$R = R_0 \sqrt{R_a} \quad \varphi = 2\pi R_a .$$

Quant à la vitesse, nous procédons comme suit. La vitesse de la particule est la somme de deux contributions : la première est une vitesse d'écoulement caractérisée par  $c_k$  et  $v(R)$  et la deuxième une vitesse d'agitation liée à la température (nous ne prenons en compte que les vitesses dont la composante suivant  $z$  est positive).

Ce tirage complet, contrairement au cas précédent où seul était intéressant la direction d'émission de la particule, est nécessaire aussi bien dans le cas d'un modèle sans collision (évaporation sous vide) que pour un modèle collisionnel (évaporation sous atmosphère résiduelle de gaz). En effet, c'est la connaissance de la vitesse d'éjection de la particule en sortie de la couche de diffusion qui permet de déterminer soit les coordonnées du point d'impact sur une paroi de l'enceinte, soit celles de la collision.

Il est donc nécessaire de connaître les composantes ( $V_x$ ,  $V_y$  et  $V_z$ ) de la vitesse thermique  $\vec{V}_T$ . Dans le paragraphe II.1.3.2.2.2, une méthode générale a été décrite afin de les déterminer précisément par leurs fonctions de distribution respectives (méthode "acceptation-réjection"). Bien que cette méthode permette d'obtenir  $\vec{V}_T$ , elle nécessite de nombreux tirages de nombres aléatoires afin de valider les trois coordonnées ce qui est pénalisant d'un point de vue temps de calcul. Nous avons préféré déterminer la norme puis les angles polaires de  $\vec{V}_T$ .

- Détermination de la norme  $V_T$  de  $\vec{V}_T$  :

D'après le paragraphe II.1.1.2, nous savons que (4) :

$$\frac{dn}{n} = \left(\frac{\beta^2}{\pi}\right)^{3/2} V^2 \exp(-\beta^2 V^2) \sin\theta \, d\theta \, d\varphi \, dV .$$

Nous pouvons donc écrire :

$$dn(V_T, \theta, \varphi) = n \left(\frac{\beta^2}{\pi}\right)^{3/2} V_T^2 \exp(-\beta^2 V_T^2) \sin\theta \, d\theta \, d\varphi \, dV_T = \frac{n}{4\pi} f_{V_T} \sin\theta \, d\theta \, d\varphi \, dV_T \quad (105)$$

où  $f_{V_T} = \frac{4\beta^3}{\pi^{1/2}} V_T^2 \exp(-\beta^2 V_T^2)$ .

La distribution  $F_{V_T}$  de la vitesse s'écrit :

$$F_{V_T} = \frac{4}{\pi^{1/2}} \beta^3 \int_0^{V_T} V_T^2 \exp(-\beta^2 V_T^2) dV_T \quad (106).$$

Après une intégration par partie nous déterminons :

$$F_{V_T} = \text{erf}(\beta V_T) - \frac{2\beta V_T}{\pi^{1/2}} \exp(-\beta^2 V_T^2) \quad (107).$$

Cette expression ne peut pas être inversée et nous devons donc utiliser la méthode "acceptation-réjection" afin de déterminer  $V_T$ . Pour cela nous devons calculer le maximum de la fonction  $f_{V_T}$  (voir paragraphe II.1.3.2.2.2) qui est obtenu quand la dérivée de cette fonction prend la valeur zéro. Un calcul simple montre que ce maximum est atteint quand  $\beta V_T = 1$ , ce qui conduit à :

$$f_{V_T}(\text{max}) = \frac{4\beta}{e \pi^{1/2}} \quad (108).$$

Nous introduisons alors une nouvelle fonction :

$$f_{V_T}^1 = \frac{f_{V_T}}{f_{V_T}(\text{max})} = e \beta^2 V_T^2 \exp(-\beta^2 V_T^2) \quad (109).$$

Il faut encore choisir une valeur de coupure pour  $a = \beta V_T$ , la valeur zéro étant imposée (dans le cas présenté au paragraphe II.1.3.2.2.2 nous avons choisi  $((\beta V)_{\min} = -3$  et  $(\beta V)_{\max} = 3)$ ).

Nous avons fixé  $a = (\beta V_T)_{\max} = 4$ , en effet pour cette valeur :

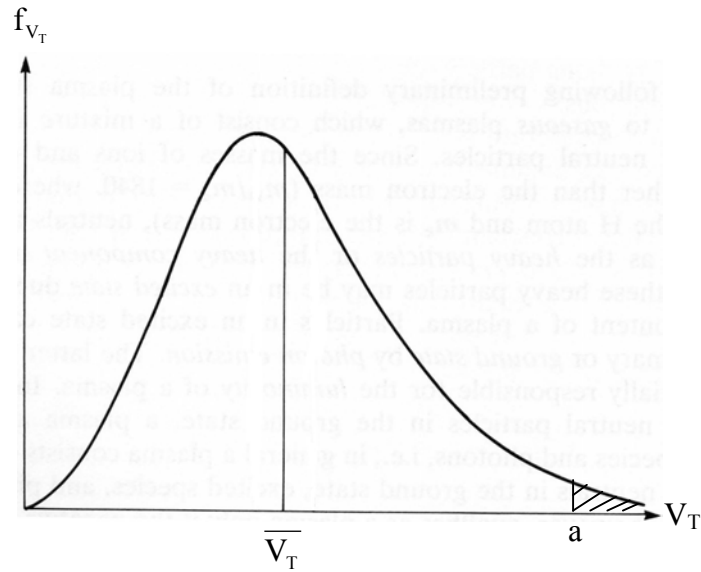
$$F_{V_T} = \text{erf}(4) - \frac{2 \times 4}{\pi^{1/2}} \exp(-16) \approx 0,99999947,$$

c'est-à-dire que seulement  $5,3 \cdot 10^{-7}$  valeurs des vitesses ne seront pas prises en compte (figure III.18).

Alors :

$$V_T = \frac{4 R_a}{\beta} \quad \text{et} \quad f_{V_T}^1 = 16 e R_a^2 \exp(-16 R_a^2) \quad (110).$$

Finalement l'acceptation ou le rejet de  $V_T$  s'effectuera comme au paragraphe II.1.3.2.2.2.



**Figure 18 : Fonction de distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann,**  
**avec  $\overline{V_T}$  la vitesse thermique moyenne**

- La détermination des angles polaires se fait simplement :

pour  $\varphi$  :  $\varphi_1 = 2 \pi R_a$ ,

pour  $\theta$  :  $\theta_1 = \text{Arccos}(1 - 2 R_a)$ , en effet, contrairement au paragraphe III.2.2.2,

nous devons choisir un nombre compris entre -1 et 1 et non entre 0 et 1 dans ce cas de figure.

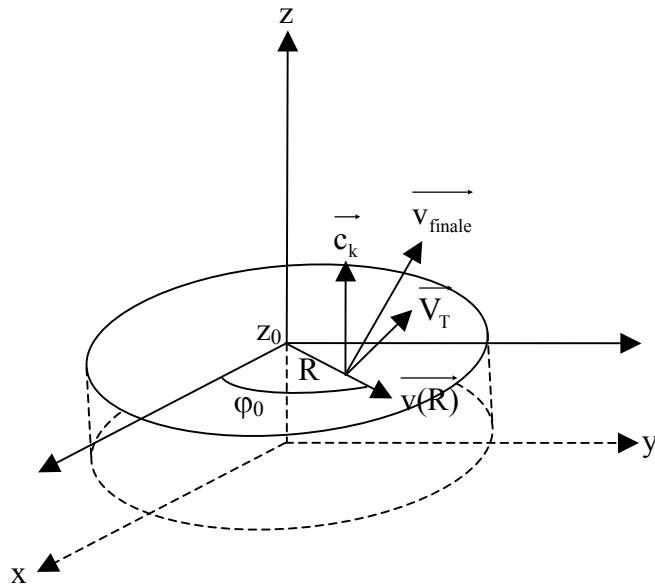
Connaissant  $V_T$ ,  $\theta_1$  et  $\varphi_1$ , nous pouvons écrire le vecteur vitesse thermique :

$$\overrightarrow{V_T} \begin{vmatrix} V_T \sin\theta_1 \cos\varphi_1 \\ V_T \sin\theta_1 \sin\varphi_1 \\ V_T \cos\theta_1 \end{vmatrix}$$

Rappelons que la vitesse finale  $v_{\text{finale}}$  est la somme de trois composantes (représentées sur la figure III.19):

$$\overrightarrow{v_{\text{finale}}} = \overrightarrow{c_k} + \overrightarrow{v(R)} + \overrightarrow{V_T} = \begin{vmatrix} v(R) \cos\varphi_0 + V_T \sin\theta_1 \cos\varphi_1 \\ v(R) \sin\varphi_0 + V_T \sin\theta_1 \sin\varphi_1 \\ c_k + V_T \cos\theta_1 \end{vmatrix}$$





**Figure III.19 : Représentation des différentes vitesses permettant de déterminer  $\vec{V}_{finale}$**

#### III.2.3.4. Coordonnées du point de dépôt

Les coordonnées du point P (x, y, z) de dépôt sur le substrat sont obtenues par les équations :

- calcul du temps de vol entre le point d'émission et le point de dépôt :

$$t = \frac{z - z_0}{V_{finale,z}} \quad (111),$$

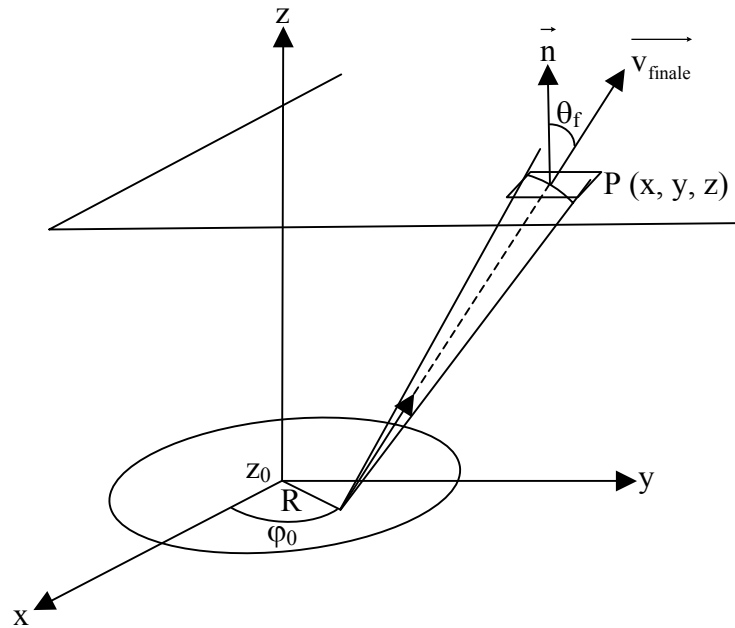
- les coordonnées du point de dépôt s'obtiennent par la démarche suivante :

$$x = v_{finale,x} t \text{ et } y = v_{finale,y} t.$$

La surface du substrat étant divisée en surface unitaire, pour remonter à la masse déposée, il est nécessaire de pondérer nos résultats par l'angle  $\theta_f$  entre le vecteur normale à la surface du substrat et le vecteur vitesse :

$$\cos\theta_f = \frac{V_{finale,z}}{\|V_{finale}\|} \quad (112).$$

Sur la figure III.20 nous avons représenté les différents paramètres pris en compte au point de dépôt.



**Figure III.20 : Représentation des coordonnées du point de dépôt**

Nous pouvons ainsi incrémenter de 1 le nombre total de particules tombant sur la cellule de la grille maillant le substrat, sur laquelle est situé le point  $P(x, y, z)$  (voir chapitre III.2.1.1). Le calcul de l'épaisseur sera alors effectué suivant la loi d'échelle expliquée au paragraphe III.2.1.3.

Le prochain paragraphe va permettre de comparer ces trois approches avec les résultats expérimentaux.

### III.3. Comparaison des modèles et validation expérimentale

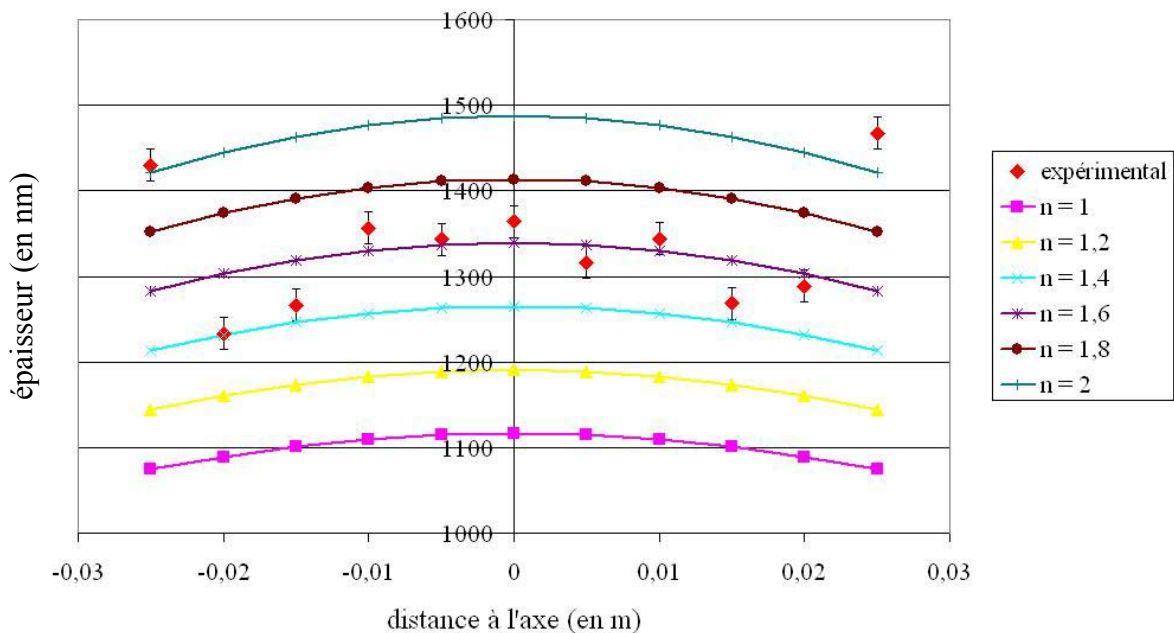
Pour valider les modèles, un dépôt de titane a été réalisé sur un substrat de 5 cm de longueur pour 2 cm de largeur, centré au dessus de la source d'évaporation à une distance de 20 cm sous une pression à l'intérieur de l'enceinte de 0,01 Pa. La pesée du lingot de titane avant et après l'évaporation a permis de déterminer la vitesse d'évaporation  $v_e = 0,75 \text{ mg.s}^{-1}$ .

#### III.3.1. Validation de l'approche formelle

Pour valider cette approche, l'hypothèse de la source ponctuelle a été retenue (voir paragraphe III.1.3), et le profil en épaisseur a été calculé grâce à l'équation (53), en prenant comme fonction de distribution spatiale des atomes évaporés, celle obtenue pour les fortes vitesses d'évaporation :

$$g(\theta) = \frac{n+1}{2\pi} \cos^n \theta \quad \text{où } n \text{ prend respectivement les valeurs } 1, 1,2, 1,4, 1,6, 1,8 \text{ et } 2.$$

Les résultats obtenus sont comparés avec le profil expérimental sur la figure III.21.



**Figure III.21 : Validation expérimentale de l'approche formelle**

Il ressort de cette figure que les profils en épaisseur calculés ont tous sensiblement la même allure. Cela s'explique par le fait que les substrats sont positionnés à 20 cm au-dessus de la source et ont une longueur de 5 cm. Sur cette distance, les variations des profils d'épaisseur résultant d'une loi d'évaporation en  $\cos \theta$  et  $\cos^2 \theta$  sont peu sensibles (valeurs extrêmes du paramètre  $n$ ). Par ailleurs on observe une bonne concordance, tant pour les valeurs que pour

l'allure, entre le profil en épaisseur mesuré et le profil en épaisseur calculé avec un paramètre  $n$  compris entre 1,4 et 1,6. Il faut noter que les deux points de mesure, correspondant à une distance à l'axe de la source d'évaporation de 2,5 cm, ont une épaisseur "anormalement" élevée : environ 1430 nm alors que l'épaisseur au centre, qui devrait correspondre à l'épaisseur maximale, n'est que de 1360 nm. Ce phénomène s'explique par le fait que le cache positionné entre la source d'évaporation et le substrat afin d'éviter qu'un dépôt ne se forme sur le substrat pendant la phase préparatoire (mise en fusion du lingot), ne joue "qu'imparfaitement" son rôle pour les deux extrémités du substrat.

Malgré cela, ces résultats montrent que l'approche formelle permet de simuler très correctement le profil en épaisseur d'un dépôt sur un substrat fixe.

Nous allons maintenant regarder ce qu'il en est pour la première approche de type Monte Carlo.

### III.3.2. Validation de la première approche de type Monte Carlo

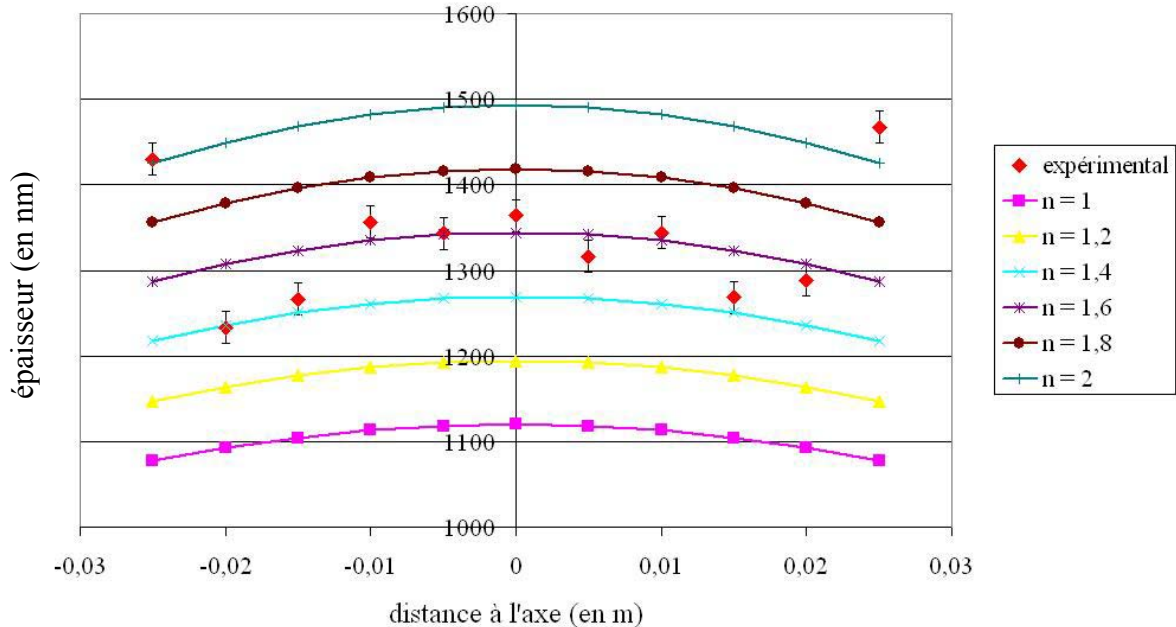
Comme pour l'approche formelle, nous avons utilisé la fonction de distribution spatiale pour les fortes vitesses d'évaporation. Les paramètres utilisés pour la simulation sont les suivants :

- nombre de particules simulées égal à 100 millions,
- surface des cases pour la grille de résultat égale à  $1 \text{ cm}^2$ ,
- paramètre  $n$  variant de 1 à 2 par pas de 0,2.

Les différents profils en épaisseur simulés sont comparés à la mesure expérimentale sur la figure III.22.

Comme pour l'approche formelle, nous constatons que l'allure du profil en épaisseur varie peu en fonction du paramètre  $n$  pour les distances à l'axe considérées. De même, la valeur du paramètre  $n$  qui donne un profil en épaisseur théorique permettant de reproduire au mieux le profil en épaisseur expérimental est identique à celle obtenue par l'approche formelle, soit entre 1,4 et 1,6. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que la fonction de distribution spatiale des atomes évaporés est la même pour les deux approches et que la seule différence entre ces deux modèles est la manière de calculer l'intégrale double de l'équation (59) ou sa forme simplifiée (l'équation (53)). Notons que nous avons choisi d'utiliser une distribution spatiale des atomes évaporés qui correspond aux fortes vitesses d'évaporation. Or, nous déterminons un paramètre  $n$  proche de la valeur 1 (entre 1,4 et 1,6). C'est-à-dire que nous sommes proche de la valeur de Knudsen (équation (15) paragraphe III.1.2.1.) qui correspond au cas des faibles vitesses d'évaporation. Nous constatons alors que l'équation (17) permet de bien

simuler la distribution spatiale des atomes évaporés dans le cas des faibles vitesses d'évaporation. Nous avons conservé cette équation car elle possède un paramètre empirique (le paramètre  $n$ ) qui nous permet de mieux simuler la fonction de distribution spatiale des atomes évaporés. Dans la première approche nous la calculons numériquement alors que dans la deuxième nous la calculons par une approche statistique de type Monte Carlo.



**Figure III.22 : Validation expérimentale de la première approche de type Monte Carlo**

Finalement, les conclusions concernant cette approche sont les mêmes que celles de l'approche formelle.

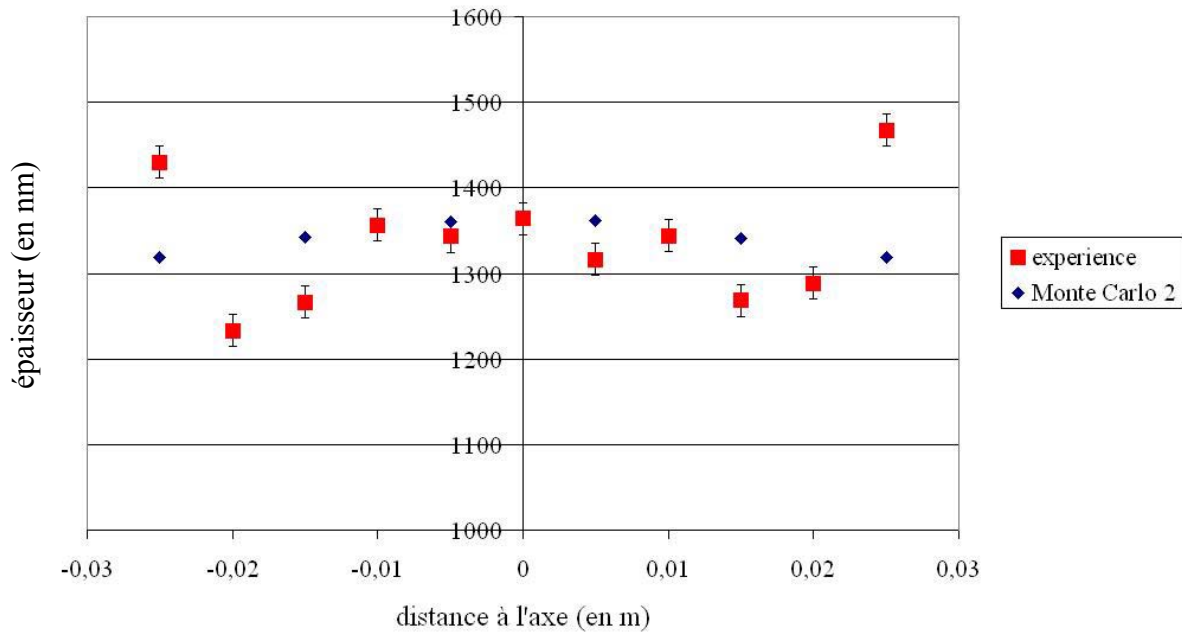
Nous allons maintenant nous intéresser à la deuxième approche de type Monte Carlo.

### III.3.3. Validation de la deuxième approche de type Monte Carlo

Contrairement aux deux autres approches, ce modèle n'introduit pas de paramètre empirique comme le paramètre  $n$  dans les approches précédentes, et permet la détermination de la vitesse des particules. Ceci nécessite donc, dans un premier temps, de mesurer expérimentalement la température de surface de la source d'évaporation. Cette température à la surface  $T_s$  a été évaluée, à partir des mesures effectuées par pyrométrie optique, à **2230 K** sur le dépôt de titane réalisé. La connaissance de cette température permet de déterminer la densité de titane à la surface de la source d'évaporation ( $n_s = 5,09 \cdot 10^{20}$  part. $m^{-3}$ ). Ces données constituent les paramètres de base de la deuxième approche de type Monte Carlo.

Afin de pouvoir comparer les résultats des deux approches statistiques, nous avons gardé les mêmes paramètres de simulation que ceux énoncés précédemment (100 millions de particules

simulées, la surface des cases de la grille égale à  $1 \text{ cm}^2$ ). Le résultat de la simulation comparé à la mesure expérimentale est présenté sur la figure III.23.



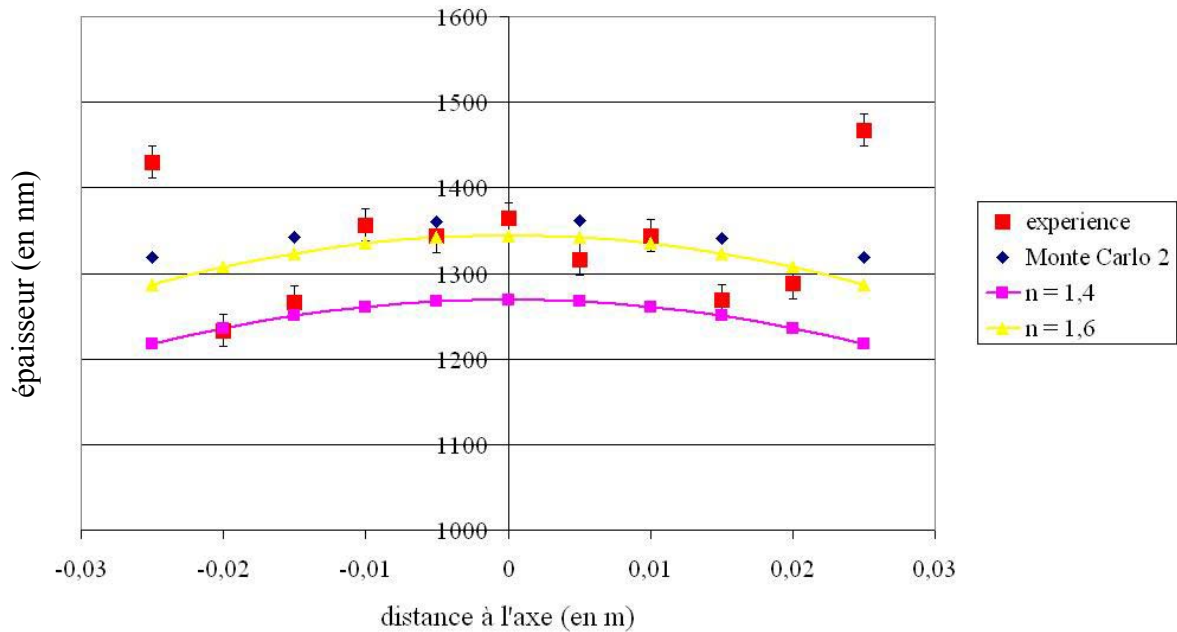
**Figure III.23 : Validation expérimentale de la deuxième approche de type Monte Carlo**

Nous constatons une bonne corrélation entre la simulation et l'expérience tant du point de vue de l'allure du profil que des valeurs obtenues. Nous pouvons en conclure que, dans le cas des faibles vitesses d'évaporation, l'hypothèse du flux sonique est validée. En revanche, dans le cas des fortes vitesses d'évaporation, le rapport entre la vitesse de diffusion perpendiculaire à la source  $c_k$  et la vitesse de diffusion latérale  $v(r_0)$  devrait être d'autant plus grand que la vitesse d'évaporation sera élevée. Dans ce cas, l'hypothèse du flux sonique n'est plus valable. Ce cas de figure ne sera pas abordé ici puisque les vitesses d'évaporation utilisées restent dans la limite des faibles vitesses d'évaporation.

### III.3.4. Comparaison entre les deux approches de type Monte Carlo

Nous avons reporté sur la figure III.24 la courbe expérimentale, ainsi que les courbes simulées pour un paramètre  $n$  égal à 1,4 et 1,6 du premier modèle de type Monte Carlo et la courbe obtenue avec le deuxième modèle de type Monte Carlo.

Nous constatons que la courbe simulée avec un paramètre  $n$  égal à 1,6 est très proche de celle simulée par la deuxième approche et que ce sont les deux courbes qui sont le plus en accord avec la courbe expérimentale.



**Figure III.24 : Comparaison entre les deux approches de type Monte Carlo**

Les résultats obtenus par cette comparaison montrent que les trois modèles que nous avons présentés simulent correctement le profil en épaisseur d'une évaporation à partir d'un seul creuset avec un porte-substrats fixe. Le modèle le plus judicieux entre ces trois est donc le plus rapide. Il est évident que l'approche formelle est de loin la plus rapide et la plus facilement à mettre en place.

Cependant, nous cherchons à simuler la co-évaporation de métaux avec un porte-substrats en rotation. Bien que nécessaire, l'étape que nous venons de franchir n'est pas suffisante. Elle a permis de présenter les différents types de modèles qui vont nous servir de base pour la suite.

## Références bibliographiques du chapitre III :

- [1] A. Malaurie, "Modélisation des mécanismes de transport de la vapeur métallique dans les techniques de dépôt physique en phase vapeur", Thèse, Université de Limoges, (1995)
- [2] A.H. Stroud, "Approximate Calculation of Multiple Integrals", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, (1971)
- [3] P. Delmotte, "Simulation par la méthode de Monte Carlo des phénomènes physiques intervenant dans l'élaboration par évaporation de films utilisés dans des dispositifs intégrés pour les télécommunications", DEA, Université de Limoges, (2201)
- [4] S. I. Anisimov, Sov. Phys. JETP, **27**, 5047 (1968)
- [5] R. Kelly, R. W. Dreyfus, Surf. Scien., **198**, 263 (1988) ; Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. B, **65**, 341, (1988)
- [6] R. Kelly , J. Chem. Phys., **92**, 5047 (1990)
- [7] R. Kelly, A. Miotello, B. Braren, A. Gupta, K. Casey, Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. B, **65**, 187 (1992)
- [8] C. J. Knight, AIAA J., **17**, 519 (1979)
- [9] I. Noorbacha, R. Lucchese, Y. Zeiri, J. Chem. Phys., **86**, 5816 (1987)
- [10] I. Noorbacha, R. Lucchese, Y. Zeiri, Phys. Rev., **B36**, 4978 (1987)
- [11] I. Noorbacha, R. Lucchese, Y. Zeiri, J. Chem. Phys., **89**, 5251 (1988)
- [12] F. Garrelie, "Simulation Monte Carlo de l'expansion d'un panache plasma créé par ablation laser – Comparaison avec l'expérience", Thèse, Université de Limoges, (1998)
- [13] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids, Wiley ed., (1967)
- [14] J. Balakrishan, L. D. Boyd, D. G. Braun, "Monte Carlo simulation of vapour transport in physical vapour deposition of titanium", J. Vac. Sci. Technol. A, **18**, 907 (2000)
- [15] R. S. Freund, R. C. Wetzal, R. J. Shul, T. R. Hayes, Phys. Rev. A, **7**, 3575 (1990)
- [16] G. A. Bird, "Molecular Dynamics and the direct Simulation of Gas Flows", Ed. Clarendon Oxford, (1994)



#### IV. ETUDE DE LA CO-EVAPORATION DE TROIS METAUX EN L'ABSENCE DE COLLISION



Dans le précédent chapitre, nous avons présenté trois approches différentes permettant de simuler le processus d'évaporation sous vide dans une enceinte possédant une seule source d'évaporation, vers un substrat qui reste fixe durant la phase de dépôt. Or, les matériaux ferrites sont des oxydes de composition complexe et leur évaporation à partir d'une seule source ne permet pas d'obtenir des films présentant la stœchiométrie attendue. Pour résoudre ce problème, il convient d'évaporer indépendamment les différents oxydes entrant dans la composition du matériau. C'est pourquoi l'équipe C2M s'est dotée d'un dispositif de co-évaporation par faisceaux d'électrons, possédant trois sources d'évaporation indépendantes et un porte-substrats muni d'un système de rotation.

Les modèles développés doivent donc permettre de simuler les processus physiques intervenant dans l'élaboration des couches.

L'approche formelle ne pourra donc plus être utilisée dans ce cas de figure dans la mesure où elle ne permet pas de prendre en compte la rotation du porte-substrats. Pour les deux approches de type Monte Carlo, il convient d'effectuer deux modifications essentielles par rapport aux modèles simulant l'évaporation d'un matériau à partir d'un seul creuset :

- l'évaporation s'effectue maintenant à partir de trois sources,
- le porte-substrats effectue une rotation au-dessus des sources.

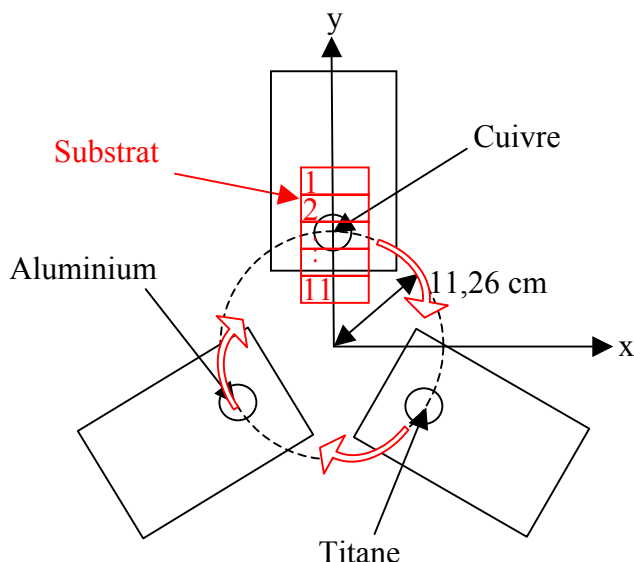
Les simulations sont toujours effectuées en supposant qu'il n'y a pas de collision entre les atomes évaporés et l'atmosphère résiduelle ( $p \leq 10^{-3}$  Pa). Toutefois il convient de vérifier qu'il n'y a pas non plus d'interactions entre les atomes évaporés provenant des différentes sources. Nous présenterons donc dans un premier temps les résultats expérimentaux que nous avons obtenus afin de confirmer ou non cette hypothèse.

### **IV.1. Résultats expérimentaux**

Le dispositif expérimental utilisé est celui décrit au chapitre I. Les évaporations sont réalisées à partir des sources d'aluminium, de cuivre et de titane sous une pression de 0,01 Pa. Les films se déposent sur un substrat en verre de longueur 5 cm et de largeur 2 cm, recouvert tous les 0,5 cm par un morceau de téflon de largeur 0,5 cm, afin de créer des marches entre le film et le substrat permettant de mesurer l'épaisseur du dépôt.

Cette mesure sera effectuée en onze points le long de l'échantillon, le point numéro 1 étant le point le plus éloigné du centre du cercle décrit lors de la rotation du substrat (figure IV.1). Chaque métal a d'abord été évaporé individuellement pendant 10 minutes, le porte-substrats décrivant une rotation à une vitesse de trois tours par minute, à une distance de 23,5 cm au-dessus des sources. La pesée des lingots avant et après l'évaporation a permis de déterminer la

vitesse d'évaporation des matériaux en  $\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$ . Ensuite, les trois métaux ont été évaporés simultanément et déposés sur un substrat positionné à l'instant initial au-dessus de la source de cuivre, puis mis en rotation à respectivement trois et dix tours par minute.



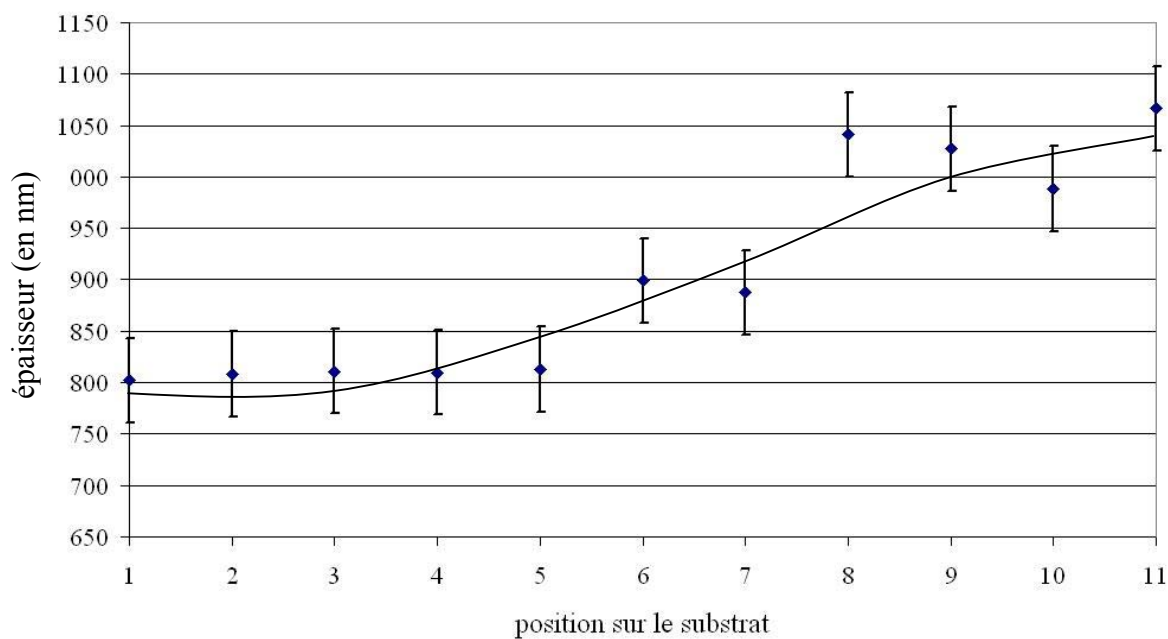
**Figure IV.1 : Positionnement des sources d'évaporation et du substrat**

Nous allons maintenant présenter les résultats obtenus pour les profils en épaisseur. Nous nous intéresserons d'abord aux profils obtenus pour les évaporations indépendantes.

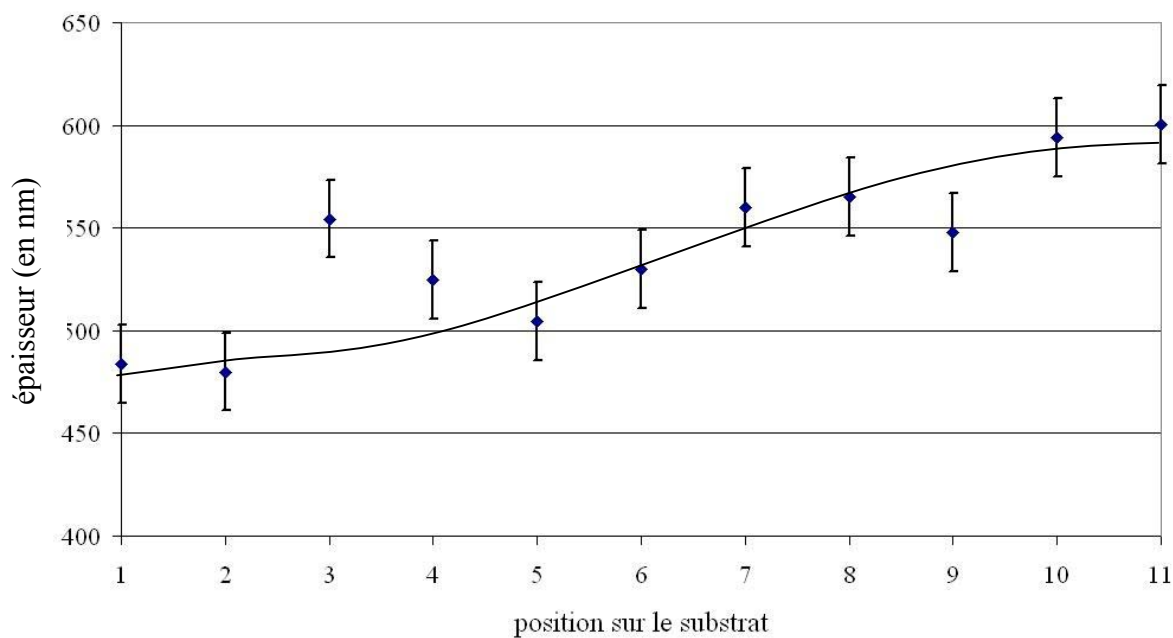
#### **IV.1.1. Evaporations indépendantes**

Les figures IV.2, IV.3 et IV.4 présentent les résultats obtenus pour respectivement l'aluminium, le cuivre et le titane.

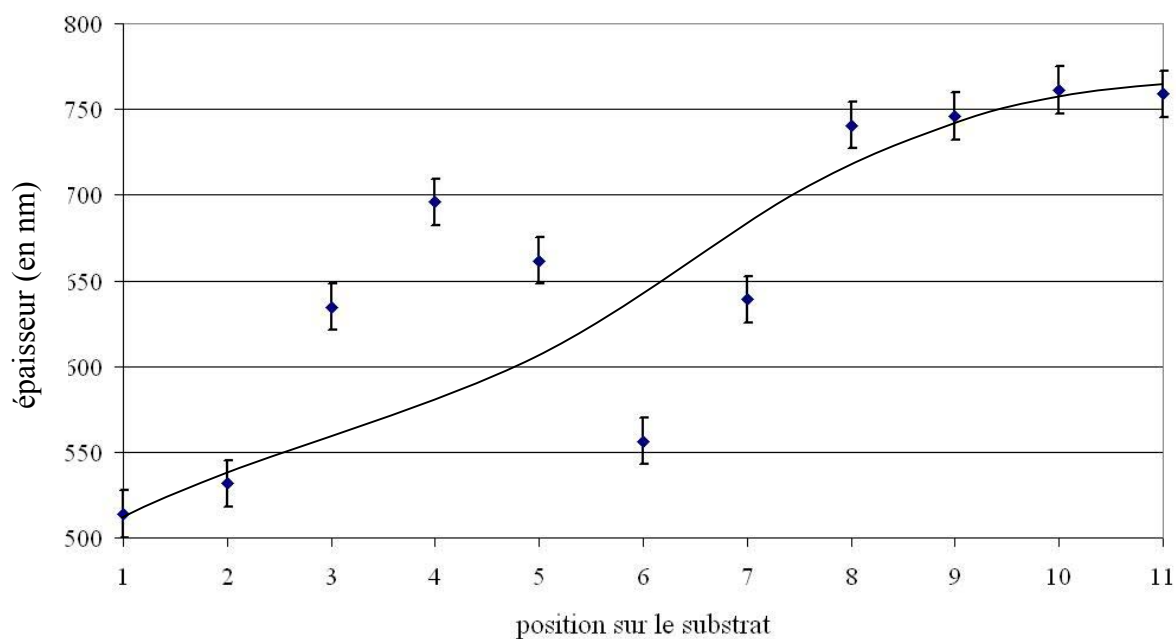
Sur ces trois figures nous notons que le dépôt est d'autant plus épais que la position sur l'échantillon est proche du centre de la rotation, c'est-à-dire que nous avons un dépôt plus épais pour la position 11 que pour la position 1 et cela quelle que soit la position de la source d'évaporation. Nous avons alors constaté que l'épaisseur déposée est maximale au centre du cercle décrit par le substrat lors de sa rotation. Ce résultat diffère de celui obtenu dans le cas où le substrat est fixe : le maximum est alors mesuré à la verticale de la source d'évaporation (voir paragraphe III). Nous avons ensuite une symétrie cylindrique autour du maximum d'épaisseur et cela dans les deux cas.



**Figure IV.2 : Profil en épaisseur de l'aluminium**  
**à une vitesse d'évaporation de  $1,1 \text{ mg.s}^{-1}$**



**Figure IV.3 : Profil en épaisseur du cuivre à une vitesse d'évaporation de  $2,2 \text{ mg.s}^{-1}$**



**Figure IV.4 : Profil en épaisseur du titane à une vitesse d'évaporation de  $1,4 \text{ mg.s}^{-1}$**

Nous avons ensuite réalisé des dépôts en évaporation simultanée en gardant les mêmes conditions expérimentales.

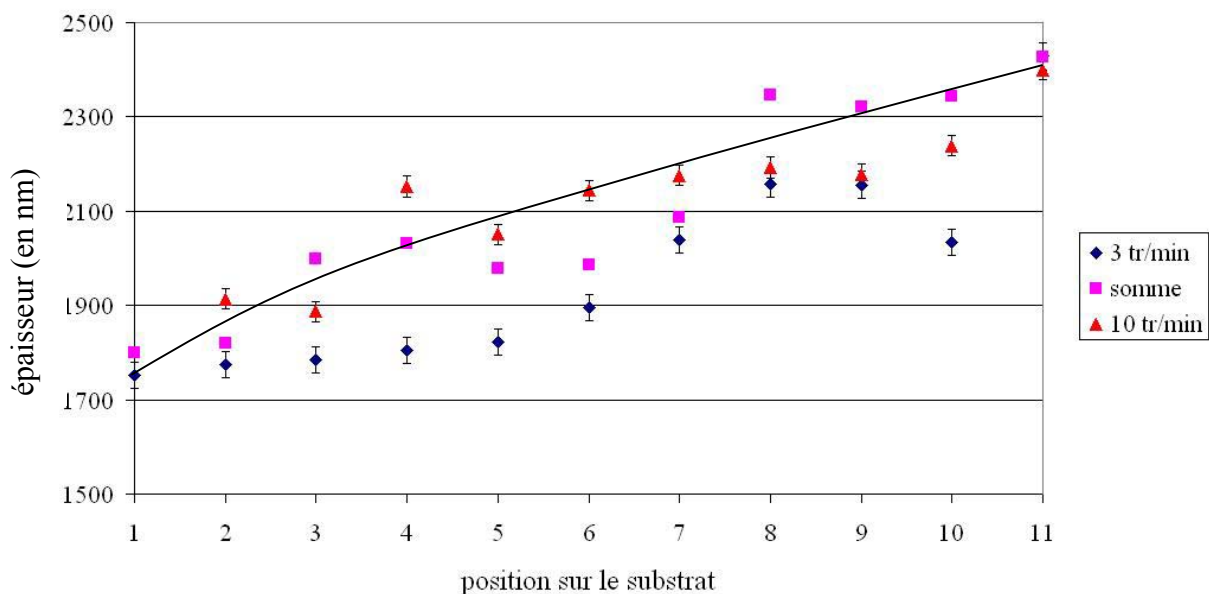
#### IV.1.2. Co-évaporation

Nous avons été confrontés à deux problèmes purement expérimentaux, nous empêchant de contrôler parfaitement la co-évaporation des métaux utilisés :

- il est impossible de commencer l'évaporation des métaux de manière simultanée. En effet, l'aluminium, le cuivre et le titane ne s'évaporent pas à la même température (2792, 2835 et 3560 K à  $10^5$  Pa pour respectivement l'aluminium, le cuivre et le titane). Un cache est donc interposé entre les sources et le substrat jusqu'à ce que les trois métaux soient mis en ébullition, avec la vitesse d'évaporation voulue. Il s'ensuit que la pesée des lingots avant et après dépôt, induit une surestimation de la masse réellement évaporée pour le dépôt (il ne faudrait pas tenir compte de ce qui se dépose sur le cache pendant la phase préliminaire au début du dépôt),

- par ailleurs, nous avons constaté que les balances à quartz permettant de contrôler la vitesse d'évaporation sont sensibles aux atomes provenant de toutes les sources d'évaporation. Ainsi, la balance à quartz située au-dessus de la source d'aluminium enregistre aussi l'arrivée d'atomes provenant des sources de cuivre et de titane. Il nous faut donc prendre en compte ces interactions afin de se placer dans les mêmes conditions expérimentales que lors des évaporations indépendantes.

Les résultats obtenus sont reportés sur la figure IV.5. Nous avons représenté sur la même figure les profils en épaisseur sur un substrat en rotation à une vitesse de 3 et 10 tours par minute, et la somme des épaisseurs mesurées dans le paragraphe précédent pour des évaporations indépendantes des trois métaux et une vitesse de rotation du substrat de 3 tours par minute.



**Figure IV.5 : Comparaison des profils en épaisseurs pour 3, 10 tours par minute et la somme des évaporations indépendantes**

Cette figure confirme d'une part l'hypothèse selon laquelle il n'y a pas d'interaction entre les particules issues de deux sources différentes ; en effet, l'allure de la courbe représentant la somme des épaisseurs des trois évaporations indépendantes est sensiblement identique à celle de la co-évaporation simultanée des trois métaux, pour une même vitesse de rotation du substrat de 3 tours par minute.

D'autre part, il apparaît que le profil en épaisseur le long de l'échantillon est indépendant de la vitesse de rotation du porte-substrats. Ce résultat semble logique dans la mesure où, pour une durée donnée de dépôt, la durée d'exposition d'une position sur le substrat est la même quelle que soit la vitesse de rotation du substrat : plus celle-ci est élevée, plus le substrat passe rapidement au-dessus des sources mais plus il y passe souvent. Nous obtenons donc la même répartition en épaisseur aux faibles vitesses de rotation du substrat qu'aux fortes vitesses, ce qui change dans les deux cas étant la répartition en composition des éléments métalliques dans l'épaisseur de la couche, comme nous le verrons plus loin.

Après avoir présenté les résultats expérimentaux, nous allons maintenant décrire comment nous avons simulé la rotation du porte-substrats et déterminé la composition des dépôts dans l'épaisseur. Cette partie est développée de manière similaire dans les deux approches de type Monte Carlo et tient compte de l'hypothèse de non interaction des particules évaporées à partir des différentes sources.

## **IV.2. Rotation du substrat et profil en composition dans l'épaisseur de la couche**

Dans cette partie nous nous contenterons de décrire la prise en compte de la rotation du substrat dans le programme, les résultats faisant l'objet des paragraphes IV.3 et IV.4.

### **IV.2.1. Rotation du porte-substrats**

Comme le montre la figure III.6 (paragraphe III.1.2.1.1), le substrat est identifié à une grille dont le nombre de cellules est lié à la précision du calcul. Il est alors très difficile de simuler la rotation de cette grille.

Nous nous sommes donc interrogés sur la relation liant les sources et le substrat durant la rotation. Il est évident que les sources d'évaporation restent fixes durant le dépôt. Cependant, la rotation du porte-substrats peut être simulée suivant deux approches différentes :

- les sources d'évaporation sont fixes et le porte-substrats tourne,
- le porte-substrats est fixe et les sources d'évaporation tournent.

D'un point de vue théorique, les deux approches sont identiques. Il faut toutefois faire attention à deux conditions particulières :

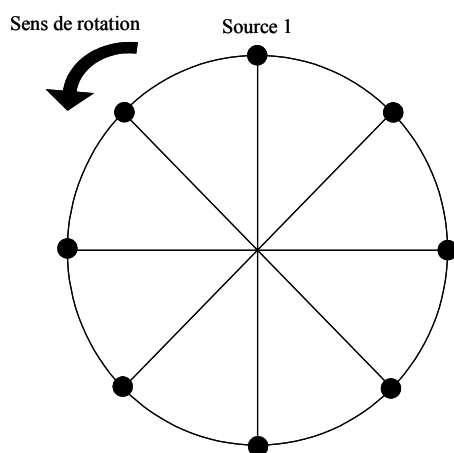
- il ne faut pas oublier d'inverser le sens de rotation selon que l'on considère soit le substrat soit les sources,
- il faut tenir compte de l'orientation des sources par rapport au substrat ; cette difficulté a pu être contournée grâce au procédé de simulation de la direction d'émission que nous utilisons, puisque les sources n'ont pas de direction d'évaporation privilégiée.

Le procédé de simulation étant choisi, nous devons maintenant simuler la rotation des sources d'évaporation. En effet, dans le programme, les sources sont simulées par des disques représentant les creusets d'évaporation. Pour intégrer la rotation des sources dans nos programmes, il suffit de calculer la position du centre de ces disques durant le mouvement.



### IV.2.2. Mise en place de l'algorithme rotation

D'un point de vue pratique, les sources doivent décrire un cercle durant la rotation. La programmation d'une rotation continue des sources étant impossible, nous avons discrétisé le problème en sectionnant le cercle décrit lors du mouvement de rotation des sources en un nombre fini de points (voir figure IV.6).



**Figure IV.6: Exemple de discrétisation de la rotation de la source 1**

Pour pouvoir prendre en compte tous les cas de figure, l'utilisateur saisit la précision qu'il souhaite pour son calcul. Il faut noter que cette précision est directement liée au nombre de particules évaporées que l'on souhaite simuler. En effet, avoir une discrétisation importante avec un nombre insuffisant de particules simulées ne conduirait pas à une simulation réaliste du dépôt.

Une autre information est nécessaire : comment passer d'un point de discrétisation à l'autre ? Pour cela nous avons émis l'hypothèse que les paramètres du dépôt (vitesse d'évaporation, cône d'évaporation...) restaient constants pour chaque source durant toute la durée du dépôt. Nous pouvons ainsi calculer le nombre de particules évaporées entre deux positions successives. Nous avons alors choisi arbitrairement que toutes les particules étaient évaporées en un point unique, qui correspond au milieu de deux points de discrétisation consécutifs (voir figure IV.7).

Nous constatons ainsi que le nombre de points de discrétisation  $\mathcal{N}$  est égal au nombre de points d'évaporation.

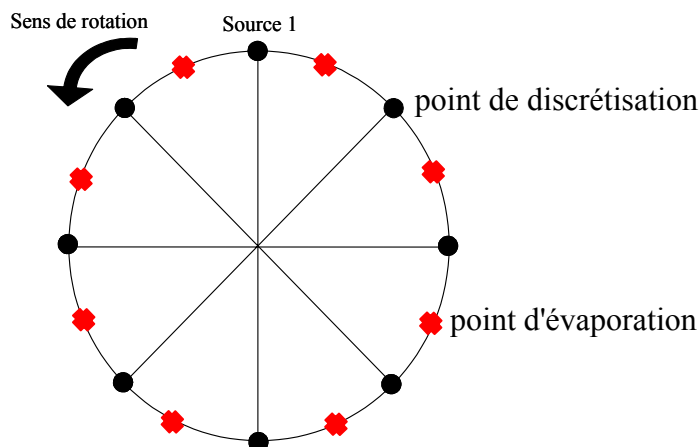
Pour connaître de façon précise le nombre de particules évaporées en un point d'éjection, nous devons calculer le nombre de tours complets,  $\Lambda$ , réalisés durant le dépôt ainsi que la position

du porte-substrats à la fin du dépôt  $\Xi$ . Connaissant la durée du dépôt ainsi que la vitesse de rotation du porte-substrats, nous pouvons déterminer le nombre de points d'évaporation :

$$\Psi = \mathcal{G} \Lambda + \Xi .$$

Sachant que le nombre total de particules simulées  $N_e$  va se répartir équitablement sur tous les points d'évaporation  $\Psi$ , le nombre de particules simulées  $N_r$  pour chacun de ces points est :

$$N_r = N_e / \Psi .$$



**Figure IV.7 : Position des points d'évaporation pour la source 1**

Le porte-substrats décrivant une rotation, il convient d'étudier la répartition dans l'épaisseur du dépôt des atomes métalliques provenant des trois sources indépendantes. La manière de simuler cette répartition est présentée dans le paragraphe suivant.

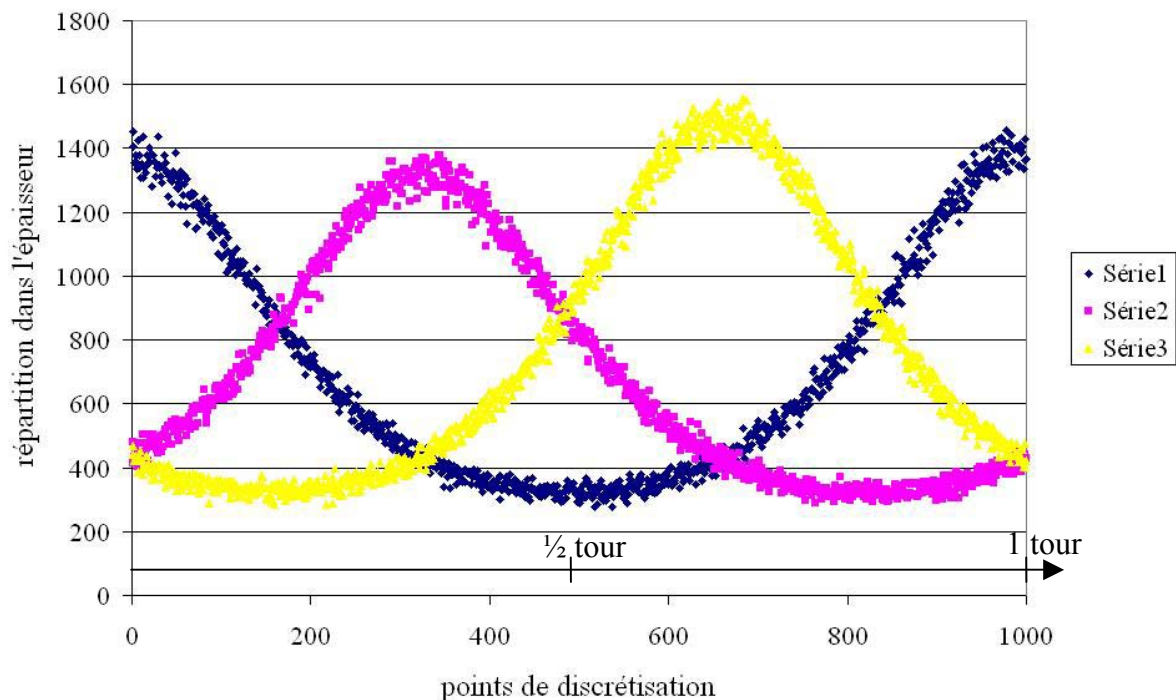
### **IV.2.3. Répartition des atomes métalliques dans l'épaisseur du dépôt sur une cellule**

Le flux de particules arrivant sur le substrat dépend de la position des sources d'évaporation. Il n'est donc pas constant durant la rotation du porte-substrats, mais périodique. En effet, en tout point du cercle décrivant la rotation du porte-substrats le flux est différent mais il est identique en un point à chaque passage du substrat.

Cette constatation simplifie le programme permettant de calculer la répartition des atomes dans l'épaisseur de la couche : il n'est pas nécessaire de simuler cette répartition pendant la totalité de la durée du dépôt, la simulation sur un tour est suffisante. Autrement dit, le film simulé est un empilement de couches, correspondant au nombre de tours effectués par le porte-substrats pendant le dépôt, possédant un profil identique.

Un exemple de la répartition des atomes métalliques issus des trois sources dans l'épaisseur du film correspondant à une rotation d'un tour du porte-substrats est donné sur la figure IV.8.

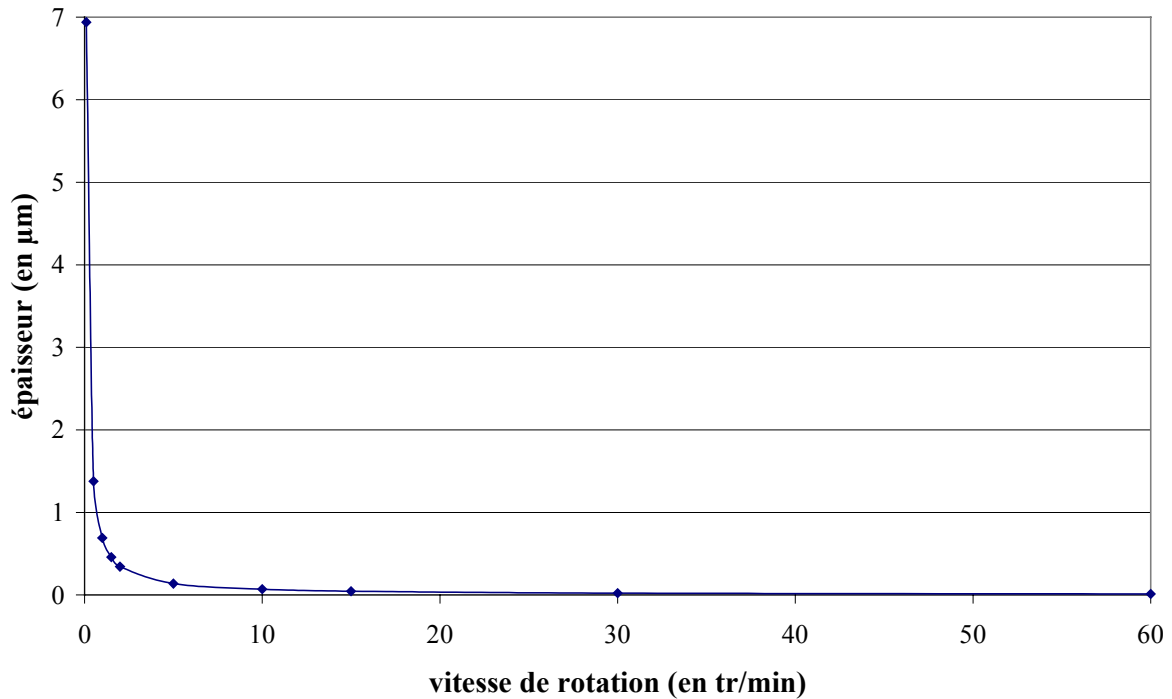
Cette répartition est celle obtenue sur la cellule correspondant au centre du substrat (position numéro 5 pour les résultats expérimentaux). Le nombre de points de discrétisation choisi pour cette simulation est de 1000.



**Figure IV.8 : Exemple de répartition des atomes métalliques dans l'épaisseur du film pour une rotation de un tour du porte-substrats**

D'un point de vue pratique, nous avons recensé le nombre de particules arrivant sur chaque cellule de la grille représentant le substrat pour chaque point d'évaporation sur un tour complet. Nous avons ainsi un nombre de fichiers temporaires égal au nombre de points de discrétisation du cercle décrivant la rotation du substrat. Chacun de ces fichiers est une "photographie" du flux arrivant en tout point du substrat pour un point de discrétisation. Le code de calcul permet ensuite de choisir la ou les cellules sur lesquelles nous voulons déterminer la répartition des atomes dans l'épaisseur du film.

Ces répartitions obtenues sur une épaisseur correspondant à un tour complet du substrat ne permettent toutefois pas de distinguer un profil réalisé avec une vitesse de rotation du substrat de 0,1 tour par minute d'un autre réalisé avec une vitesse de rotation de 60 tours par minute. C'est pourquoi le programme fournit également l'épaisseur déposée sur une cellule après un tour du substrat (figure IV.9).



**Figure IV.9 : Epaisseur simulée sur une cellule après un tour du substrat, en fonction de la vitesse de rotation**

Sur cet exemple, nous constatons que l'épaisseur déposée sur une cellule après un tour diminue rapidement lorsque la vitesse de rotation du substrat passe de 0,1 à 2 tours par minute (de 6,9 µm à 1,6 µm). Cette diminution est moindre entre 2 et 10 tours par minute. Ensuite il n'y a quasiment plus d'évolution entre 10 et 60 tours par minute qui correspond à la vitesse de rotation maximale du substrat pour notre dispositif expérimental.

Nous allons maintenant présenter les résultats obtenus par simulation avec les deux approches de type Monte Carlo et comparer les résultats de ces simulations avec les mesures expérimentales.

### **IV.3. Première approche de type Monte Carlo**

Compte tenu de l'hypothèse de non interaction des sources d'évaporation, nous avons programmé les sources d'évaporation de manière indépendante. Le programme exécute donc la même suite d'instructions pour chaque source d'évaporation simulée. Ainsi, pour une co-évaporation avec trois sources d'évaporation, il faut entrer trois jeux de paramètres (nombre de particules à simuler compris) correspondant à chacune des sources. Il faut, en outre, tenir compte de la rotation du porte-substrats. Or, les sources possédant le même mouvement de rotation, la discrétisation de la rotation est la même quelle que soit la source d'évaporation. Le

---

programme calcule alors le nombre de particules simulées en chaque point de discrétisation pour chaque source. Puis, il se place sur le premier point de discrétisation afin que la direction d'émission et par conséquent le point d'impact sur les parois ou sur le substrat, pour chaque particule issue de la première source soit calculé. Ensuite ce sera au tour des particules de la seconde source et ainsi de suite jusqu'à la dernière source. Le programme se déplace alors sur le second point de discrétisation et "l'évaporation" de la première source débute... Ces étapes seront reproduites durant toute la simulation.

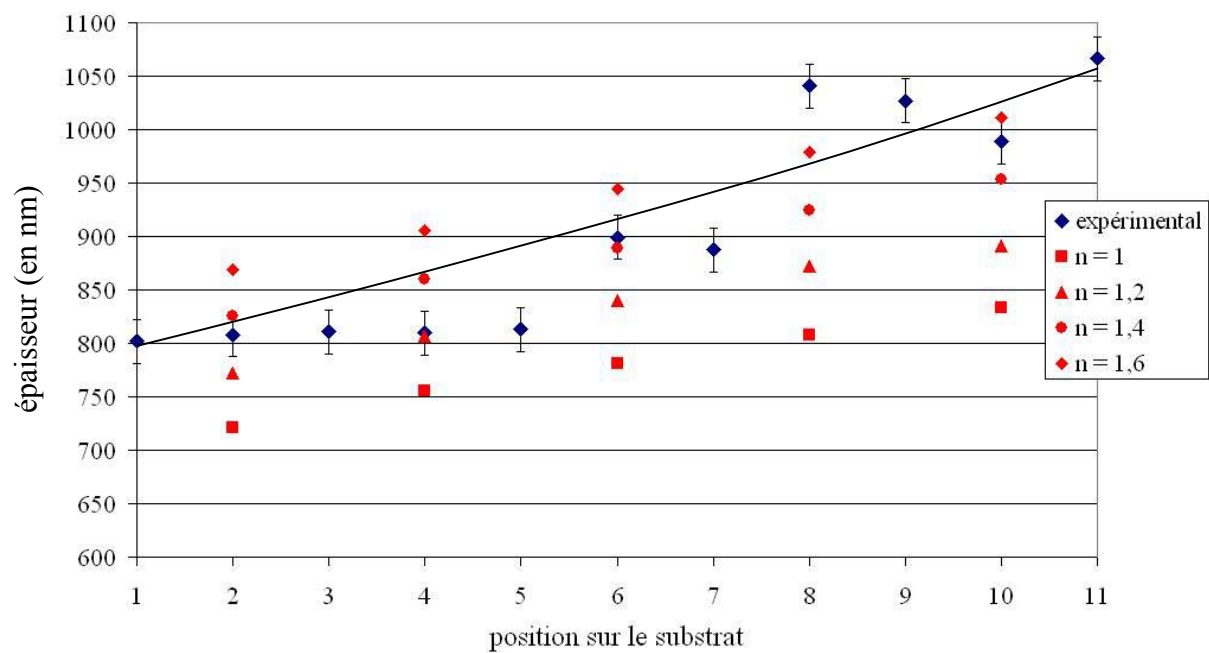
### **IV.3.1. Comparaisons entre les profils en épaisseur obtenus expérimentalement et par simulation**

Pour pouvoir simuler, à l'aide de la première approche de type Monte Carlo, le profil en épaisseur d'un film obtenu par co-évaporation, il convient de connaître pour chaque source la fonction de distribution spatiale  $g(\theta)$  des atomes évaporés. Une première étape a donc consisté à comparer les profils en épaisseur expérimentaux de l'aluminium, du cuivre et du titane évaporés indépendamment avec les résultats de simulations effectuées, pour chaque matériau, en faisant varier le paramètre  $n$  (voir paragraphe II.1.2.2.).

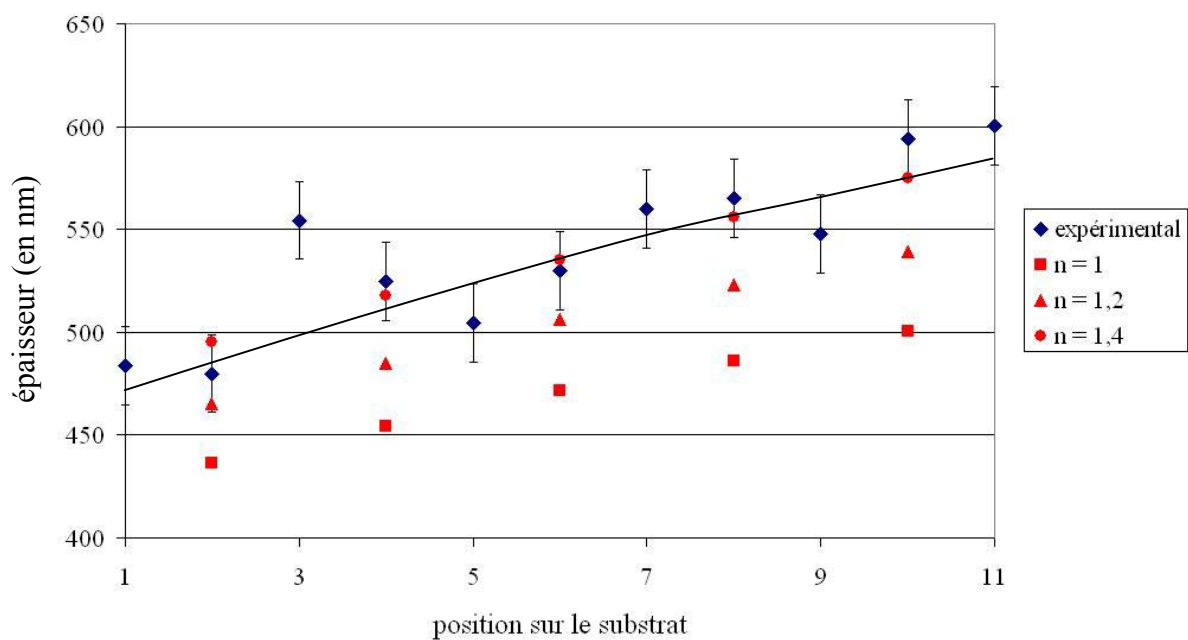
#### **IV.3.1.1. Détermination de la fonction de distribution spatiale des atomes évaporés pour les différents matériaux**

Plusieurs simulations ont été réalisées en utilisant un paramètre  $n$  différent pour chacune d'elles afin d'obtenir le meilleur accord possible entre les répartitions en épaisseur théoriques et expérimentales. Pour avoir un bon compromis entre la précision sur l'épaisseur simulée et le temps de calcul, le nombre d'atomes simulés pour chaque source est fixé à 500 millions. Les vitesses d'évaporation de l'aluminium, du cuivre et du titane valent respectivement 1,1, 2,2 et 1,4  $\text{mg.s}^{-1}$ , la distance source-substrats étant de 23,5 cm.

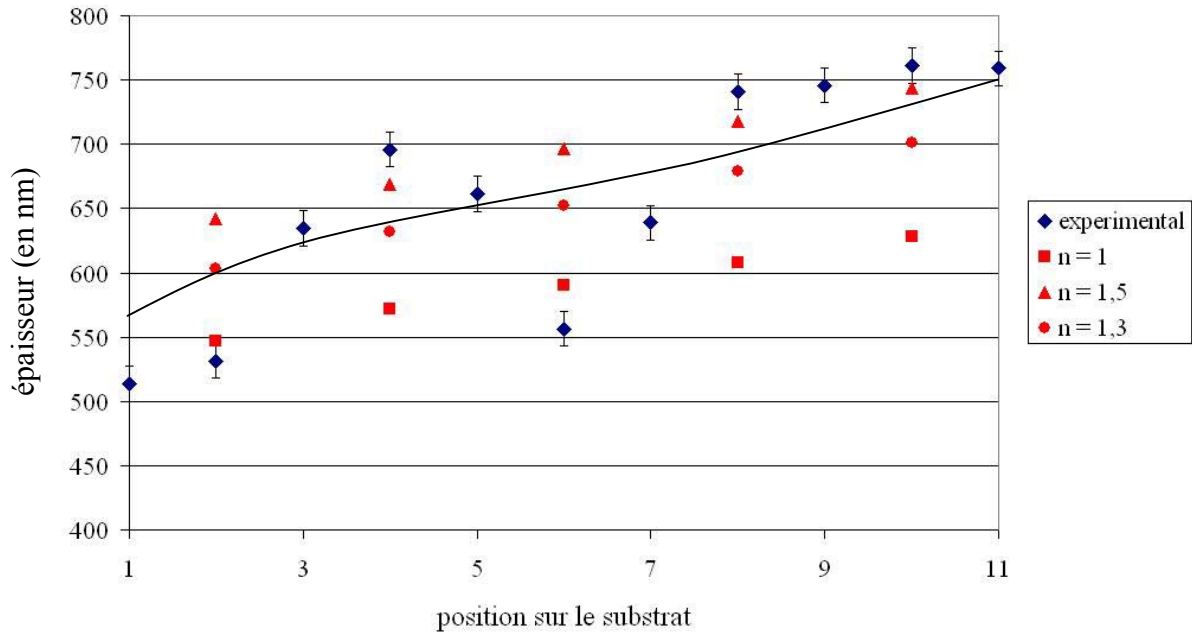
Sur les figures IV.10, IV.11 et IV.12 nous avons reporté les résultats obtenus pour ces trois métaux.



**Figure IV.10 : Détermination du paramètre n pour l'aluminium**



**Figure IV.11 : Détermination du paramètre n pour le cuivre**



**Figure IV.12 : Détermination du paramètre n pour le titane**

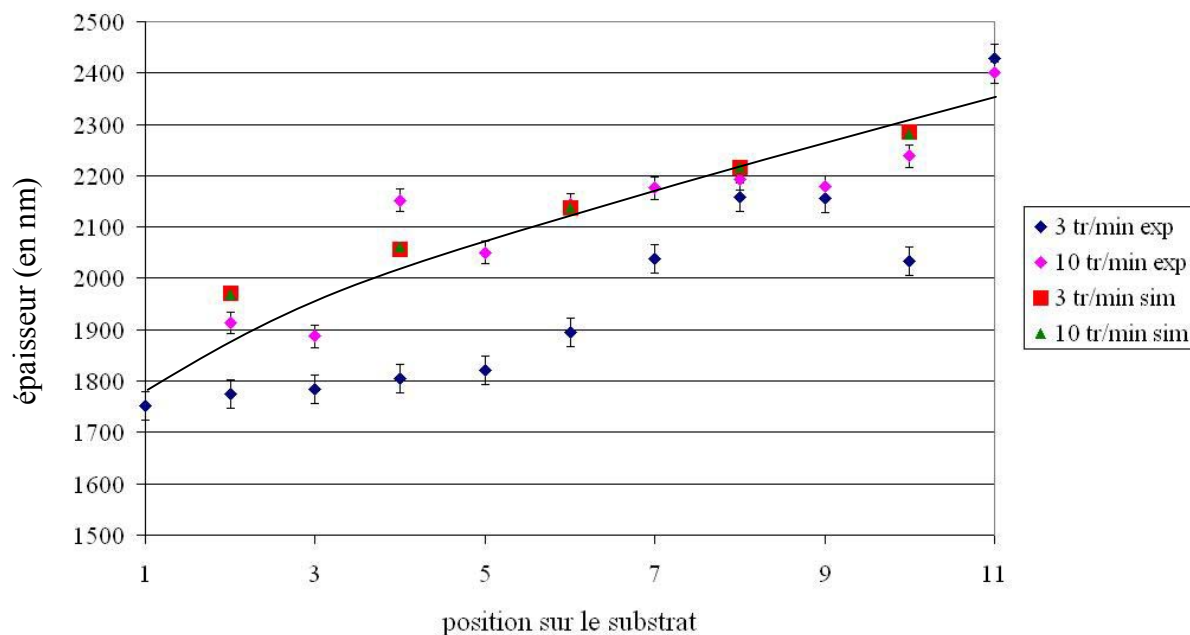
Les trois paramètres  $n$  qui permettent d'obtenir une bonne corrélation entre expérimentation et simulation sont  $n = 1,6$ ,  $n = 1,4$  et  $n = 1,3$  pour respectivement l'aluminium, le cuivre et le titane. Ces paramètres sont ensuite introduits dans la fonction de distribution  $g(\theta)$  des atomes évaporés et le profil en épaisseur résultant de la co-évaporation des trois matériaux peut être simulé par la méthode de Monte Carlo.

#### IV.3.1.2. Répartition en épaisseur d'un dépôt obtenu par co-évaporation

Sur la figure IV.13 sont reportés les profils en épaisseur simulés et expérimentaux obtenus pour deux vitesses de rotation du substrat différentes : 3 et 10 tours par minutes.

Nous constatons qu'il n'y a aucune différence entre les profils en épaisseurs simulés avec ces deux vitesses de rotation : la théorie confirme donc ce que nous avons déduit des répartitions en épaisseur expérimentales (IV.1.1.2.) à savoir que l'épaisseur en un point est indépendante de la vitesse de rotation du substrat ; elle ne dépend que du nombre de particules "évaporées" en chaque point de discrétisation.

Par exemple, nous allons supposer que le nombre de particules évaporées pour une source est de 500 millions et que le cercle décrivant la rotation du substrat est discrétisé en 1000 points. Pour une évaporation qui dure 10 minutes, le substrat va effectuer 30 ou 100 tours selon que sa vitesse de rotation sera de 3 ou 10 tours par minute. Le nombre de points d'évaporation sera donc respectivement de 30 000 ou 100 000.



**Figure IV.13 : Comparaison entre les profils en épaisseur simulés et expérimentaux**

Pour une vitesse de rotation de 3 tours par minute, le substrat passant 30 fois au-dessus d'une même position, le nombre de particules évaporées pour cette position sera de  $500 \cdot 10^6 \frac{30}{30000} = 500 \cdot 10^3$ .

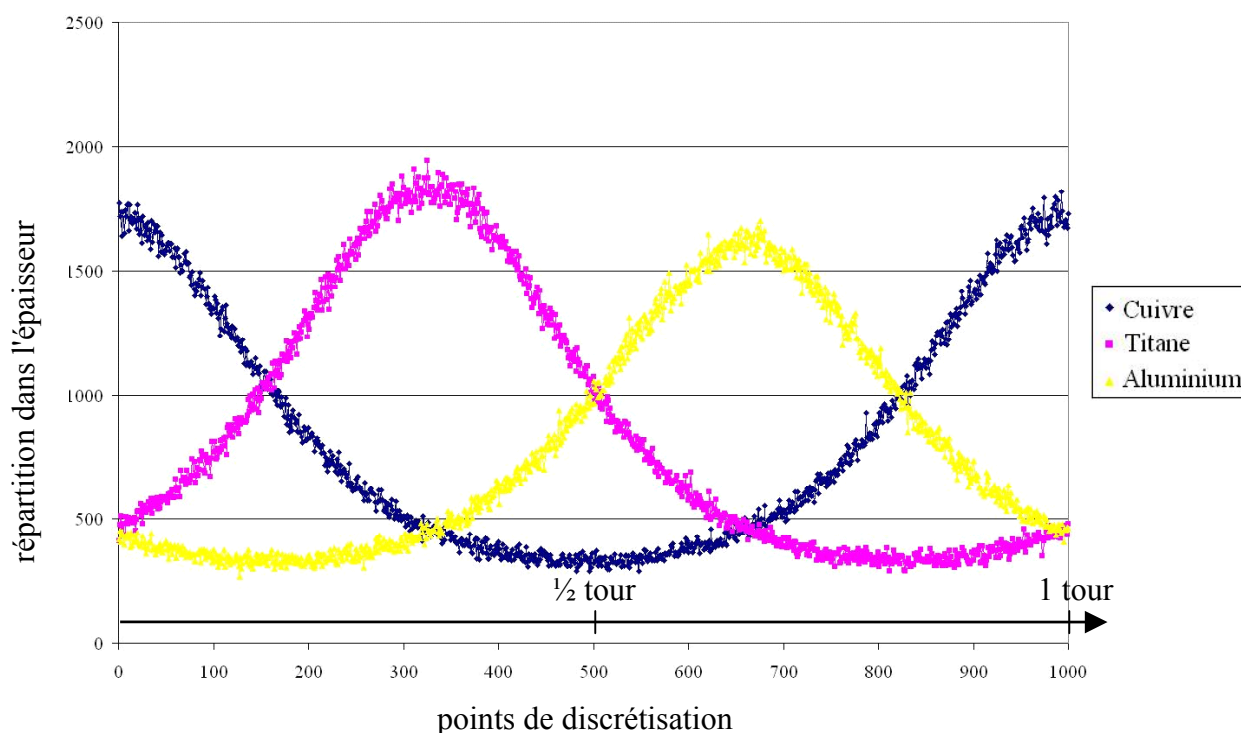
Pour une vitesse de rotation de 10 tours par minute, le même calcul donne un nombre de particules évaporées par point d'évaporation de  $500 \cdot 10^6 \frac{100}{100000} = 500 \cdot 10^3$ , identique au précédent.

Par ailleurs, nous observons une très bonne corrélation entre la simulation et l'expérimentation avec une vitesse de rotation du substrat de 10 tours par minute, l'écart entre les deux étant un peu plus important avec une vitesse de rotation de 3 tours par minute.

### IV.3.2. Répartition des atomes métalliques dans l'épaisseur du film

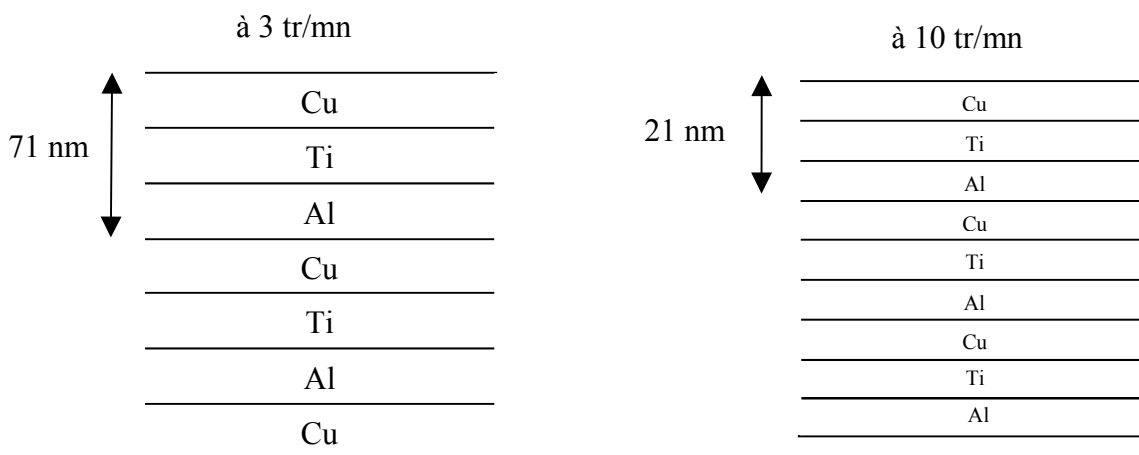
Comme nous l'avons montré au paragraphe IV.2.3., la répartition des différents atomes métalliques dans l'épaisseur obtenue après un tour complet du substrat ne dépend que de la position et de la loi d'émission des sources d'évaporation ; elle est indépendante de la vitesse de rotation du porte-substrats. Seule l'épaisseur déposée après un tour diffère pour les deux vitesses de rotation du substrat : 71 nm pour une vitesse de 3 tours par minute, 21 nm à 10 tours par minute. Au terme du dépôt, le film est donc constitué d'un empilement successif, plus ou moins grand, de ces répartitions obtenues après un tour.





**Figure IV.14 : Simulation de la répartition des atomes d'aluminium, de cuivre et de titane arrivant sur le substrat au cours d'un tour**

Sur la figure IV.14 nous avons reporté la simulation de la répartition des atomes métalliques arrivant sur le substrat au cours d'un tour, en unités arbitraires. A l'instant initial le substrat est positionné au-dessus de la source de cuivre ; au cours de sa rotation il s'éloigne progressivement de cette source pour se rapprocher de celle de titane. Il passe au-dessus de la source de titane au point de discrétisation 300. Au point de discrétisation 500 le substrat est diamétralement opposé à la source de cuivre et situé à une distance égale des deux autres sources : le nombre d'atomes de cuivre arrivant sur le substrat est donc minimum à cet endroit et le nombre d'atomes d'aluminium sensiblement identique à celui d'atomes de titane. Puis, le substrat passe au-dessus de la source d'aluminium au point de discrétisation 650 pour revenir au-dessus de la source de cuivre après un tour. Si l'on regarde la répartition des différents atomes dans l'épaisseur du film, pour une vitesse de rotation de 3 ou 10 tours par minute nous aurons donc :



**Figure IV.15 : Répartition des atomes métalliques dans l'épaisseur de la couche**

Nous pourrions penser, au vue de ces trois courbes, que nous évaporons plus de titane et de cuivre que d'aluminium. Or, nous avons montré dans le chapitre IV.1.1.1. que nous évaporons plus d'aluminium que de cuivre ou de titane. Il faut donc faire attention en utilisant cette courbe, elle ne montre que la répartition dans l'épaisseur de la couche mais pas la composition. Ce problème est dû aux hypothèses de simulation, en effet, dans le code de calcul les sources sont indépendantes et l'utilisateur fixe un nombre de particules simulées par source. Ainsi si l'utilisateur choisit de simuler une source avec deux fois plus de particules que pour une autre, ce choix se répercute sur le profil en répartition. Nous ne pouvons donc pas prédire la composition de la couche avec ce programme.

Ce modèle présente deux inconvénients :

- il fait intervenir un paramètre empirique  $n$  dans la fonction de distribution spatiale des atomes évaporés, qu'il faut déterminer à partir de données expérimentales,
- il ne permet pas de simuler un dépôt obtenu par co-évaporation à partir de plusieurs sources si l'hypothèse de non interaction entre les sources n'est pas valide (nous n'avons aucune connaissance de la direction d'un atome après une collision).

C'est pourquoi, nous avons mis en place la deuxième approche.

#### IV.4. Deuxième approche de type Monte Carlo

Contrairement à l'approche précédente où les sources d'évaporation étaient programmées de manière indépendante dans le code de calcul, cette approche tient compte du nombre de particules évaporées par chaque source ou plus exactement du flux d'évaporation de chaque source. En effet, une source possédant un flux d'évaporation trois fois plus important qu'une autre doit être simulée par trois fois plus de particules.

Les flux massiques  $\Phi_{mk,i}$  en sortie de la couche de Knudsen pour chaque source sont donnés par la relation :

$$\Phi_{mk,i} = n_{k,i} m_i c_k,$$

où  $n_{k,i}$  est la densité de particules  $i$  en sortie de la couche de Knudsen,  $c_k$  la composante de la vitesse perpendiculaire à la couche de Knudsen et  $m_i$  la masse de l'atome considéré.

Nous pouvons donc calculer un flux massique total  $\Phi_{mtot}$  tel que :

$$\Phi_{mtot} = \sum_{i=1}^{\text{nombre de sources}} \Phi_{mk,i} .$$

Nous pouvons ainsi déterminer le rapport entre les flux  $\Phi_{mk,i}$  et le flux total  $\Phi_{mtot}$  afin de calculer la probabilité pour qu'une particule soit évaporée par une des sources d'évaporation. Ainsi, le simple tirage d'un nombre aléatoire  $R_a$  compris entre 0 et 1 permet de choisir la source d'évaporation.

Dans cette approche, il est nécessaire de connaître la température à la surface de la source d'évaporation pour pouvoir déterminer les densités d'atomes. Dans nos conditions expérimentales (vitesse d'évaporation égale à 1,1, 2,2 et 1,4  $\text{mg.s}^{-1}$  pour respectivement l'aluminium, le cuivre et le titane, pression  $\sim 0,01$  Pa), les températures de surface déduites de la figure I.13 sont de **1670 K**, **1650 K** et **2190 K** pour respectivement l'aluminium, le cuivre et le titane. Ces températures permettent de calculer la densité d'atomes  $n_s$  à la surface de la source :

- pour l'aluminium :  $n_s = 7,1.10^{20}$  atomes,
- pour le cuivre :  $n_s = 3.51.10^{20}$  atomes,
- pour le titane :  $n_s = 3.31.10^{20}$  atomes.

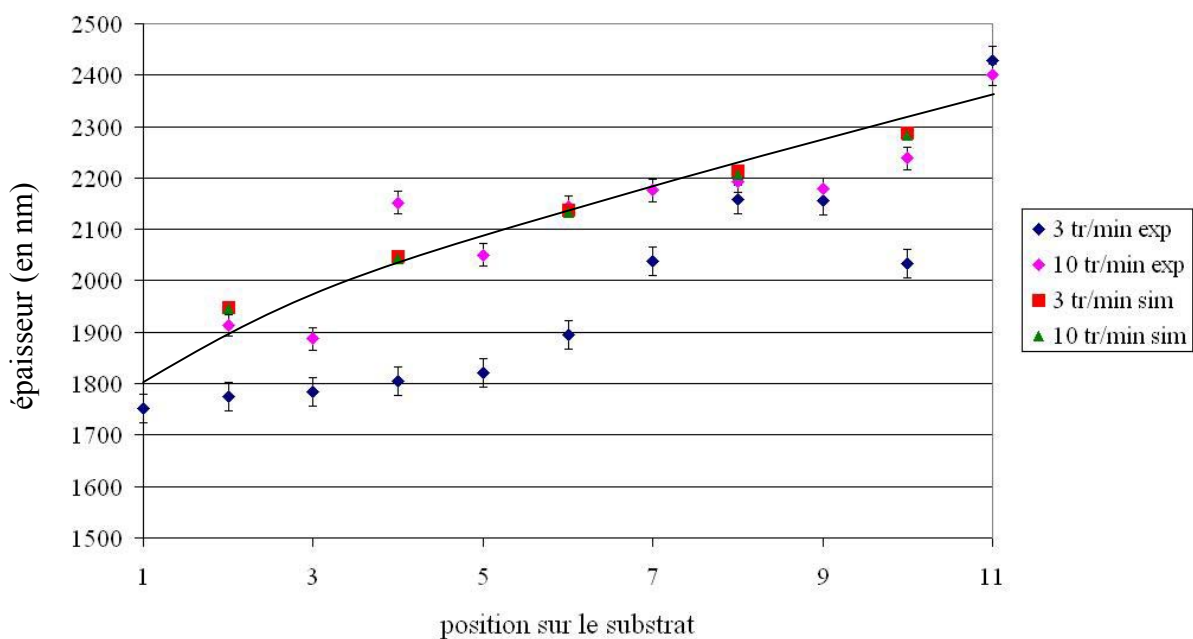
La connaissance de ces densités atomiques permet d'obtenir la vitesse  $c_k$  en sortie de la couche de Knudsen. Ces vitesses sont d'environ 754,16, 490,73 et 648,81  $\text{m.s}^{-1}$  pour respectivement l'aluminium, le cuivre et le titane. Compte tenu des valeurs élevées de ces

vitesse, nous considérons que le substrat reste immobile durant le trajet de la particule depuis la source jusqu'au substrat.

Nous n'aurons donc pas à recalculer la position du porte-substrats durant le trajet de la particule dans l'enceinte.

#### IV.4.1. Comparaison entre les profils en épaisseur expérimentaux et simulés d'un dépôt obtenu par co-évaporation

Sur la figure IV.16 sont reportés les profils en épaisseur simulés et expérimentaux pour une vitesse de rotation du substrat égale respectivement à 3 et 10 tours par minute.



**Figure IV.16 : Comparaison entre les profils en épaisseur simulés et expérimentaux**

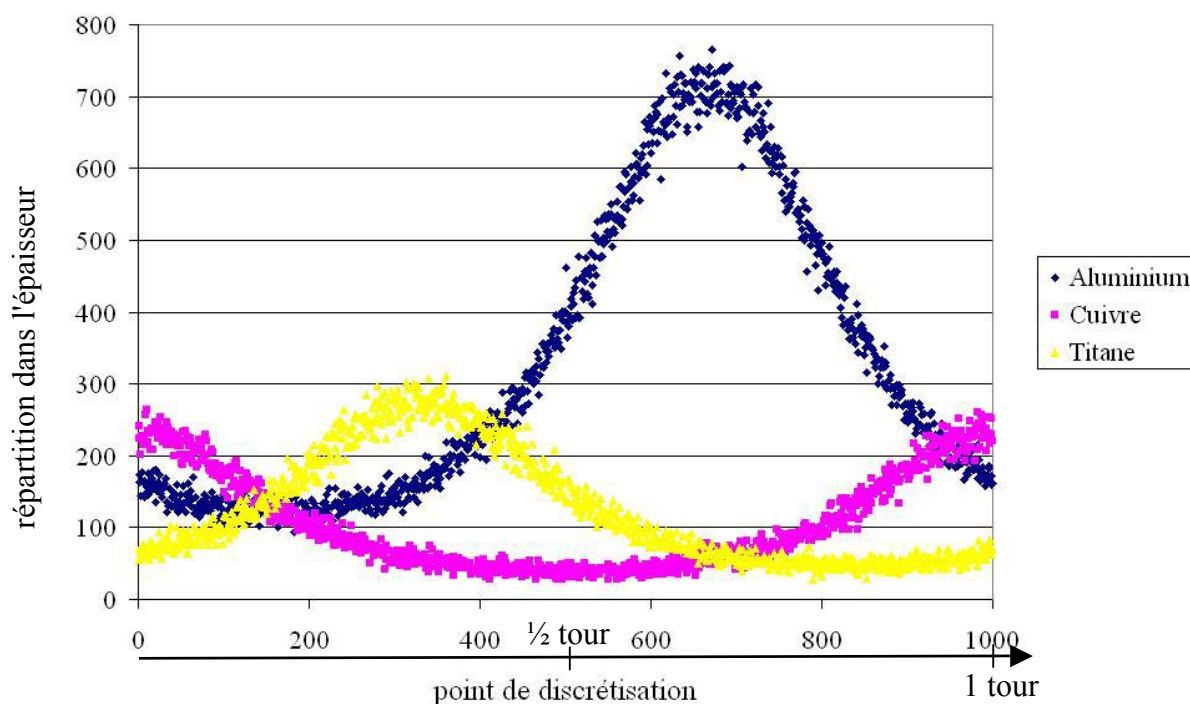
Comme pour la première approche, nous observons une parfaite similitude entre les profils simulés à 3 et 10 tours par minute et cela pour les mêmes raisons.

De plus, nous avons une bonne corrélation entre les profils simulés et les profils expérimentaux même si les profils simulés donnent des épaisseurs légèrement supérieures aux profils expérimentaux. Cette approche permet néanmoins de bien simuler le profil en épaisseur d'un dépôt obtenu par co-évaporation et cela sans une connaissance préalable du profil expérimental.

Nous allons maintenant nous intéresser au profil en composition.

#### IV.4.2. Répartition des atomes métalliques dans l'épaisseur du film

Comme pour la première approche de type Monte Carlo, la répartition des atomes dans l'épaisseur obtenue après un tour du substrat est la même pour une vitesse de rotation du substrat de 3 ou 10 tours par minute, seule l'épaisseur déposée change dans ces deux cas. C'est pourquoi nous avons montré uniquement sur la figure IV.17 la répartition des atomes arrivant sur le substrat au cours d'un tour pour la cellule correspondant à la position 5 sur le substrat (milieu du substrat), simulée avec une vitesse de rotation du substrat de 3 tours par minute.

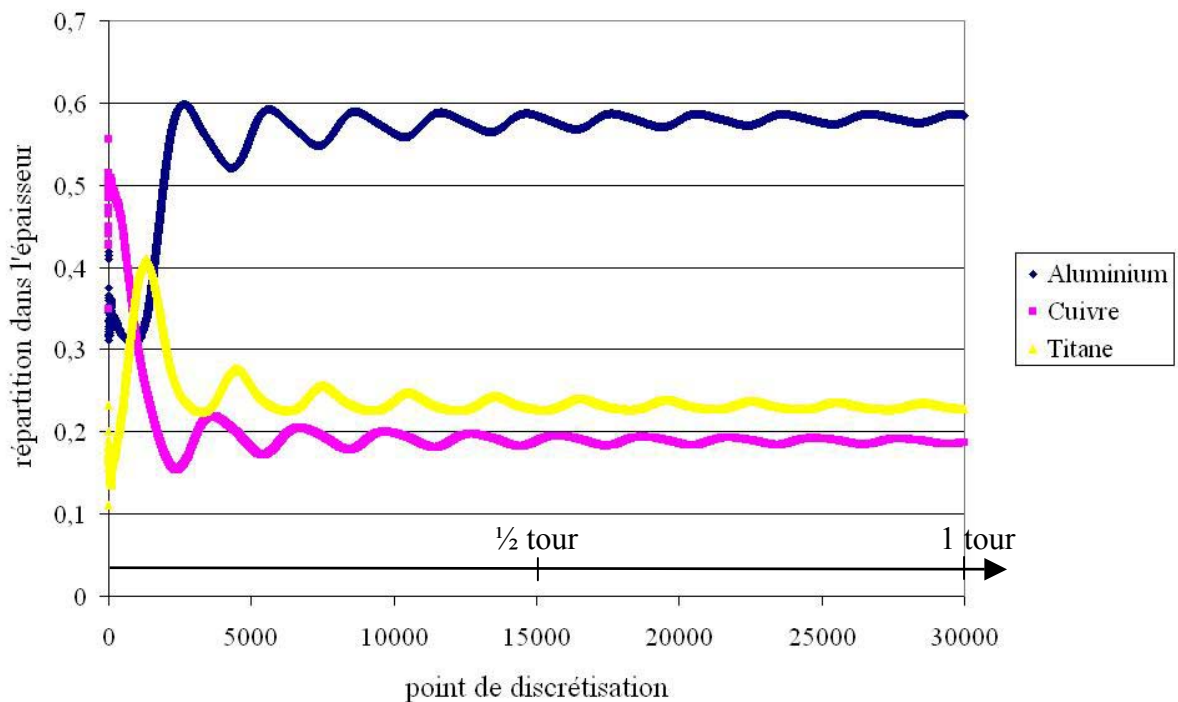


**Figure IV.17 : Répartition des atomes métalliques sur une épaisseur correspondant à une rotation d'un tour de substrat**

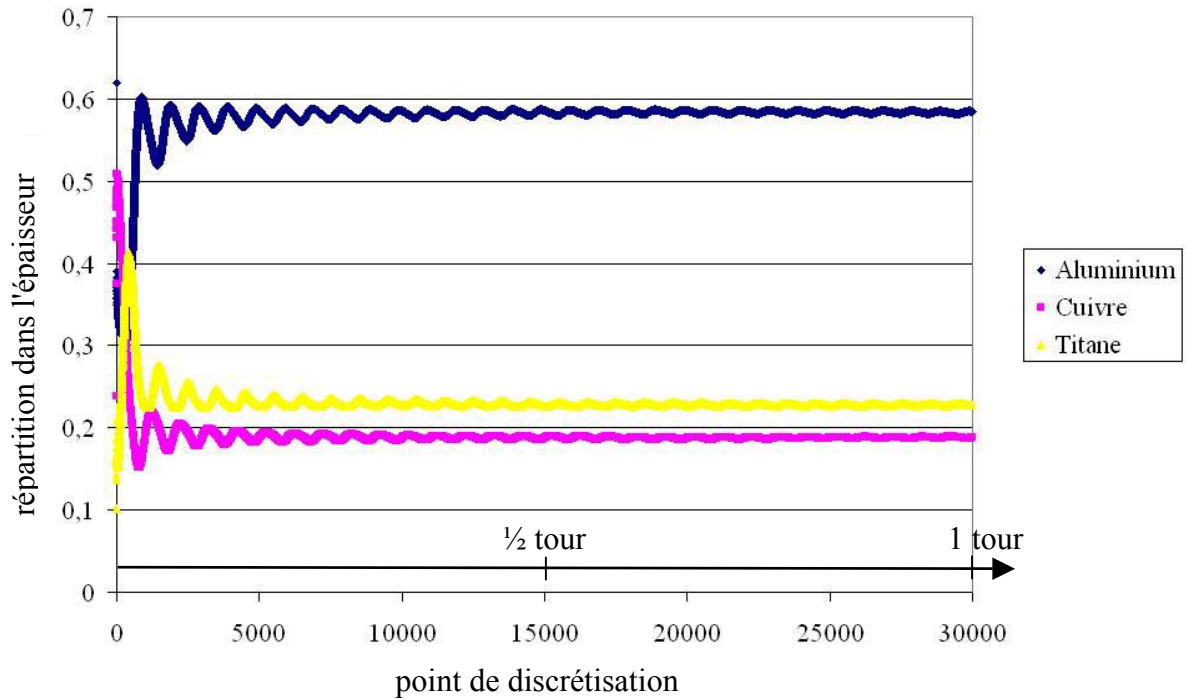
La principale différence avec la répartition obtenue par la première approche de type Monte Carlo réside dans le fait qu'il est possible de comparer entre elles les épaisseurs d'aluminium, de cuivre et de titane déposées sur un tour dans la mesure où nous connaissons pour chaque source les flux massiques en sortie de la couche de Knudsen. Il en résulte que nous obtenons, comme le montre la figure IV.17, plus d'aluminium dans le dépôt que de cuivre et de titane, les concentrations de ces deux derniers métaux étant quasi-identiques.

Les épaisseurs déposées après un tour sont environ 71 nm et 21 nm pour respectivement une vitesse de rotation de 3 et 10 tours par minute. Ces résultats aussi sont identiques à ceux obtenus avec la première approche de type Monte Carlo.

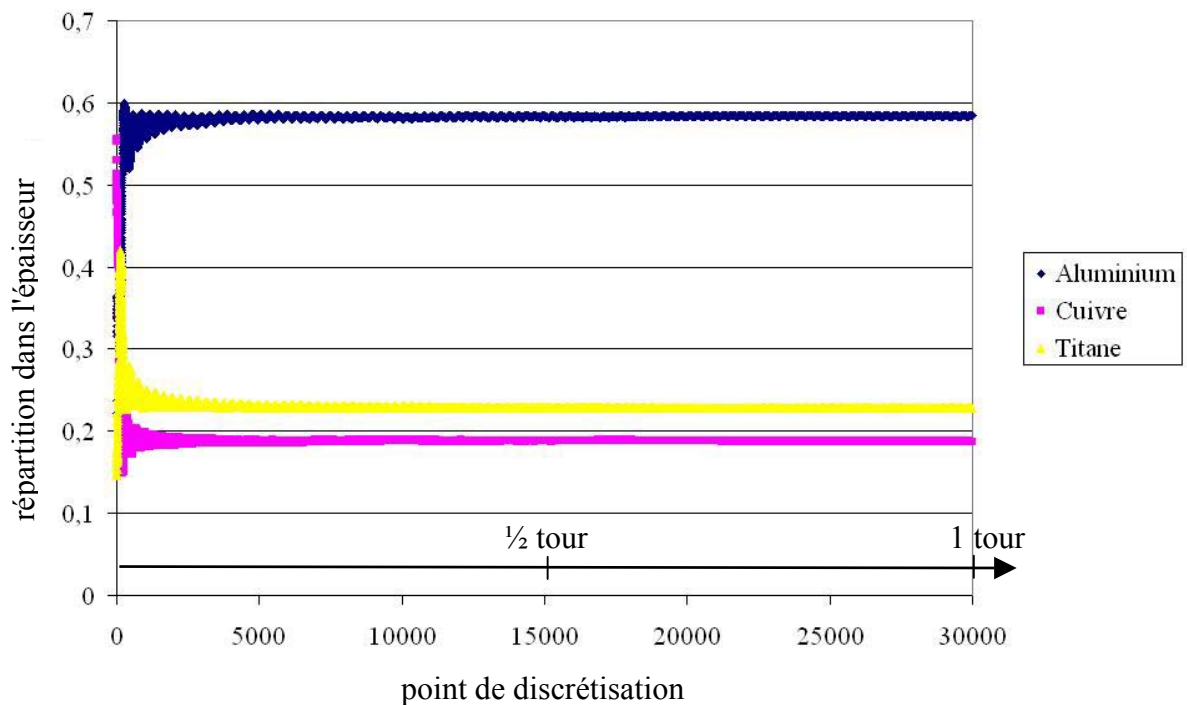
Afin de pouvoir comparer les résultats de cette simulation avec les résultats expérimentaux et de mettre en évidence l'influence de la vitesse de rotation du substrat sur la répartition des atomes dans l'épaisseur du film, nous avons calculé en chaque point de discrétisation le rapport du nombre d'atomes de l'espèce considérée (aluminium, cuivre et titane) sur le nombre total de particules. Les résultats sont présentés sur les figures IV.18, IV.19 et IV.20 pour respectivement un porte-substrats en rotation à 1, 3 et 10 tours par minute, pour la cellule correspondant à la position 5 sur le substrat (milieu du substrat). Afin de pouvoir discuter ces résultats, nous avons choisi pour toutes ces courbes un nombre de points de discrétisation égal à 30000. Sur l'épaisseur du film, le pourcentage d'aluminium est de 0,56, celui de cuivre de 0,19 et celui de titane de 0,25 ce qui correspond à une composition globale  $Al_{1,13}Cu_{0,35}Ti_{0,44}$ , identique quelle que soit la vitesse de rotation du porte-substrats. La diminution de l'épaisseur déposée après un tour du porte-substrats avec l'augmentation de sa vitesse de rotation se traduit sur les courbes par un rapprochement des oscillations.



**Figure IV.18 : Répartition des atomes métalliques dans l'épaisseur de la couche pour un porte-substrats en rotation avec une vitesse de 1 tr/min**

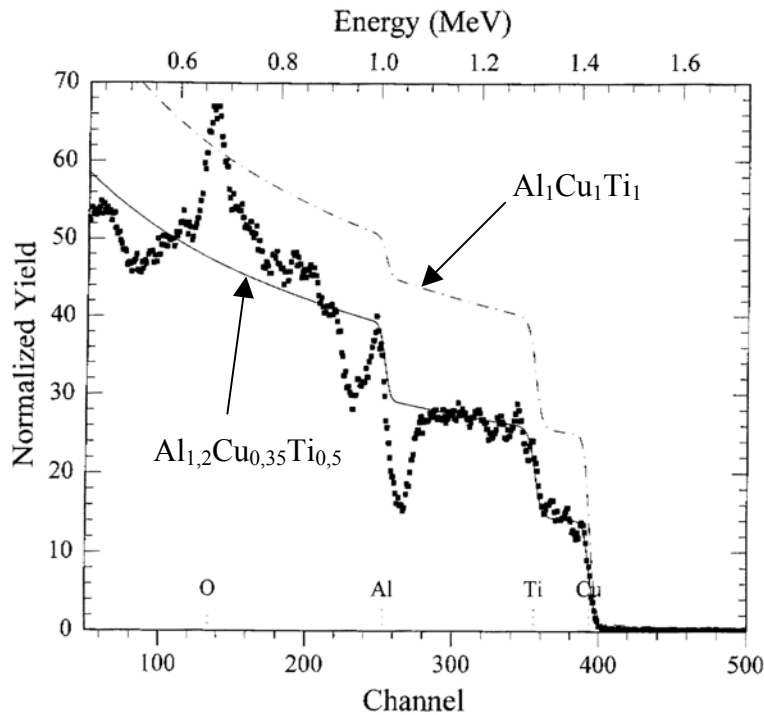


**Figure IV.19 : Répartition des atomes métalliques dans l'épaisseur de la couche pour un porte-substrats en rotation avec une vitesse de 3 tr/min**



**Figure IV.20 : Répartition des atomes métalliques dans l'épaisseur de la couche pour un porte-substrats en rotation avec une vitesse de 10 tr/min**

Nous allons pouvoir comparer ces résultats avec les compositions des dépôts obtenues expérimentalement. La caractérisation des films a été effectuée par spectroscopie par rétrodiffusion de Rutherford (R.B.S. voir chapitre I.4.3). Les mesures ont été réalisées par Monsieur J. Perrière dans le groupe de Physique des Solides de l'Université de Paris VII. Ces analyses ont été conduites sur deux dépôts réalisés avec : un porte-substrats en rotation à une vitesse de trois ou dix tours par minute. Ces résultats sont présentés sur les figures IV.21 et IV.22.

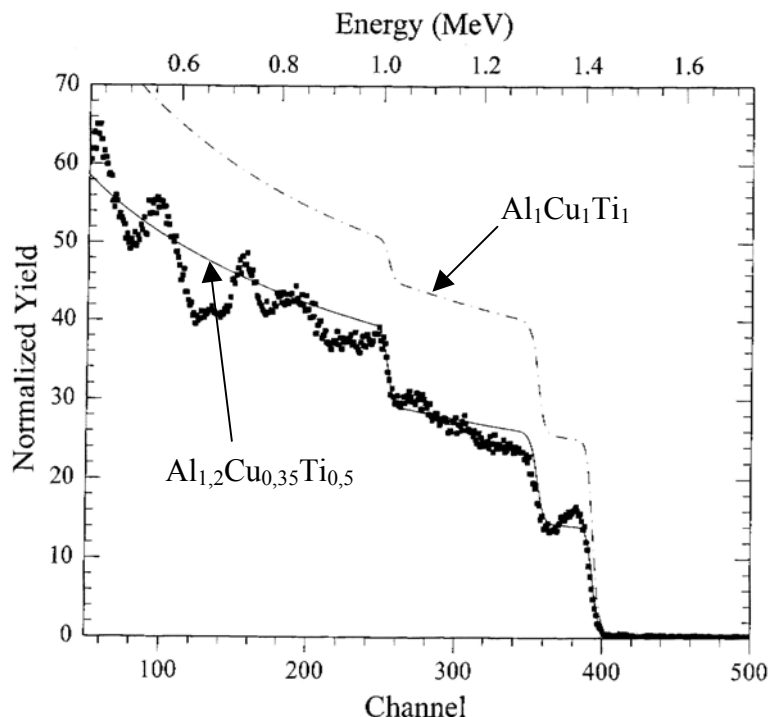


**Figure IV.21 : spectre R.B.S. pour un porte-substrats en rotation avec une vitesse de 3 tr/min**

Les résultats de l'analyse R.B.S. se présentent sous la forme de spectres en énergie des particules rétrodiffusées. L'irradiation s'effectue avec des particules  $\alpha$  d'énergie 1,8 MeV. La surface analysée est de l'ordre d'un  $mm^2$  et la profondeur de l'ordre de 1  $\mu m$ . Les deux spectres présentent la superposition des contributions dues à l'aluminium, au cuivre et au titane mais aussi à l'oxygène liée à l'oxydation des échantillons en surface. Ils présentent un profil très perturbé difficilement exploitable pour obtenir une quantification précise de la concentration des atomes métalliques, en raison de l'inhomogénéité en composition des dépôts. En effet, si nous observons les signaux propres à l'aluminium, au cuivre et au titane nous constatons pour chaque élément une succession de minima et de maxima. La diminution



du signal émanant du titane, par exemple, résulte de l'augmentation du ou des signaux propres du cuivre et de l'aluminium.



**Figure IV.22 : spectre R.B.S. pour un porte-substrats en rotation  
avec une vitesse de 10 tr/min**

Cette observation est tout à fait logique puisque le substrat décrit une rotation au-dessus des trois sources : il passe donc successivement au-dessus des sources de cuivre, de titane et d'aluminium. Le profil en épaisseur de la couche est donc constitué d'un empilement séquentiel, plus ou moins rapproché, des trois types d'atomes métalliques. Plus la vitesse de rotation est grande, plus la séquence cuivre, titane et aluminium s'effectue sur une faible épaisseur et donc plus la couche apparaît homogène pour l'analyse R.B.S. Le spectre présenté sur la figure IV.22., correspondant à un dépôt réalisé avec une vitesse de rotation du porte-substrats de 10 tours par minute apparaît "moins bruité", que celui présenté sur la figure IV.21 qui correspond à un dépôt réalisé avec une vitesse de rotation de 3 tours par minute.

Ces analyses confirment donc les résultats des simulations présentés sur la figure IV.15. Les spectres étant très bruités la quantification des différents éléments dans la couche est assez imprécise. Toutefois, les spectres en énergie des particules rétrodiffusées peuvent être simulés pour les deux vitesses de rotation du porte-substrats en introduisant une stœchiométrie identique du film  $\text{Al}_{1,12}\text{Cu}_{0,35}\text{Ti}_{0,5}$ . Cette composition est très proche de celle obtenue par simulation  $\text{Al}_{1,13}\text{Cu}_{0,35}\text{Ti}_{0,44}$ .

En conclusion, la deuxième approche de type Monte Carlo permet de prévoir le profil en épaisseur et la répartition des atomes dans l'épaisseur du dépôt (bonne corrélation entre la simulation et l'expérimentation) sans utilisation d'un paramètre empirique.

Dans les différentes versions du code de calcul présenté ici, nous avons fait l'hypothèse dite de "tir tendu". C'est-à-dire que nous n'avons pas pris en compte les collisions possibles entre les particules évaporées et les particules d'un gaz contenu dans l'enceinte. Le prochain paragraphe a pour but d'expliquer comment nous avons intégré les collisions dans ce programme.

## Références bibliographiques du chapitre IV :

[1] A. Malaurie, "Modélisation des mécanismes de transport de la vapeur métallique dans les techniques de dépôt physique en phase vapeur", Thèse, Université de Limoges, (1995)



V. ETUDE DE LA CO-EVAPORATION DE TROIS  
METAUX SOUS UNE PRESSION RESIDUELLE  
D'ARGON DE 0,1 Pa



## Abréviation du chapitre I :

- $b$  : Paramètre d'impact
- $c$  : Vitesse pré-collision
- $c^*$  : Vitesse post-collision
- $c_1$  : Vitesse microscopique d'une particule métallique
- $c_2$  : Vitesse microscopique d'une particule du gaz
- $c_m$  : Vitesse du centre de masse
- $c_r$  : Vitesse relative
- $(u_r, v_r, w_r)$  : Coordonnée de la vitesse relative
- $d_1$  : Diamètre de la particule métallique
- $d_2$  : Diamètre de la particule du gaz
- $d_{12}$  : Distance inter-atomique =  $\frac{d_1 + d_2}{2}$
- $D_e$  : Profondeur du puit de potentiel
- $D_{12}$  : Profondeur du puit de potentiel pour l'interaction entre la particule 1 et la particule 2
- $e$  : Energie de la collision, épaisseur du dépôt
- $m_1$  : Masse de la particule métallique
- $m_2$  : Masse de la particule du gaz
- $m_r$  : Masse réduite =  $\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$
- $P_{12}$  : Nombre de collision moyen par unité de temps
- $r$  : Distance inter-atomique
- $r_e$  : Distance inter-atomique à l'équilibre ( $\Phi(r_e) = -D_e$ )
- $r_n$  : Distance inter-atomique laquelle le potentiel s'annule ( $\Phi(r_n) = 0$ )
- $\Phi(r)$  : Potentiel d'interaction
- $\Omega$  : Angle de vue du substrat à partir du lieu de la cinquième collision
- $\varepsilon$  : Angle entre le repère du laboratoire et le plan de la collision
- $\sigma$  : Section efficace différentielle
- $\sigma_r$  : Section efficace de transfert de moment
- $\sigma_T$  : Section efficace totale
- $\chi$  : Angle de déviation entre les vitesse relative pré et post collision





Dans le début de ce mémoire, nous avons émis l'hypothèse d'une pression résiduelle très faible à l'intérieur de l'enceinte ( $p \leq 10^{-3}$  Pa). Cependant, dans la plupart des cas, les conditions d'évaporation nécessitent une pression plus élevée. Par exemple, les couches d'hexaferrite de baryum sont réalisées sous une pression d'oxygène de 0,1 Pa (paragraphe I). C'est pourquoi nous avons dû prendre en compte les collisions inter-particulaires lors du transport des espèces métalliques de la cible au substrat dans notre modèle. Or, la connaissance de la vitesse de la particule évaporée, et non uniquement de sa direction, est nécessaire pour prendre en compte les collisions pouvant intervenir durant le transport. Aussi seule la deuxième approche de type Monte Carlo va pouvoir prendre en compte ce phénomène.

Afin de simplifier le problème, nous avons maintenu une pression résiduelle d'un gaz rare (dans notre cas l'argon) dans l'enceinte : nous admettons que les collisions M-Ar (M = Al, Cu et Ti) sont élastiques. Cette hypothèse ne serait plus valable pour une pression résiduelle d'oxygène : nous devrions alors prendre en compte les réactions d'oxydation des métaux c'est-à-dire introduire des collisions réactives. Dès lors, l'atome de métal évaporé pourra, avant d'atteindre le substrat, entrer en collision avec les atomes du gaz rare. Nous négligeons les collisions atome métallique-atome métallique du fait de la faible densité de ces espèces dans l'enceinte (inférieure à  $10^{18}$  part.m<sup>-3</sup>). De plus, étant donné la faible densité des différents constituants, seules les collisions binaires seront prises en compte.

En sortie de la zone de diffusion, le vecteur vitesse (donc son énergie) de l'atome métallique est parfaitement défini. Pour mettre en place l'approche de type Monte Carlo que nous souhaitons utiliser nous devons déterminer :

- le lieu de la collision qui sera estimé à partir d'un libre parcours moyen dépendant principalement de la nature des espèces entrant en collision (par leur section efficace de collision), de la densité et de l'énergie,
- le nouveau vecteur vitesse de la particule après la collision.

Après un rappel sur les collisions élastiques dans lequel nous verrons comment ce nouveau vecteur vitesse peut-être déterminé, nous nous attacherons à calculer le libre parcours moyen.

### **V.1. Rappels sur les collisions élastiques binaires [1], [2]**

Les collisions prises en compte dans ce paragraphe sont des collisions élastiques à deux corps. Lors de la collision, l'énergie totale de translation est conservée (ainsi que la quantité de mouvement) c'est-à-dire qu'il n'y a pas de réaction au sens classique du terme et pas de modification de l'énergie interne des espèces.

Les notations que nous utiliserons dans ce paragraphe sont les suivantes :

- Les vecteurs vitesses de pré-collisions dans le repère du laboratoire sont notés  $\vec{c}_1$  pour la particule évaporée et  $\vec{c}_2$  pour la particule du gaz résiduel,
- Les vecteurs vitesses post-collisions dans le repère du laboratoire que nous voulons déterminer s'écrivent  $\vec{c}_1^*$  pour la particule évaporée et  $\vec{c}_2^*$  pour la particule du gaz résiduel,
- Le vecteur vitesse du centre de masse est noté  $\vec{c}_m$ ,
- $m_1$  et  $m_2$  sont respectivement les masses de la particule évaporée et de la particule du gaz.

La quantité de mouvement et l'énergie doivent être conservées durant la collision. Nous pouvons donc écrire dans le repère du laboratoire :

$$m_1 \vec{c}_1 + m_2 \vec{c}_2 = m_1 \vec{c}_1^* + m_2 \vec{c}_2^* = (m_1 + m_2) \vec{c}_m \quad (113)$$

$$m_1 c_1^2 + m_2 c_2^2 = m_1 c_1^{*2} + m_2 c_2^{*2} \quad (114)$$

L'équation (113) montre que la vitesse du centre de masse est invariante lors de la collision.

Les vitesses relatives de pré-collisions  $\vec{c}_r$  et post-collisions  $\vec{c}_r^*$  sont définies par :

$$\vec{c}_r = \vec{c}_1 - \vec{c}_2 \text{ et } \vec{c}_r^* = \vec{c}_1^* - \vec{c}_2^* \quad (115)$$

En combinant les équations (113) et (115), nous obtenons une nouvelle expression des vitesses  $\vec{c}_1$  et  $\vec{c}_2$  telle que :

$$\vec{c}_1 = \vec{c}_m + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \vec{c}_r \text{ et} \quad (116)$$

$$\vec{c}_2 = \vec{c}_m - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \vec{c}_r .$$

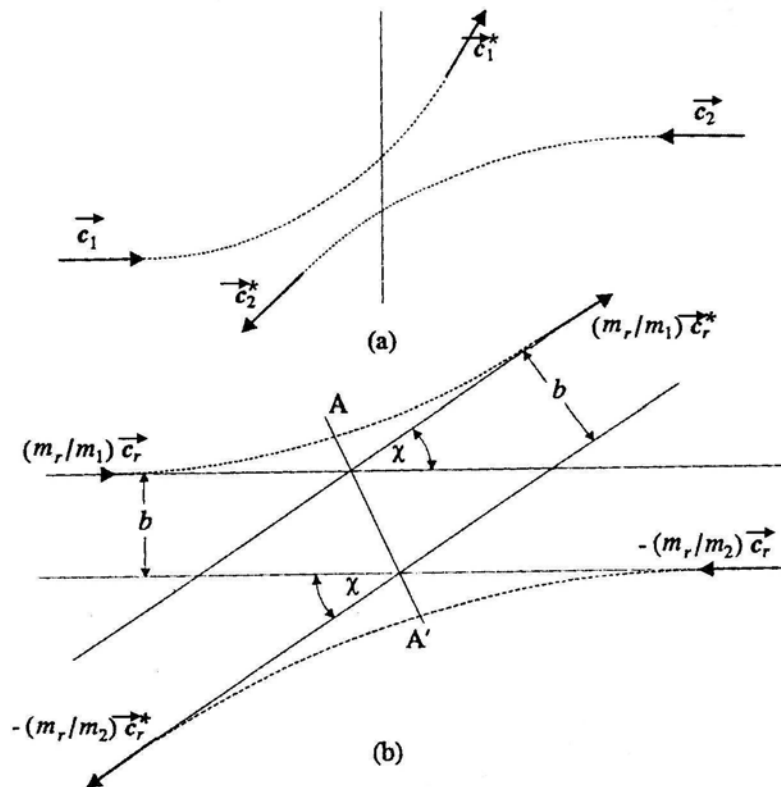
Les vitesses de pré-collisions relatives au centre de masse sont respectivement  $\vec{c}_1 - \vec{c}_m$  et  $\vec{c}_2 - \vec{c}_m$ , vitesses qui sont antiparallèles dans le référentiel du centre de masse comme le prouve la relation (116). De même, les vitesses post-collisions peuvent être obtenues de manière similaire à partir des équations (113) et (115) :

$$\vec{c}_1^* = \vec{c}_m + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \vec{c}_r^* \text{ et} \quad (117)$$

$$\vec{c}_2^* = \vec{c}_m - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \vec{c}_r^* .$$

L'équation (117) montre que les vitesses post-collisions relatives au centre de masse sont aussi antiparallèles.

Si ces équations sont valables dans le cas général, la suite du développement s'effectuera dans l'hypothèse d'un potentiel central. Dans ce cas, les trajectoires des deux particules définissent le plan de la collision. Compte tenu du fait que  $\vec{c}_m$  est inchangée lors d'une collision, un référentiel lié au centre de masse est très souvent introduit. La figure V.1 montre une collision dans ces deux différents référentiels.



**Figure V.1 : Différents référentiels pour l'analyse des collisions élastiques binaires**

(a) représentation planaire d'une collision dans le repère du laboratoire

(b) représentation d'une collision dans le repère du centre de masse

La conservation de la quantité de mouvement lors de la collision impose que la distance projetée entre les vitesses de post-collisions soit égale à la distance projetée entre les vitesses de pré-collisions (voir figure V.1 (b)), cette grandeur est le paramètre d'impact (noté  $b$ ).

En reportant les valeurs de  $\vec{c}_1$  et  $\vec{c}_2$  (relation 116) et  $\vec{c}_1^*$  et  $\vec{c}_2^*$  (relation 117) dans la relation (114), nous obtenons :

$$\begin{aligned} m_1 c_1^2 + m_2 c_2^2 &= (m_1 + m_2) c_m^2 + m_r c_r^2 \text{ et} \\ m_1 c_1^{*2} + m_2 c_2^{*2} &= (m_1 + m_2) c_m^2 + m_r c_r^{*2} \end{aligned} \quad (118)$$

avec  $m_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  appelée la masse réduite.

Compte tenu de la relation (114), la norme de la vitesse relative doit être inchangée lors de la collision ce qui se traduit par :

$$\|\vec{c}_r\| = \|\vec{c}_r^*\|.$$

En pratique, nous connaissons les vitesses de pré-collision  $\vec{c}_1$  et  $\vec{c}_2$  ce qui permet de calculer les vitesses  $\vec{c}_m$  et  $\vec{c}_r$ . Pour définir complètement une collision il faut connaître :

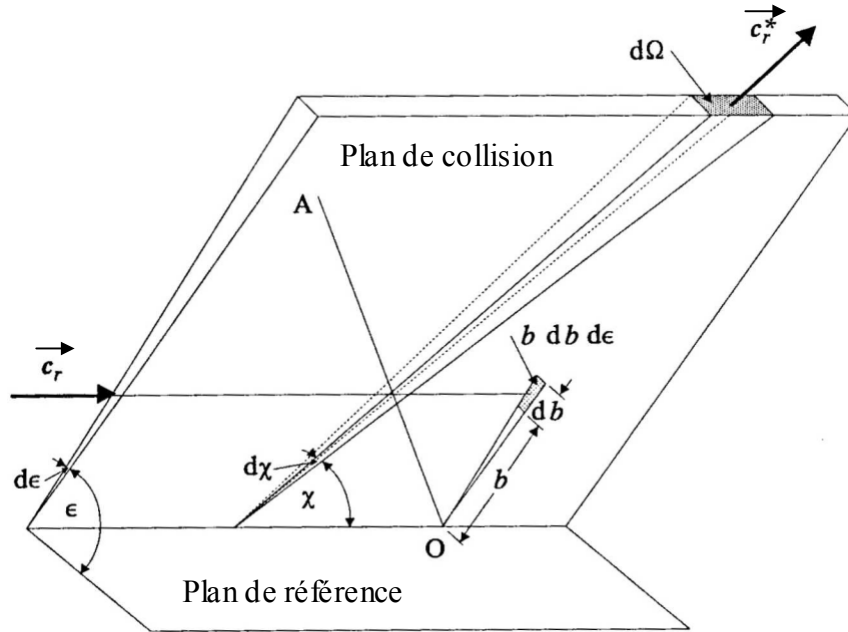
- le plan de la collision,
- le changement de direction  $\chi$  entre les vecteurs vitesses relatives pré-collisions  $\vec{c}_r$  et post-collisions  $\vec{c}_r^*$ .

Nous pouvons alors envisager deux hypothèses :

- soit la vitesse de la particule évaporée est très grande devant celle de la particule de gaz (comme pour les dépôts par pulvérisation par exemple). Dans ce premier cas, nous pouvons admettre que la particule de gaz est immobile. En effet comme  $\vec{c}_1 \gg \vec{c}_2$  alors  $\vec{c}_r \approx \vec{c}_1$  et le plan de la collision est alors fixé par le fait que la particule immobile appartient à ce plan.

- soit les deux vitesses initiales sont du même ordre de grandeur ce qui correspond au cas que nous étudions. Rappelons que la collision entre les deux particules, compte tenu de nos hypothèses, s'effectue dans un plan. Les trajectoires de ces particules étant aléatoires, la position de ce plan de collision doit être positionné par rapport à un plan de référence (Bird [1]) : c'est le rôle de l'angle  $\varepsilon$  de la figure V.2.

L'autre paramètre de la collision est le paramètre d'impact  $b$ . Si le potentiel d'interaction est connu, il est possible de déduire une relation entre  $b$  et l'angle  $\chi$  formé par  $\vec{c}_r$  et  $\vec{c}_r^*$  : nous développerons ce point dans le paragraphe V.1.2.



**Figure V.2 : Illustration des paramètres d'impact**

A l'aide de ces deux paramètres ( $\epsilon$  et  $b$  ou  $\chi$ ) les coordonnées du vecteur vitesse relatif post-collision peuvent être déterminées.

Les coordonnées du vecteur vitesse relatif pré-collision  $\vec{c}_r = \vec{c}_1 - \vec{c}_2$  sont connues dans le repère du laboratoire :

$$\vec{c}_r \begin{pmatrix} u_r \\ v_r \\ w_r \end{pmatrix}.$$

Alors, les coordonnées du vecteur  $\vec{c}_r^*$  dans le repère du laboratoire :  $u_r^*$ ,  $v_r^*$  et  $w_r^*$  ont été déterminées par Bird [1] qui les a écrites sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} u_r^* &= \cos(\chi) u_r + \sin(\chi) \sin(\epsilon) (v_r^2 + w_r^2)^{1/2}, \\ v_r^* &= \cos(\chi) v_r + \sin(\chi) (c_r w_r \cos(\epsilon) - u_r v_r \sin(\epsilon)) / (v_r^2 + w_r^2)^{1/2}, \\ w_r^* &= \cos(\chi) w_r - \sin(\chi) (c_r v_r \cos(\epsilon) + u_r w_r \sin(\epsilon)) / (v_r^2 + w_r^2)^{1/2}, \end{aligned} \quad (119)$$

où  $c_r$  est la norme du vecteur vitesse  $\vec{c}_r$ .

Dans les équations précédentes, la seule grandeur restant à déterminer est  $\chi$  qui est liée au potentiel choisi pour modéliser le choc entre les deux particules. Compte tenu de l'énergie des

particules évaporées (environ 0,13 eV en sortie de la couche de diffusion pour l'aluminium), nous avons choisi de prendre un potentiel dit des "sphères dures variables" ce qui nous permet d'avoir une relation simple entre  $b$  et  $\chi$ .

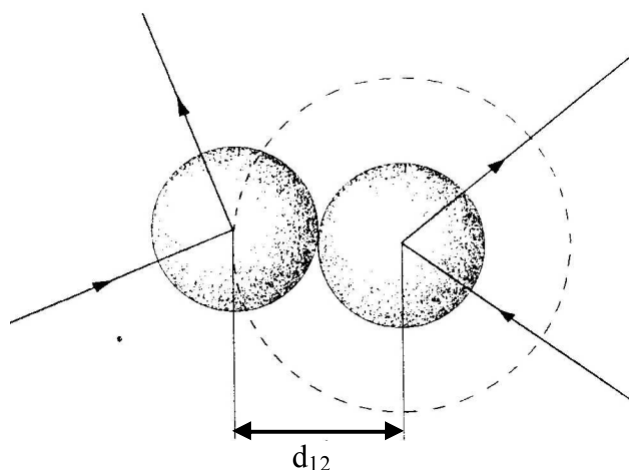
Dans le cadre d'une approche de type Monte Carlo,  $\varepsilon$  et  $b$  (c'est-à-dire  $\chi$ ) sont obtenus à partir de nombres aléatoires. La grandeur physique de base est  $b$ , nous allons désormais voir comment relier  $b$  et  $\chi$ . Afin d'établir cette relation, nous faisons un bref rappel sur le potentiel des sphères dures puis nous nous intéressons à des potentiels plus réalistes, par exemple de type Morse.

### V.1.1. Modèle des sphères dures

Le modèle des sphères dures assimile les particules à des sphères rigides de diamètre constant. Deux particules entrent en collision si le paramètre d'impact  $b$  est inférieur ou égal à la distance  $d_{12}$  :

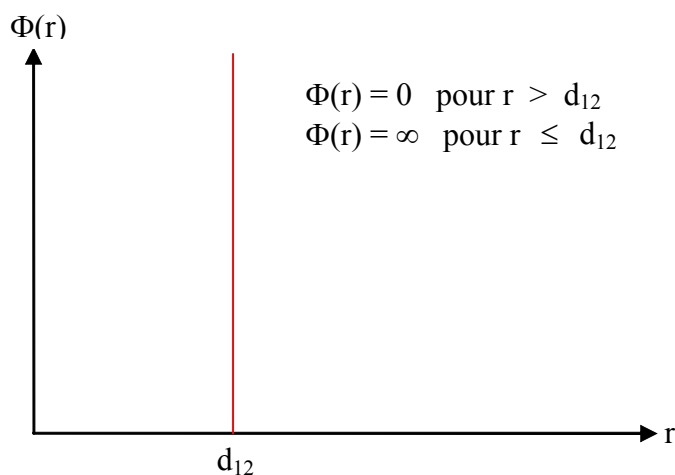
$$d_{12} = \frac{1}{2}(d_1 + d_2) \quad (120)$$

où  $d_1$  et  $d_2$  sont, respectivement, le diamètre de la particule évaporée et celui de la particule du gaz résiduel.



**Figure V.3 : Collision entre deux sphères dures**

Le potentiel d'interaction entre les deux particules est représenté en fonction de la distance sur la figure V.4.



**Figure V.4 : Potentiel intermoléculaire pour le modèle des sphères dures**

La section efficace de collision totale  $\sigma_T$  est alors :

$$\sigma_T = \pi d_{12}^2. \quad (121)$$

La relation entre le paramètre d'impact  $b$  et l'angle de déviation  $\chi$  est alors très simple [2] :

$$b = d_{12} \cos(\chi/2). \quad (122).$$

Le potentiel utilisé montre que la section efficace de collision  $\sigma_T$  est indépendante de  $\chi$  et que la dispersion des particules est isotropique dans le repère du centre de masse c'est-à-dire que toutes les directions sont équiprobables pour la vitesse  $\vec{c}_r^*$ .

Nous pouvons remarquer que dans ce modèle, la relation (122) liant le paramètre d'impact  $b$  et l'angle de déviation  $\chi$  ne dépend pas de l'énergie. Cette hypothèse est peu réaliste mais elle permet de choisir facilement un angle de déviation en fonction du paramètre d'impact.

Souhaitant conserver la simplicité de ce formalisme reliant  $b$  et  $\chi$  mais aussi disposer de sections efficaces dépendantes de l'énergie nous avons choisi d'introduire un potentiel dit "des sphères dures variables". Ce potentiel est identique à celui des sphères dures à une hypothèse près : le calcul de la section efficace de collision totale  $\sigma_T$  va dépendre de l'énergie de la collision.

La section efficace de collision totale  $\sigma_T$  est fonction de la nature des différentes espèces, nous devons donc la déterminer pour les collisions Ar-Al, Ar-Cu et Ar-Ti.

Après un bref rappel sur les sections efficaces de collision, nous nous intéresserons à la détermination de  $\sigma_T$  et donc de  $d_{12}$  pour chaque type de collision considérée.

### V.1.2. Section efficace de collision

Pour traiter de façon réaliste une collision il est nécessaire de connaître la section efficace totale de collision élastique qui est définie comme suit :

$$\sigma_T = 2\pi \int_0^{\pi} \sigma \sin\chi \, d\chi \quad (123)$$

où  $\sigma$  est la section efficace différentielle élastique.

Le problème est que cette intégrale peut diverger pour certains potentiels d'interaction, nous avons donc préféré utiliser la section efficace de transfert de moment dont la convergence est assurée :

$$\sigma_M = 2\pi \int_0^{\pi} \sigma (1 - \cos\chi) \sin\chi \, d\chi = 2\pi \int_0^{\infty} (1 - \cos\chi) b \, db \quad (124)$$

Ce choix est dicté par le fait que :

- dans le cas des sphères rigides  $\sigma_M = \sigma_T$ , égalité qui est toujours vraie pour des interactions se produisant à faible énergie, et ce quel que soit le type de potentiel utilisé,
- une détermination précise de  $\sigma_T$  (ou  $\sigma_M$ ) passe par une connaissance précise du potentiel géant la collision. Nous allons voir comment déterminer ces potentiels pour les interactions faisant intervenir l'aluminium, le cuivre ou le titane avec l'argon.

#### V.1.2.1. Rappel sur le calcul des sections efficaces

Pour calculer  $\sigma_M$  nous devons déterminer l'angle de déviation  $\chi$  qui est directement lié au potentiel d'interaction  $\Phi(r)$  que l'utilisateur a choisi, par la relation [3]:

$$\chi = \pi - 2b \int_{r_m}^{\infty} \frac{1}{r^2 \left( 1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{\Phi(r)}{e} \right)^{1/2}} dr \quad (125)$$

où  $r_m$  est la distance minimale d'approche et  $e$  l'énergie de la collision.

D'un point de vue pratique, nous intégrons numériquement et successivement les relations (125) puis (124). Nous nous intéresserons d'abord à l'interaction Ar-Cu, puis à Ar-Ti et enfin à Ar-Al.



### V.1.2.2. Interaction Ar-Cu

Il existe de nombreux types de potentiels très connus et employés tels que, par exemple, Lenard-Jones (LJ) et Morse (M). Nous avons préféré utilisé les travaux de Anne Aubreton [4] qui a utilisé le potentiel Hulburt-Hirschfelder que nous noterons HH afin de décrire les interactions Ar-Cu. Ce potentiel possède l'avantage d'avoir trois paramètres d'ajustement et, de plus, Anne Aubreton a mis à notre disposition un programme d'intégration.

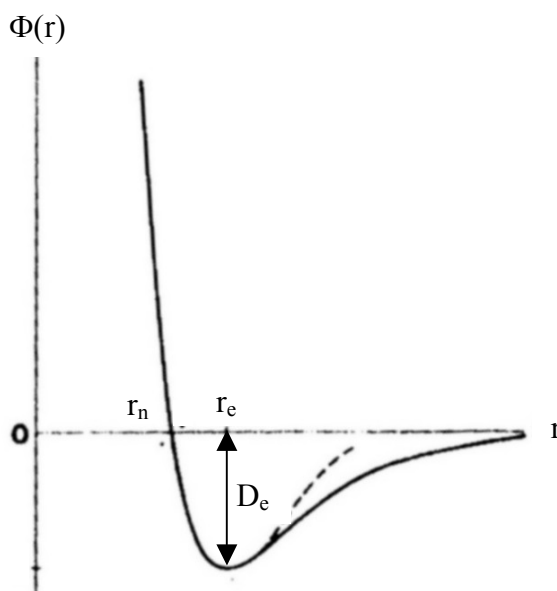
Sa forme réduite est présentée dans l'équation (126) ci-dessous [4]:

$$\Phi^*(r^*) = \exp\left(-2\alpha\left(\frac{r^*}{r_d} - 1\right)\right) - 2\exp\left(-\alpha\left(\frac{r^*}{r_d} - 1\right)\right) + \beta\left(\frac{r^*}{r_d} - 1\right)^3 \left(1 + \gamma\left(\frac{r^*}{r_d} - 1\right)\right) \exp\left(-2\alpha\left(\frac{r^*}{r_d} - 1\right)\right)$$

où  $\Phi^*(r^*) = \Phi(r^*)/D_e$ ,  $r^* = r/r_n$  et  $r_d = r_e / r_n$  avec  $r_n$ ,  $D_e$  et  $r_e$  qui sont, respectivement, la distance pour laquelle le potentiel s'annule ( $\Phi(r_n) = 0$ ), la profondeur du puits de potentiel et la distance inter-atomique correspondant à l'équilibre ( $\Phi(r_e) = -D_e$ ).

Remarquons que ce potentiel est voisin du potentiel de Morse. En effet, pour  $\beta = \gamma = 0$ , nous retrouvons le potentiel de Morse réduit, tel que :

$$\Phi^*(r) = \frac{\Phi(r)}{D_e} = \exp(-2\beta'(r - r_e)) - 2\exp(-\beta'(r - r_e)) \quad \text{avec} \quad \beta' = \frac{\alpha}{r_e}$$



**Figure V.5 : Représentation d'un potentiel de type LJ, M ou HH**

A. Aubreton [4] a déterminé les paramètres d'ajustement ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ) du potentiel HH pour la collision Ar-Cu :

$$\alpha = 6,539; \beta = 35,71 \text{ et } \gamma = 2,493$$

avec  $r_e = 0,3343 \text{ nm}$  et  $D_e = 0,0367 \text{ eV}$ .

### V.1.2.3. Interaction Ar-Ti

A notre connaissance, il n'existe pas de potentiel d'interaction permettant de décrire la collision Ar-Ti. Dans ce cas, le procédé classique est de partir des potentiels des interactions Ar-Ar et Ti-Ti afin de déduire par des règles de combinaison le potentiel Ar-Ti.

#### V.1.2.3.1 Potentiel Ti-Ti

Il n'existe que très peu de données sur la molécule  $\text{Ti}_2$ . Son état fondamental est très certainement un état  $^1\Sigma_g^+$  pour lequel nous disposons de certaines données spectroscopiques de vibrations  $\omega_e$  et  $\omega_e x_e$  [5] et de la valeur de la profondeur du puits de potentiel  $D_e \approx 1,23 \text{ eV}$ .

Cependant, utiliser ce potentiel pour remonter à la description de la collision Ti-Ar n'est pas possible : cette interaction fait intervenir des potentiels de type Van der Waals à faible énergie (la molécule  $\text{TiAr}$  n'existe pas).

Nous avons du créer un potentiel à faible énergie de liaison, c'est-à-dire que nous avons cherché un potentiel pour un état moléculaire de  $\text{Ti}_2$  qui permettrait de décrire de manière plus réaliste la collision Ti-Ar que l'état fondamental de  $\text{Ti}_2$ . Nous avons choisi l'état  $^1\Pi_u$  dont l'existence est corroborée par des résultats expérimentaux. Cependant, nous ne possédons aucune indication sur les valeurs de  $r_e$  et  $D_e$  pour cet état.

Afin d'estimer ces valeurs, nous avons utilisé le fait que Ti et Zr sont iso-électroniques (leurs états fondamentaux sont des états  $^3F$ ) et que nous possédons des valeurs de  $r_e$  et  $D_e$  pour l'état  $^1\Pi_u$  de la molécule  $\text{Zr}_2$  (travaux théoriques de Willaine [6]). Les valeurs de  $r_e$  et  $D_e$  pour l'état  $^1\Pi_u$  de la molécule  $\text{Ti}_2$ , sont alors approximées en effectuant une simple règle de trois.

Dans le tableau V.1 nous répertorions les données qui nous ont permis de créer ce nouveau potentiel.

Etats	$r_e$ (nm)		$D_e$ (eV)	
	Zr <sub>2</sub>	Ti <sub>2</sub>	Zr <sub>2</sub>	Ti <sub>2</sub>
$^1\Sigma$	0,23	0,197	2,45	1,23
$^1\Pi$	0,257	<b>0,22</b>	1,14	<b>0,57</b>

**Tableau V.1** : valeurs de  $r_e$  et  $D_e$  pour le potentiel Ti-Ti

### V.1.2.3.2 Création du potentiel Ti-Ar

Pour la collision Ar-Ar nous utilisons les valeurs de  $r_e$  et  $D_e$  obtenues par Aziz [7] :

$$r_e = 0,3759 \text{ nm}$$

$$D_e = 0,01234 \text{ eV.}$$

Maintenant que nous disposons des valeurs de  $r_e$  et  $D_e$  correspondants aux deux interactions Ar-Ar et Ti-Ti, nous allons pouvoir calculer le potentiel de l'interaction Ar-Ti. Généralement, les règles de combinaison de potentiel sont bien adaptées pour le potentiel de Lenard-Jones (12-6), présenté dans l'équation (127) :

$$\Phi(r) = D_e \left( \left( \frac{r_e}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_e}{r} \right)^6 \right) \quad (127)$$

De plus ce potentiel entraîne que :  $r_n = 2^{-1/6} r_e$  (127 bis).

Nous pouvons donc calculer  $r_n$ , ainsi que  $D_e$  pour l'interaction Ar-Ti. Afin de faciliter la lecture des équations, nous utiliserons le chiffre 1 en indice pour les données de l'argon et le chiffre 2 pour le titane. Le rayon pour lequel le potentiel s'annule et la profondeur du puits de potentiel seront donc notés  $r_{n,12}$  et  $D_{12}$ .

Compte tenu des relations 29 et 30 de Diaz Pena [8], recommandées pour un potentiel de type Lenard-Jones, nous pouvons écrire :

$$r_{n,12}^6 = \frac{(I_1 + I_2)}{2 (D_{e1} D_{e2} r_{n,1}^6 r_{n,2}^6 I_1 I_2)^{1/2}} (\beta_1 \beta_2)^6 \langle \beta \rangle_m \quad (128)$$

$$D_{12} = \frac{2 (D_{e1} D_{e2} r_{n,1}^6 r_{n,2}^6 I_1 I_2)^{1/2}}{(I_1 + I_2) r_{n,12}^6} \quad (129)$$

où  $I$  est l'énergie d'ionisation ( $I_{Ar} = I_1 = 15,76 \text{ eV}$  et  $I_{Ti} = I_2 = 6,82 \text{ eV}$ ),  $\beta$  est défini par la relation  $\beta = (D_e r_n^{12})^{1/3}$  et  $\langle \beta \rangle_m$  est une moyenne que nous choisissons géométrique [8], [9] ce qui donne :  $\langle \beta \rangle_m = (\beta_1 \beta_2)^{1/2}$ .

Il vient alors :

$$(\beta_1 \beta_2)^6 (\beta_1 \beta_2)^{1/2} = (\beta_1 \beta_2)^{13/2} = (D_{e1} D_{e2} r_{n,1}^{12} r_{n,2}^{12})^{13/2} = (D_{e1} D_{e2} r_{n,1}^{12} r_{n,2}^{12})^{13} \quad (130)$$

Le report dans l'équation (129) conduit à :

$$r_{n,12}^6 = \frac{(I_1 + I_2) (D_{e1} D_{e2} r_{n,1}^{12} r_{n,2}^{12})^{1/2}}{2 (D_{e1} D_{e2} r_{n,1}^6 r_{n,2}^6 I_1 I_2)^{1/2}} = \frac{(I_1 + I_2) r_{n,1}^3 r_{n,2}^3}{2 (I_1 I_2)^{1/2}} \quad (131)$$

De plus, dans le cas d'un potentiel LJ (12-6),  $r_{n,i}$  et  $r_{e,i}$  sont reliées par la relation (127 bis) (ou  $i$  prend soit la valeur 1 (Ar) soit la valeur 2 (Ti)). Les équations (128) et (129) s'appliquent

donc indifféremment avec  $r_{e,i}$  ou  $r_{n,i}$  et finalement, nous calculons la profondeur du puits de potentiel ( $D_{12}$ ) et la distance inter-atomique à l'équilibre ( $r_{e,12}$ ) pour l'interaction Ar-Ti à partir des formules (132) et (133) :

$$r_{e,12}^6 = \frac{(I_1 + I_2) r_{e1}^3 r_{e2}^3}{2 (I_1 I_2)^{1/2}} \quad (132)$$

$$D_{12} = \frac{2 (I_1 I_2)^{1/2} (D_{e1} D_{e2} r_{e,1}^6 r_{e,2}^6)^{1/2}}{(I_1 + I_2) d_{12}^6} = \frac{4 I_1 I_2}{(I_1 + I_2)^2} (D_{e1} D_{e2})^{1/2} \quad (133).$$

Nous calculons finalement  $r_{e,12} = 0,291$  nm et  $D_{12} = 0,070$  eV.

Finalement, nous convertissons le potentiel Lenard Jones en potentiel de Morse (pour lequel nous disposons d'un programme d'intégration) en utilisant les relations :

- Pour un potentiel de Lenard Jones (12-6) :  $r_n = 2^{-1/6} r_e$
- Pour un potentiel de Morse :  $r_n = r_e \left(1 - \frac{\ln(2)}{\alpha}\right)$ .

Ces deux relations nous permettent de déterminer la valeur de  $\alpha$ , les paramètres du potentiel HH (similaire à un potentiel de Morse pour  $\beta = \gamma = 0$ ) se réduisent, pour la collision Ar-Ti, à :

$$\alpha = 6,352, \beta = \gamma = 0$$

$$\text{avec } r_e = 0,2837 \text{ nm et } D_e = 0,0513 \text{ eV}$$

#### V.1.2.4. Interaction Ar-Al

Dans les années 1990, les spectres d'émissions et d'excitations fluorescentes ont été calculés entre les états B et X de la molécule AlAr [10], [11] et [12]. Nous disposons des valeurs de  $D_e$  et de  $r_e$  mais aussi des valeurs des constantes spectroscopiques de vibration ( $\omega_e$  et  $\omega_e x_e$ ) et de rotation ( $B_e$  et  $\alpha_e$ ). A partir de ces dernières données, il est possible de déterminer les grandeurs  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  du potentiel HH, mais compte tenu de l'imprécision des résultats fournis par les différents auteurs, nous obtenons des valeurs non réalistes. Nous nous contentons donc de décrire cette collision à partir d'un potentiel de Morse tel que :

$$\alpha = 4,691, \beta = \gamma = 0$$

$$\text{avec } D_e = 0,0171 \text{ eV et } r_e = 0,379 \text{ nm.}$$

### V.1.2.5. Résultats

Partant de ces trois potentiels, nous avons déterminé la section efficace de transfert de moment  $\sigma_M$  en fonction de l'énergie de la collision  $e$ . Plutôt que d'avoir à interpoler dans un tableau, nous avons préféré écrire  $d_{12} = f(e)$  :

$$d_{12} = \sqrt{\frac{\sigma_T}{\pi}} = \sqrt{\frac{\sigma_M}{\pi}} = \frac{a_{-3}}{e^3} + \frac{a_{-2}}{e^2} + \frac{a_{-1}}{e} + a_0 + a_1 e + a_2 e^2 + a_3 e^3 \quad (134).$$

Nous avons déterminé ces sept coefficients ( $a_{-3}$ ,  $a_{-2}$ ,  $a_{-1}$ ,  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ) de la régression par une méthode des moindres carrés, et ce pour les trois types de collisions. Leurs valeurs sont données dans les tableaux V.2, V.3 et V.4 pour respectivement les collisions de l'aluminium, du cuivre et du titane avec l'argon. De plus, nous fournissons la valeur du coefficient de corrélation multiple ainsi que l'erreur moyenne (en pourcentage).

Ar-Al						
$a_{-3}$	$a_{-2}$	$a_{-1}$	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$
$6,01652 \cdot 10^{-6}$	$-5,51593 \cdot 10^{-4}$	0,022451535	0,012398658	1,556133779	-4,415418237	4,122877471

Tableau V.2 : Valeurs des coefficients permettant de calculer le paramètre  $d_{12}$   
pour la collision Ar-Al

Erreur relative moyenne = 0,69%

Coefficient de corrélation multiple = 0,9978

Ar-Cu						
$a_{-3}$	$a_{-2}$	$a_{-1}$	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$
$8,74792 \cdot 10^{-6}$	$-8,76127 \cdot 10^{-4}$	0,03091746	0,00754677	1,131229374	-2,340394108	1,6763569

Tableau V.3 : Valeurs des coefficients permettant de calculer le paramètre  $d_{12}$   
pour la collision Ar-Cu

Erreur relative moyenne = 0,42%

Coefficient de corrélation multiple = 0,9994

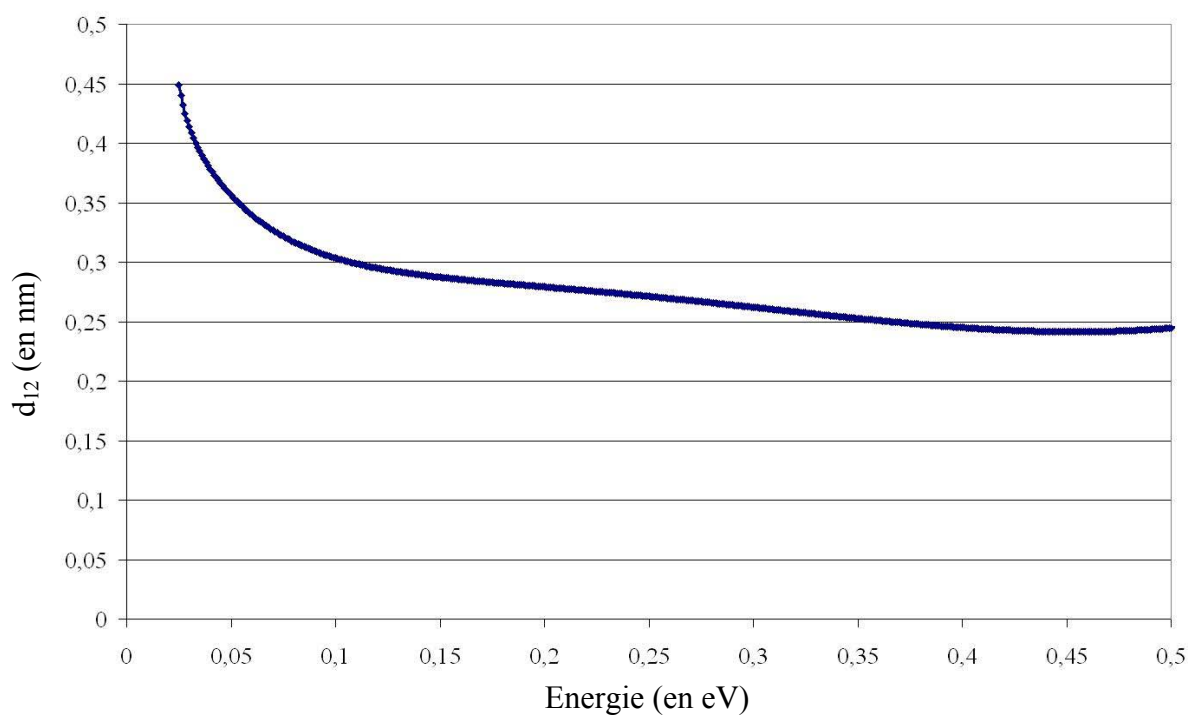
Ar-Ti						
a <sub>3</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>1</sub>	a <sub>0</sub>	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>
9,07758.10 <sup>-6</sup>	-8,90178.10 <sup>-4</sup>	0,02995927	0,0115434	0,934041453	-1,92529515	1,41728121

Tableau V.4 : Valeurs des coefficients permettant de calculer le paramètre  $d_{12}$   
pour la collision Ar-Ti

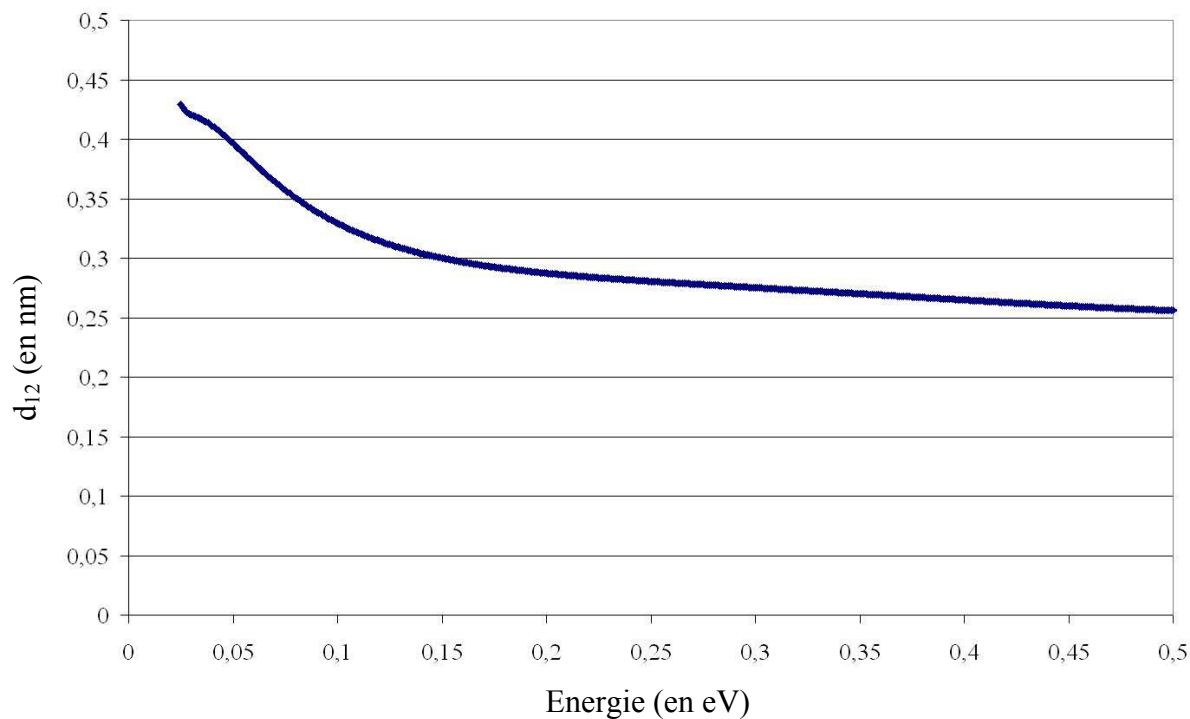
Erreur relative moyenne = 0,53%

Coefficient de corrélation multiple = 0,9986

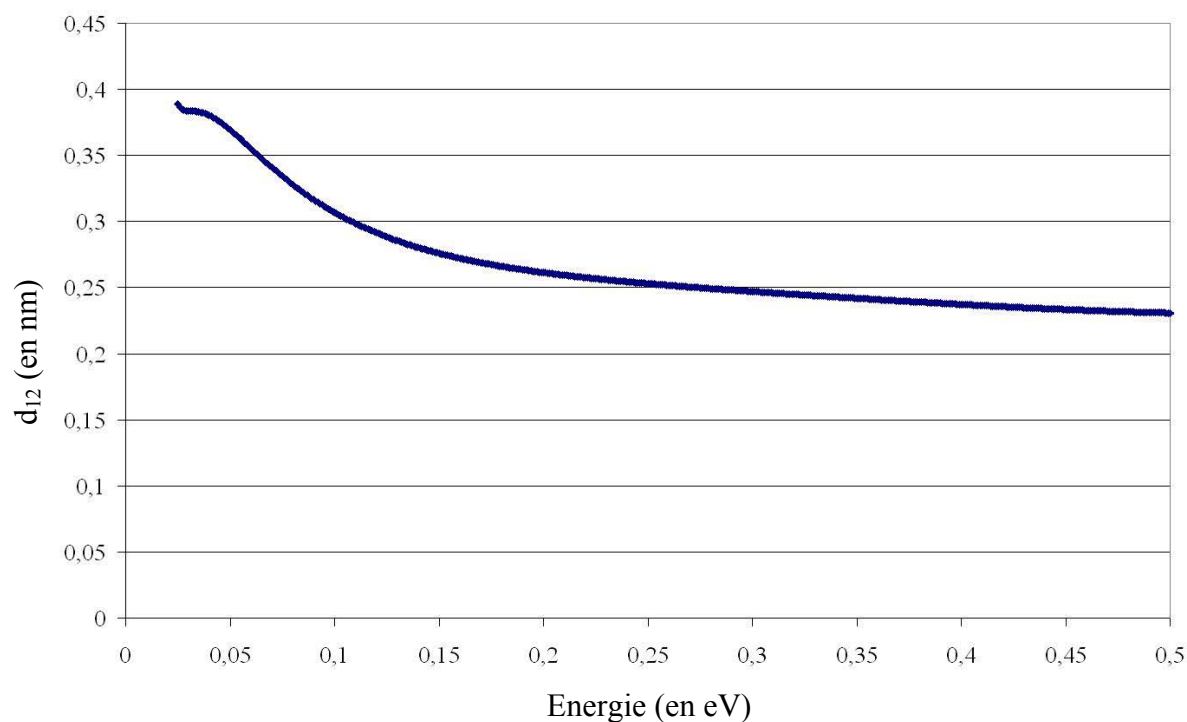
Ces coefficients sont calculés pour une énergie de collision comprise entre 0,025 eV et 0,5 eV. Finalement nous représentons sur les figures V.6, V.7 et V.8 l'évolution de  $d_{12}$  en fonction de l'énergie de collision pour respectivement les collisions Ar-Al, Ar-Cu et Ar-Ti.



**Figure V.6 : Evolution de  $d_{12}$  en fonction de l'énergie de collision pour Ar-Al**



**Figure V.7 : Evolution de  $d_{12}$  en fonction de l'énergie de collision pour Ar-Cu**



**Figure V.8 : Evolution de  $d_{12}$  en fonction de l'énergie de collision pour Ar-Ti**

Nous constatons que les valeurs du paramètre  $d_{12}$  évoluent notablement entre 0,03 eV et 0,15 eV et cela pour les trois types de collisions : par exemple pour la collision Al-Ar,  $d_{12}$

varie de 0,45 nm à 0,27 nm quand l'énergie passe de 0,03 eV à 0,15 eV. Or ces valeurs correspondent à l'intervalle entre l'énergie de la particule évaporée (environ 0,13 eV pour les trois métaux) et l'énergie d'une particule thermalisée à 293 K (environ 0,03 eV). Le modèle de la sphère dure n'aurait donc pas été satisfaisant dans le cas étudié.

Arrivé à ce stade, nous sommes à même de déterminer  $\chi$  si nous connaissons  $d_{12}(e)$  (b étant déterminé à partir d'une approche de type Monte Carlo). Il nous faut donc estimer l'énergie de la collision.

### V.1.2.6. Energie de la collision

Rappelons que l'énergie d'une collision vaut :

$$e = \frac{1}{2} m_r c_r^2.$$

Dans notre cas, nous allons déterminer une énergie moyenne de collision, et procéder comme suit.

La fraction de particules d'argon (que nous noterons désormais comme étant de classe  $c_2$ ) dont la vitesse est comprise entre  $\vec{c}_2$  et  $\vec{c}_2 + d\vec{c}_2$ , qui fait un angle entre  $\theta$  et  $\theta + d\theta$  avec la direction polaire et dont l'angle azimutal est compris entre  $\varphi$  et  $\varphi + d\varphi$  est définie comme suit :

$$\frac{dn}{n} = \left( \frac{\beta^3}{\pi^{3/2}} \right) \exp(-\beta^2 c_2^2) d\vec{c}_2 = f_2 d\vec{c}_2 \quad (135)$$

$$\text{où } d\vec{c}_2 = c_2^2 \sin\theta d\theta d\varphi d\vec{c}_2 \quad (136)$$

En admettant que  $\vec{c}_1$  (vitesse d'un atome métallique supposée connue) soit dirigée suivant l'axe des z (ce qui ne nuit nullement à la généralité de la démonstration) et compte tenu que nous avons  $\vec{c}_r = \vec{c}_1 - \vec{c}_2$ , il vient :

$$c_r^2 = c_1^2 + c_2^2 - 2 \vec{c}_1 \vec{c}_2 \cos\theta \quad (137)$$

Pour déterminer la vitesse quadratique moyenne au carré, nous intégrons la fonction de distribution sur les angles et la vitesse :

$$\overline{c_r^2} = \frac{\beta^3}{\pi^{3/2}} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty (c_1^2 + c_2^2 - 2 \vec{c}_1 \vec{c}_2 \cos\theta) c_2^2 \exp(-\beta^2 c_2^2) \sin\theta d\theta d\varphi d\vec{c}_2 \quad (138)$$



Après intégration, nous obtenons :

$$\overline{c_r^2} = c_1^2 + \frac{3 k T}{m_2} \quad (139)$$

finalement l'énergie moyenne de collision est :

$$\overline{e} = \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \left( c_1^2 + \frac{3 k T}{m_2} \right) \quad (140)$$

## V.2. Conclusion – approche de type Monte Carlo de la collision

Nous pouvons désormais nous intéresser à une approche de type Monte Carlo de la collision. Pour traiter une collision, nous procédons par étapes.

### V.2.1. Détermination des vitesses $\vec{c}_1$ et $\vec{c}_2$

- Nous admettons que la vitesse  $\vec{c}_1$ , de l'espèce métallique, dans le repère du laboratoire est connue. Les coordonnées de  $\vec{c}_1$  sont, soit déterminées comme dans le cas du modèle sans collision en sortie de la zone de diffusion (voir paragraphe III.3.2.), soit elles résultent de la collision précédente.

- Nous considérons que le gaz contenu dans l'enceinte est à l'équilibre thermodynamique à une température  $T_g$  connue. Nous avons **fixé** la norme de la vitesse de la particule de gaz égale à la vitesse moyenne pour une distribution de Maxwell Boltzmann. Nous obtenons :

$$c_2 = \|\vec{c}_2\| = \sqrt{\frac{8kT_g}{\pi m_2}}$$

La direction de la vitesse  $\vec{c}_2$  sera déterminée, elle, par une approche de type Monte Carlo. Toutes les directions étant équiprobables, nous tirons la direction de la particule de gaz suivant une fonction de distribution sphérique :  $\theta_2 \in [0, \pi]$  et  $\varphi_2 \in [0, 2\pi]$ . Nous avons :

$$\theta_2 = \pi R_a \text{ et } \varphi_2 = 2\pi R_a.$$

Les coordonnées cartésiennes du vecteur  $\vec{c}_2$  dans le repère du laboratoire sont alors :

$$\vec{c}_2 = \begin{pmatrix} c_2 \sin \theta_2 \cos \varphi_2 \\ c_2 \sin \theta_2 \sin \varphi_2 \\ c_2 \cos \theta_2 \end{pmatrix}.$$

- La connaissance de  $\vec{c}_1$  et/ou  $\vec{c}_2$  permet :
  - de calculer  $\vec{c}_m$  et  $\vec{c}_r$  (donc  $c_r$  qui est la norme de  $\vec{c}_r$ ) à l'aide des relations (113) et (115),
  - de déterminer l'énergie moyenne de collision  $\bar{e}$  par la relation (140),
  - d'obtenir la distance  $d_{12}$ , dans l'hypothèse des sphères dures, à l'aide des fonctions d'interpolation  $d_{12} = f(\bar{e})$ .

---

### V.2.2. Détermination des paramètres de la collision

- Dans le modèle des sphères dures il ne peut y avoir collision que si et seulement si  $b$  est inférieur ou égal à  $d_{12}$ . Pour une approche de type Monte Carlo nous écrivons simplement :

$$b = d_{12} R_a.$$

Comme  $b = d_{12} \cos \chi/2$  (122), nous obtenons :

$$\cos(\chi/2) = b/d_{12} = R_a.$$

Ce qui conduit à :

$$\chi = 2 \operatorname{Arccos}(R_a).$$

- D'après Chapman et Cowling [2], l'angle  $\varepsilon$  est indépendant des autres paramètres de la collision. Toutes les directions étant équiprobables, dans une approche de type Monte Carlo, nous obtenons l'angle  $\varepsilon$ , tel que :

$$\varepsilon = 2\pi R_a.$$

- A l'aide de l'équation (119), nous obtenons finalement les coordonnées du vecteur  $\vec{c}_r^*$  dans le repère du laboratoire. Puis grâce à la relation (117), nous calculons le nouveau vecteur vitesse  $\vec{c}_1^*$  après la collision de la particule évaporée.

### V.3. Détermination du lieu de la collision

Maintenant que nous savons comment décrire une collision, nous devons déterminer le lieu. La réponse passe par la connaissance du libre parcours d'une particule. Nous verrons d'abord la notion de libre parcours moyen, puis nous pourrions déduire de ce paramètre le libre parcours de la particule évaporée, avant une collision.

#### V.3.1. Détermination du libre parcours

Le libre parcours moyen se définit de façon simple (Chapman [2], Fauchais [13]) pour un gaz constitué d'un seul composant :

$$\lambda_m = \frac{C}{n \sigma_T}$$

où  $C$  est une constante qui vaut 1 (Fauchais) ou 0,707 (Chapman). Elle dépend des différentes théories utilisées pour établir la relation précédente,  $n$  est la densité du gaz et  $\sigma_T$  la section efficace totale de collision élastique.

Nous avons vu dans le paragraphe précédent comment estimer  $\sigma_T$ , nous ne reviendrons donc pas sur ce point. Il faut cependant remarquer que dans le cas d'un potentiel réel, de type Morse par exemple, le concept de libre parcours moyen est pratiquement impossible à définir. En effet, dans l'absolu, deux particules sont toujours en interaction et il est difficile de définir un paramètre d'impact maximum au dessus duquel l'angle de déviation est tellement faible que nous ne pouvons plus parler de collision. Une méthode simple pour pallier à cet inconvénient est d'utiliser la notion de "sphère dure variable", le paramètre d'impact maximum étant alors  $d_{12} = f(\bar{e})$ .

Dans un premier temps, nous déterminerons un libre parcours moyen  $\lambda_m$  en fonction de  $\vec{c}_1$  (vitesse des atomes métalliques), puis nous estimerons par une méthode de type Monte Carlo le libre parcours  $\lambda$  de la particule métallique et finalement nous calculerons les coordonnées de la collision.

##### V.3.1.1. Libre parcours moyen en fonction de la vitesse

Le nombre de collisions moyen par unité de temps pour une particule ayant une vitesse  $\vec{c}_1$  avec des particules de classe  $\mathbf{c}_2$  est défini comme suit [2] :

$$P_{12}(c_1) = \iiint f_2 c_r d_{12}^2 \cos \psi \sin \psi d\psi d\varepsilon d\mathbf{c}_2 \quad (141),$$

avec  $\psi$  l'angle tel que  $\chi = \pi - 2\psi$ ,  $\varepsilon$  l'angle du plan de la collision et  $c_r$  la norme de la vitesse  $\vec{c}_r$ .

L'intégration sur  $\psi$  et  $\varepsilon$  est simple, les limites étant 0 et  $\pi/2$  pour  $\psi$  et 0 et  $2\pi$  pour  $\varepsilon$ , donc :

$$P_{12}(c_1) = \pi d_{12}^2 \int f_2 c_r dc_2 \quad (142).$$

En remplaçant  $dc_2$  et  $c_r$  à l'aide de la relation (139), Chapman [2] montre que :

$$P_{12}(c_1) = n_2 d_{12}^2 \left( \frac{2\pi k T_g}{m_2} \right)^{\frac{1}{2}} \left[ e^{-x^2} + \left( 2x + \frac{1}{x} \right) \text{erf}(x) \right] \quad (143) \quad \text{avec } x = c_1 \sqrt{\frac{m_2}{2kT_g}},$$

et  $c_1$  la norme de la vitesse  $\vec{c}_1$ .

Finalement le libre parcours moyen en fonction de la vitesse s'obtient simplement en écrivant:

$$\lambda_m(c_1) = \frac{c_1}{P_{12}} \quad (144).$$

### V.3.1.2. Approche de type Monte Carlo pour la détermination du libre parcours

Appelons  $p(\lambda)$  la probabilité pour qu'une particule ayant une vitesse  $\vec{c}_1$  puisse avoir un libre parcours  $\lambda$ . Cette probabilité s'écrit [2] :

$$p(\lambda) = \exp\left(\frac{-\lambda}{\lambda_m}\right) = R_a \quad (145)$$

Ce résultat a été obtenu en remarquant que  $p(0) = 1$ . Ceci veut dire que, dans une approche de type Monte Carlo, à  $\lambda = 0$  doit correspondre  $R_a = 1$  et pour  $\lambda$  tendant vers  $\infty$  doit correspondre un  $R_a$  tendant vers 0. Cependant, compte tenu du fait que ces nombres aléatoires sont répartis de façon uniforme entre 0 et 1 ( $R_a \equiv 1 - R_a$ ), nous avons préféré retenir la relation suivante pour déterminer  $\lambda$  :

$$\lambda = -\lambda_m \ln(R_a) \quad (146).$$

### V.3.2. Détermination des coordonnées de la collision

Nous connaissons maintenant la distance parcourue par la particule avant la collision. Nous pouvons en déduire le lieu de la collision.

Pour la première collision, nous savons déterminer le point M ( $x_d, y_d, z_d$ ) d'une particule

évaporée sortant de la zone de diffusion avec une vitesse  $\vec{c}_1 = \begin{pmatrix} c_{1,x} \\ c_{1,y} \\ c_{1,z} \end{pmatrix}$  (voir paragraphe III.3.2.).

Pour les autres collisions,  $M(x, y, z)$  correspond aux coordonnées de la collision venant d'avoir lieu et  $\vec{c}_1 = \vec{c}_1^*$ .

Nous pouvons donc déterminer le vecteur unitaire  $\vec{u}_1$  de  $\vec{c}_1$  tel que :

$$\vec{u}_1 = \begin{cases} u_{1,x} = c_{1,x}/c_1 \\ u_{1,y} = c_{1,y}/c_1 \\ u_{1,z} = c_{1,z}/c_1 \end{cases}$$

où  $c_1$  est la norme de  $\vec{c}_1$ .

Cette particule parcourt une distance  $\lambda$  avant de subir une collision. Nous avons donc, dans le repère du laboratoire, comme coordonnées de la collision :

$$x_c = \lambda u_{1,x} + X,$$

$$y_c = \lambda u_{1,y} + Y,$$

$$z_c = \lambda u_{1,z} + Z$$

où  $X = x_d$  ou  $x$ ,  $Y = y_d$  ou  $y$  et  $Z = z_d$  ou  $z$ .

Nous nous trouvons alors devant deux possibilités :

- soit ce point est hors de l'enceinte. Dans ce cas, il nous faut déterminer les coordonnées du point d'impact avec la paroi de l'enceinte et incrémenter la matrice résultat correspondant à ce point d'une unité,
- soit ce point est dans l'enceinte. Nous devons alors traiter la collision afin de déterminer le nouveau vecteur vitesse  $\vec{c}_1^*$  de la particule évaporée. La particule de gaz est quant à elle ignorée après la collision. La connaissance du vecteur  $\vec{c}_1^*$  nous permettra de choisir un nouveau libre parcours et ainsi les coordonnées de la collision suivante.

## V.4. Transport des espèces métalliques

Actuellement, nous sommes capables de déterminer le lieu de la collision, de traiter la collision elle-même c'est-à-dire déterminer le vecteur vitesse  $\vec{c}_1^*$  qui devient alors le nouveau vecteur vitesse pré-collision  $\vec{c}_1$  pour la collision suivante. La connaissance de cette nouvelle vitesse permet de déterminer un nouveau libre parcours et ainsi obtenir un nouveau point de collision... .

### V.4.1. Cas simple de transport

Une particule peut atteindre la surface d'une des parois de l'enceinte avec peu ou pas de collision. Dans ce cas simple, nous simulons l'ensemble de sa trajectoire de la sortie de la zone de diffusion jusqu'au point de dépôt. Nous avons deux possibilités :

- soit la particule est sur le substrat, nous déterminons alors sa position et incrémentons de 1 la cellule correspondant aux coordonnées du point de dépôt,
- soit la particule est en dehors du substrat et nous l'ignorons.

Cependant traiter une trajectoire de son point de sortie de la zone de diffusion jusqu'à ce qu'elle se dépose sur une paroi de l'enceinte nécessite un temps de calcul prohibitif : lors des essais, pour une trajectoire, plus de mille collisions avait été traitées sans atteindre la paroi. En effet, les particules évaporées se thermalisent progressivement au fur et à mesure de leurs collisions, ce qui induit une diminution du libre parcours de ces particules :

- augmentation de  $d_{12}$  pour les faibles énergies,
- diminution de la vitesse des particules métalliques.

Nous allons maintenant présenter la méthode que nous avons retenue pour terminer le trajet d'une particule simulée.

### V.4.2. Thermalisation des particules évaporées

La vitesse d'une particule thermalisée suit une distribution maxwellienne des vitesses (à la température  $T_g$  du gaz résiduel) et cette particule se déplace sans direction privilégiée.

Lors de nos essais, nous avons constaté que la thermalisation était pratiquement atteinte pour un nombre de collisions, entre les atomes métalliques et les atomes d'argon, compris entre 3 et 4. Cette valeur est en bon accord avec les résultats que nous avons obtenus par ailleurs en

faisant intervenir simplement le rapport des masses ( $\frac{m_{\text{m\u00e9tal}}}{m_{\text{argon}}}$ ). Nous avons donc choisi une

valeur de coupure de 5 (nombre maximum de collisions retenu) c'est-\u00e0-dire que le programme consid\u00e8re que la particule \u00e9vapor\u00e9e est thermalis\u00e9e si, au bout de cinq collisions, elle n'a pas atteint une paroi de l'enceinte. De plus, ce choix permet un bon compromis entre le temps de calcul et la validit\u00e9 de la thermalisation des particules. En effet, nous avons calcul\u00e9 la valeur moyenne du nombre de collisions effectu\u00e9es par les particules simul\u00e9es et nous avons obtenu une valeur de 2,46.

Nous devons d\u00e9terminer la probabilit\u00e9  $p(\text{thermalis\u00e9e})$  pour qu'une particule thermalis\u00e9e atteigne le substrat. Pour d\u00e9finir cette probabilit\u00e9, nous avons pris en compte deux hypoth\u00e8ses:

- les vitesses des particules thermalis\u00e9es sont isotropes,
- les particules thermalis\u00e9es ont la m\u00eame probabilit\u00e9 pour atteindre chaque point de l'enceinte c'est-\u00e0-dire que la probabilit\u00e9 d'arriver sur une cellule du substrat est la m\u00eame pour toutes les cellules.

La premi\u00e8re hypoth\u00e8se nous permet de d\u00e9terminer la probabilit\u00e9 pour qu'une particule thermalis\u00e9e arrive sur le substrat. Si le point o\u00f9 doit avoir lieu la cinqui\u00e8me collision est encore situ\u00e9 dans l'enceinte, nous d\u00e9terminons l'angle solide  $\Omega_{\text{substrat}}$  pour lequel \u00e0 partir de ce point on voit le substrat. Nous avons alors :

$$p(\text{thermalis\u00e9e}) = \frac{\Omega_{\text{substrat}}}{4\pi},$$

o\u00f9  $4\pi$  repr\u00e9sente l'angle solide sur toute une sph\u00e8re.

Remarquons que si le lieu de la cinqui\u00e8me collision est au voisinage du substrat, alors  $p(\text{thermalis\u00e9e}) \approx \frac{1}{2}$ , ce qui est logique compte tenu de l'isotropie des vitesses. Dans une approche de type Monte Carlo, nous comparons un nombre al\u00e9atoire  $R_a$  avec  $p(\text{thermalis\u00e9e})$  : si  $R_a$  est inf\u00e9rieur ou \u00e9gal \u00e0  $p(\text{thermalis\u00e9e})$  la particule se d\u00e9pose sur le substrat. Dans le cas contraire la particule ne contribue pas au d\u00e9p\u00f4t et nous relan\u00e7ons le tirage d'une nouvelle particule.

Compte tenu de la deuxi\u00e8me hypoth\u00e8se, nous pouvons maintenant d\u00e9terminer les coordonn\u00e9es du point de d\u00e9p\u00f4t. La probabilit\u00e9 que la particule arrive sur une cellule \u00e9tant la m\u00eame pour toutes les cellules, nous choisissons al\u00e9atoirement les coordonn\u00e9es du point de d\u00e9p\u00f4t :



$$x_D = x_{\text{substrat}} \pm \frac{\text{largeur du substrat}}{2} R_a,$$

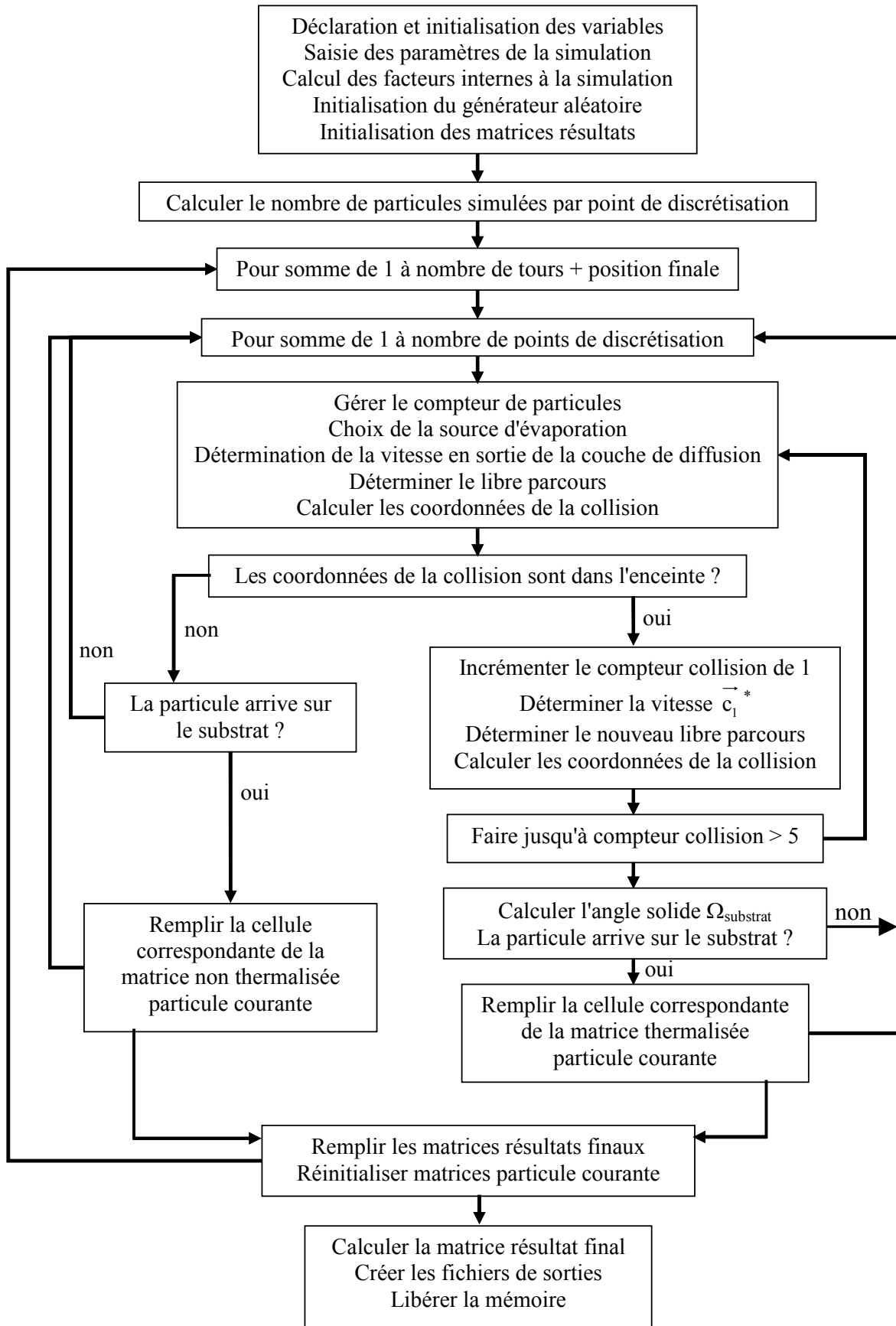
$$y_D = y_{\text{substrat}} \pm \frac{\text{longueur du substrat}}{2} R_a$$

avec  $x_{\text{substrat}}$  et  $y_{\text{substrat}}$  les coordonnées du centre du substrat.

### V.4.3. Conclusion et algorithme

Afin de différencier les particules thermalisées des non thermalisées, nous remplissons deux matrices distinctes. Les résultats finaux correspondent à une troisième matrice qui est la somme des deux matrices précédentes.

Nous allons maintenant présenter l'algorithme que nous avons mis en place pour décrire la réalisation de dépôts en présence d'une pression résiduelle d'argon.



**Figure V.9 : Algorithme du code de calcul "prise en compte des collisions"**

---

## V.5. Validation expérimentale et comparaison entre modèles sans et avec collisions

Nous avons effectué les mêmes dépôts que ceux présentés au paragraphe IV.1 (vitesse d'évaporation égale à 1,1, 2,2 et 1,4 mg.s<sup>-1</sup> pour respectivement l'aluminium, le cuivre et le titane) à la différence près que nous avons introduit de l'argon pour maintenir une pression de 0,1 Pa à l'intérieur de l'enceinte. Nous avons alors réalisé deux dépôts pour successivement une vitesse de rotation du substrat de 3 et 10 tours par minute.

Ayant été dans l'incapacité de mener une étude pyrométrique de la température à la surface de la source d'évaporation avec une pression résiduelle d'argon de 0,1 Pa, nous avons été contraint d'utiliser les mêmes températures que dans le cas du modèle sans collision (1670 K, 1690 K et 2230 K pour respectivement l'aluminium, le cuivre et le titane).

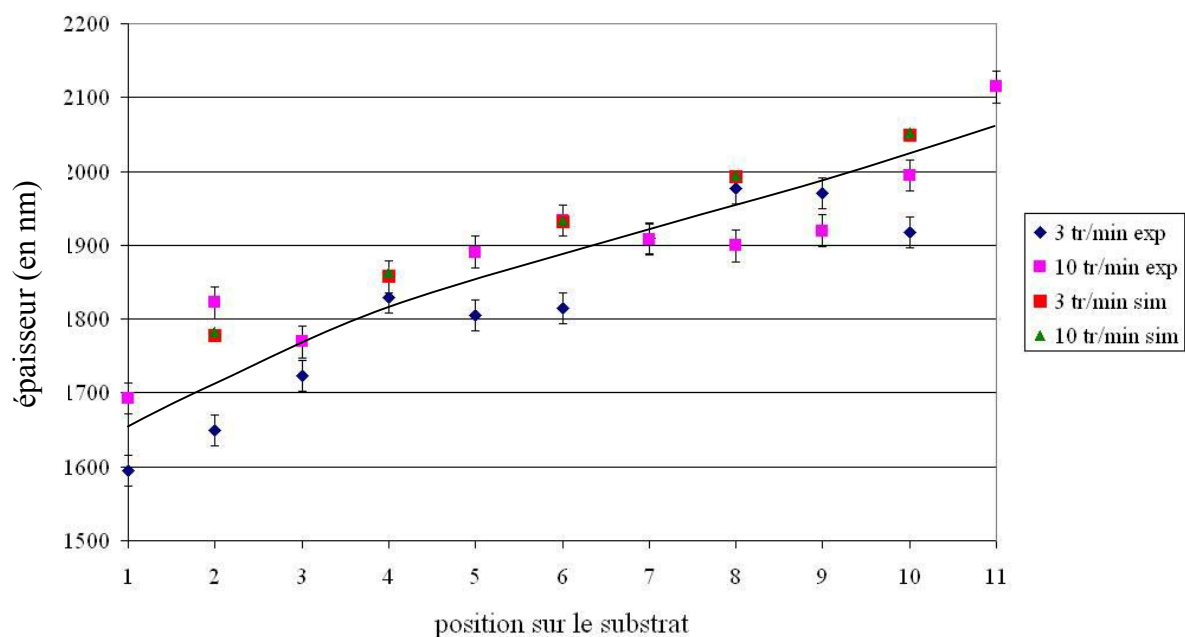
Nous obtenons ainsi les mêmes vitesses en sortie de la couche de Knudsen  $c_k$  que celles de l'approche sans collision (voir paragraphe IV.4.). Nous pourrions alors supposer que l'hypothèse d'un substrat immobile durant le trajet de la particule reste vraie. Cependant, il ne faut pas oublier que la vitesse des particules diminue à chacune des collisions se produisant lors du transport dans l'enceinte. Nous avons évalué que le temps de vol moyen d'une particule dans l'enceinte est environ 0,4 ms. Or en 0,4 ms, la particule couvre une distance moyenne de 23,5 cm pendant que le porte-substrats parcourt une distance de 0,047 cm à sa vitesse de rotation maximale (60 tours par minute). Nous vérifions ainsi que l'hypothèse d'un substrat immobile reste valide même dans le programme "prise en compte des collisions".

Nous allons maintenant comparer les profils en épaisseur théoriques avec les résultats expérimentaux.

### V.5.1. Validation expérimentale du profil en épaisseur calculé

Sur la figure V.10 sont reportés les profils en épaisseur simulés et expérimentaux pour une vitesse de rotation du substrat de 3 et 10 tours par minute.

Comme pour le programme sans collision, nous remarquons une parfaite similitude entre les profils simulés à 3 et 10 tours par minute. Nous vérifions que seule la durée d'exposition est importante pour le profil en épaisseur et non la vitesse de rotation et cela même pour des dépôts réalisés avec une pression résiduelle.



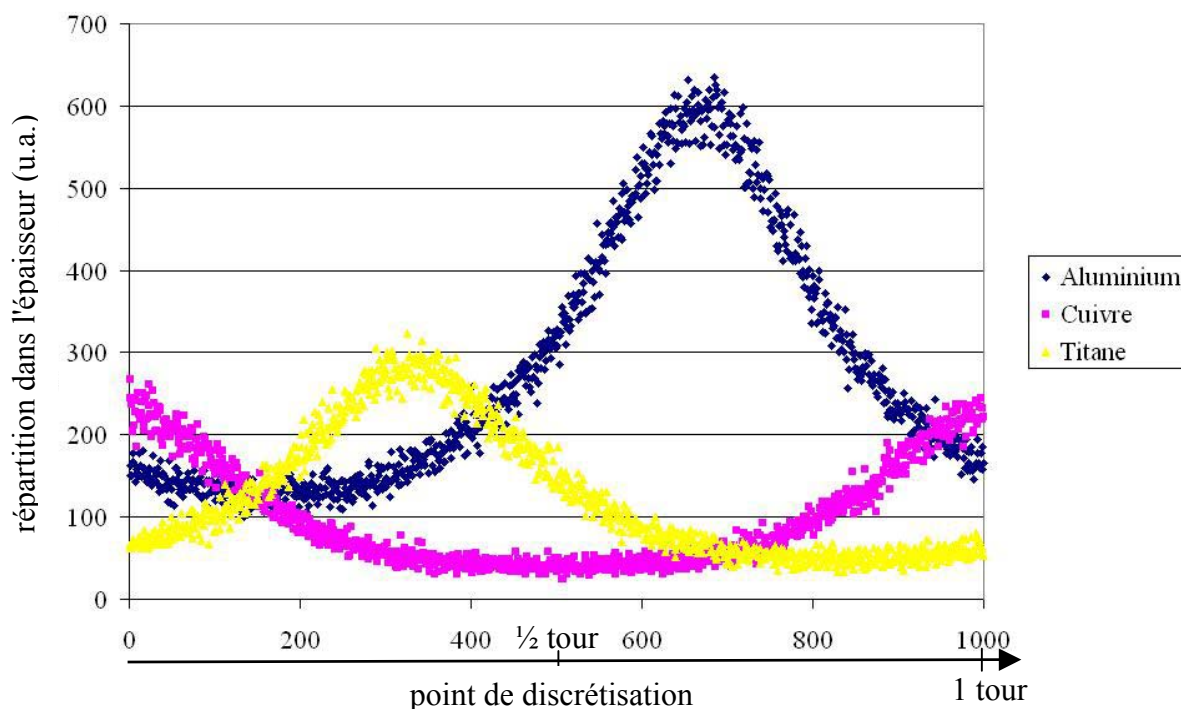
**Figure V.10 : Comparaison entre les profils en épaisseur simulés et expérimentaux**

De même, nous observons une bonne corrélation entre les courbes expérimentales et simulées. Nous constatons tout de même que les simulations surestiment légèrement l'épaisseur déposée. Ceci est peut-être dû à la température de surface que nous avons introduite. En effet les mesures pyrométriques du chapitre I.4.2 ont été réalisées sans la présence d'argon. Il se pourrait que la présence d'un gaz résiduel modifie légèrement ces températures. De plus, les particules sortant de la zone de Knudsen diffusent non plus dans un vide parfait mais dans un gaz. Or, nous n'avons pas pris en compte ce phénomène, nous avons donc simplifié cette diffusion ce qui peut expliquer ce léger décalage.

Le paragraphe suivant a pour but de présenter les résultats obtenus pour les profils en composition.

### **V.5.2. Répartition des atomes métalliques dans l'épaisseur du film**

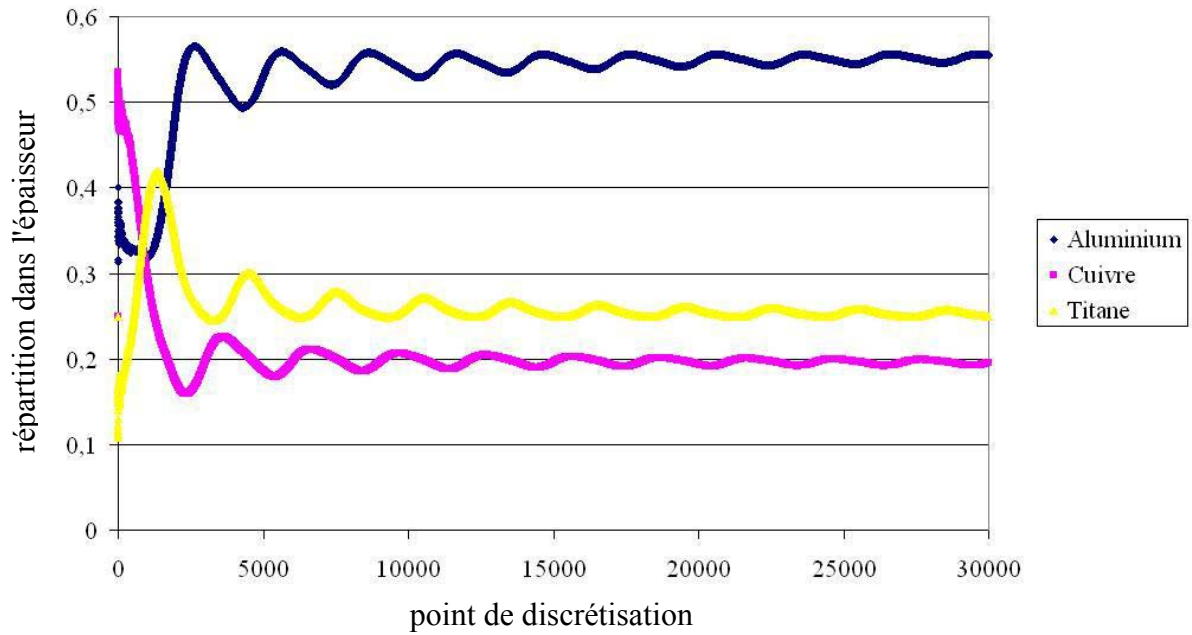
Comme pour le code de calcul sans collision, les profils que nous avons simulés sont identiques pour une vitesse de rotation du substrat de 3 et 10 tours par minute. Seule l'épaisseur déposée après un tour complet du substrat varie. C'est pourquoi nous ne présentons sur la figure V.11 que les résultats obtenus pour 3 tours par minute.



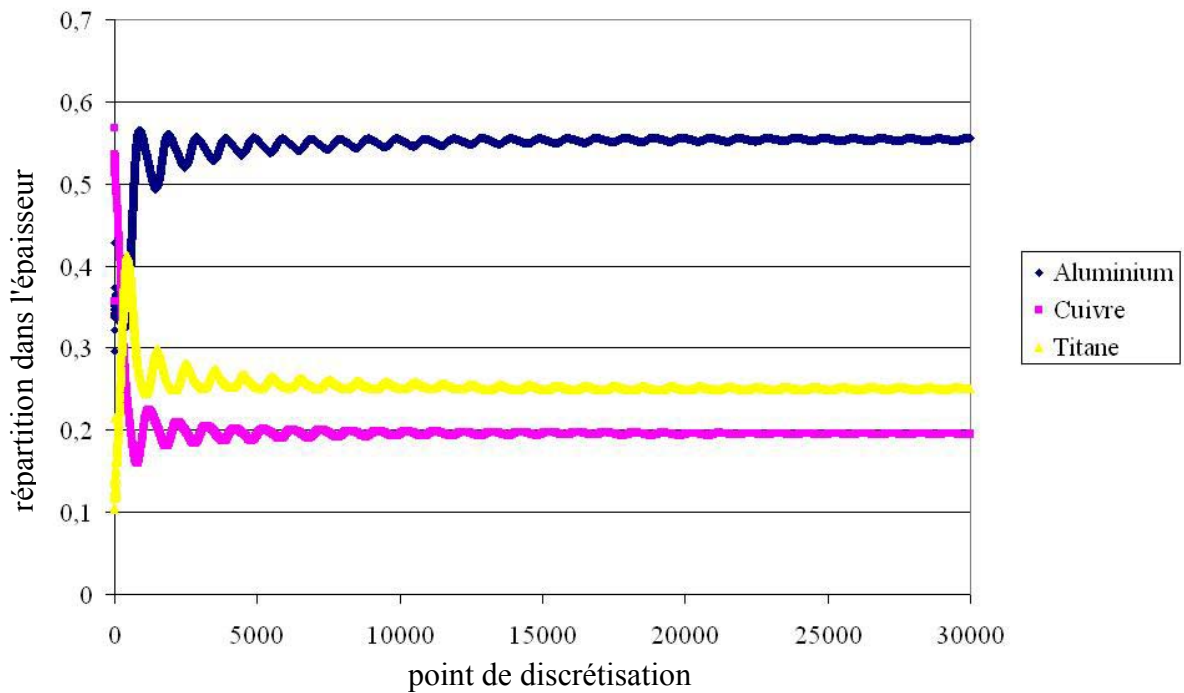
**Figure V.11 : Profil en composition du film pour une co-évaporation d'aluminium, de cuivre et de titane après une rotation du substrat de un tour**

Bien que les échelles en unités arbitraires soient différentes, nous remarquons une certaine similitude avec le profil obtenu dans l'approche "tir tendu" (voir figure IV.16). Ce résultat s'explique par le fait que les flux massiques sortant de la couche de Knudsen sont les mêmes dans les deux programmes. Nous notons toutefois que le maximum de l'aluminium est légèrement inférieur à celui obtenu dans l'approche sans collision. Ceci met en évidence la contribution des particules thermalisées dans ce profil. En effet, les particules thermalisées arrivant "au hasard" sur le substrat, il y a une homogénéisation de la répartition atomistique sur le substrat. Cette homogénéisation se traduit par cette différence de profil entre l'approche sans collision et l'approche avec collisions. Les épaisseurs déposées après un tour, pour une vitesse de rotation du substrat de respectivement 3 et 10 tours par minute, valent 64 et 19 nm (au lieu de 71 et 21 pour l'approche sans collision). Ces résultats concordent avec l'hypothèse d'homogénéisation de la répartition atomistique sur le substrat.

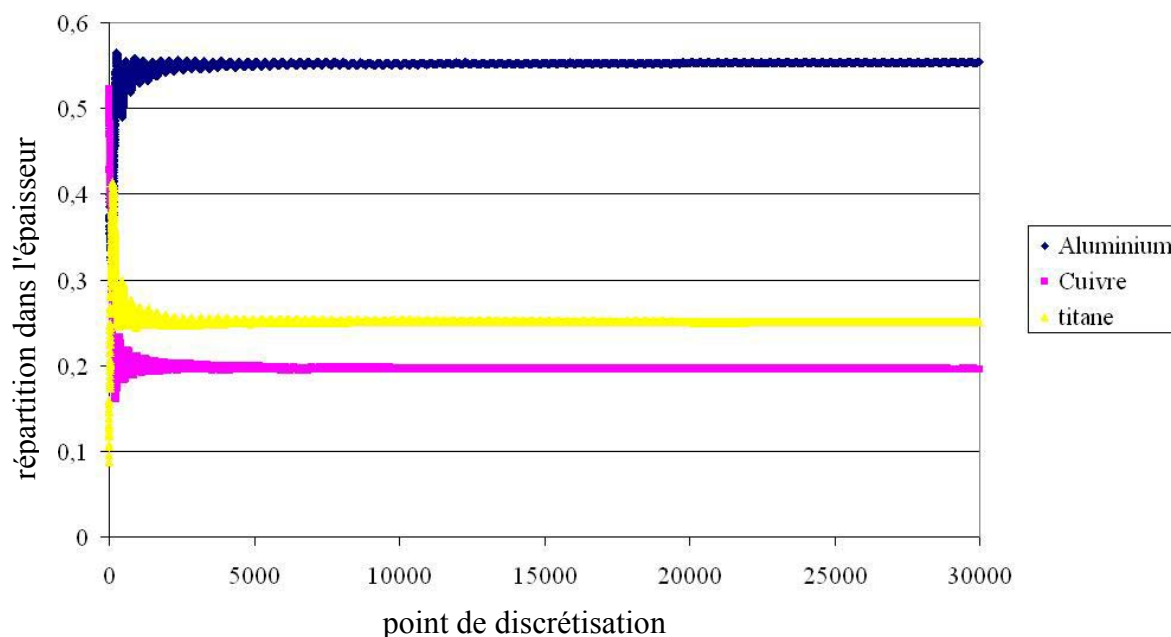
Nous allons maintenant présenter l'évolution de la répartition atomistique des trois métaux dans l'épaisseur du film. Ces résultats ont été simulés pour un porte-substrats tournant avec une vitesse de rotation de 1, 3 et 10 tours par minute : figures V.12, V.13 et V.14.



**Figure V.12 : Répartition des atomes métalliques dans l'épaisseur de la couche pour un porte-substrats en rotation avec une vitesse de 1 tr/min**



**Figure V.13 : Répartition des atomes métalliques dans l'épaisseur de la couche pour un porte-substrats en rotation avec une vitesse de 3 tr/min**



**Figure V.14 : Répartition des atomes métalliques dans l'épaisseur de la couche pour un porte-substrats en rotation avec une vitesse de 10 tr/min**

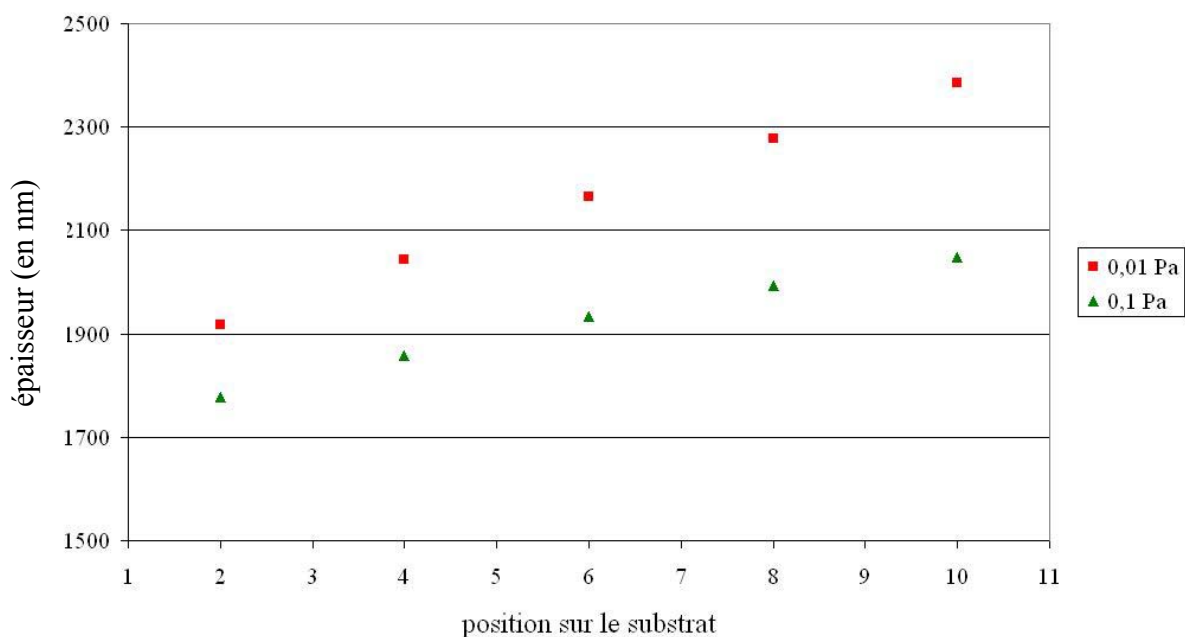
A partir de ces courbes, nous pouvons estimer que, sur l'épaisseur du film, le pourcentage d'aluminium est de 0,55, celui du cuivre de 0,2 et celui du titane de 0,25 ce qui correspond à une composition globale  $Al_{1,12}Cu_{0,35}Ti_{0,44}$ , identique quelle que soit la vitesse de rotation du porte-substrats. La diminution de l'épaisseur déposée après un tour du porte-substrats avec l'augmentation de sa vitesse de rotation se traduit sur les courbes par un rapprochement des oscillations. Nous notons aussi que les concentrations des trois métaux dans l'approche sans collision et dans l'approche avec collisions sont légèrement différentes. En effet, nous pouvons voir que la concentration d'aluminium a très légèrement diminué alors que celles du cuivre et du titane ont augmenté (elle passe de 0,56 à 0,55 pour l'aluminium). Cette différence peut s'expliquer du fait que le programme avec collisions simule environ deux fois plus de particules non thermalisées que de particules thermalisées. Or ce rapport est vrai pour chaque type de particules, nous avons donc deux fois plus de particules d'aluminium non thermalisées que d'atomes d'aluminium thermalisés. Ce raisonnement s'applique aussi pour les deux autres métaux. Cependant, il ne faut pas oublier que, compte tenu du choix de la source d'évaporation (lié au flux massique en sortie de la couche de Knudsen voir paragraphe IV.4), nous simulons beaucoup plus d'atomes d'aluminium que d'atomes de cuivre ou de titane. L'aluminium est donc plus sensible au phénomène de thermalisation que les deux autres métaux.

Ces résultats restent à à confirmer par une validation expérimentale.

### V.5.3. Comparaison des profils en épaisseur obtenus avec les approches sans ou avec collisions

Sur la figure V.15, nous avons reporté les profils en épaisseur simulés pour une vitesse de rotation du substrat de 3 tours par minute à deux pressions différentes : 0,01 Pa (modèle sans collision) et 0,1 Pa (modèle avec collisions).

Nous constatons d'une part que l'épaisseur déposée est supérieure lors d'une évaporation sans collision (un maximum déposé de 2390 nm à 0,01 Pa pour 2050 nm à 0,1 Pa). D'autre part, nous remarquons que la différence entre le minimum et le maximum déposé à 0,1 Pa (270 nm) est plus petite qu'à 0,01 Pa (470 nm) : l'évaporation sous une pression résiduelle permet d'homogénéiser le profil en épaisseur sur le substrat.



**Figure V.15 : Comparaison des profils en épaisseur obtenus à deux pressions différentes**

Les collisions dans l'enceinte vont donc permettre d'uniformiser l'épaisseur du dépôt, mais entraînent une diminution de la vitesse de dépôt.

Le code de calcul développé à partir de la seconde approche de type Monte Carlo, en y intégrant une prise en compte des collisions susceptibles d'intervenir entre les atomes évaporés et les atomes de gaz résiduels, permet de prédire la répartition en épaisseur et en



composition d'un dépôt obtenu par co-évaporation de métaux par faisceaux d'électrons. Toutefois, le code de calcul présenté n'est valable que pour les régimes moléculaires. Si nous devions augmenter la pression de fonctionnement dans l'enceinte de dépôt, il nous faudrait résoudre le problème en diffusion ou plus certainement par la dynamique des fluides. L'avantage de notre code de calcul est qu'il permet une connaissance du flux massique dans l'espace et non pas uniquement dans un plan comme pour la simulation par éléments finis de Balakrishan [14]. Une prochaine amélioration de ce code de calcul serait d'intégrer la croissance cristalline de la couche ainsi que la prise en compte des phénomènes surfaciques. En effet, la connaissance des flux massiques arrivant sur la surface de dépôt peut permettre de simuler la croissance cristalline du dépôt et cela, par exemple, au moyen d'une approche par dynamique moléculaire de type Monte Carlo cinétique.

## Références bibliographiques du chapitre IV :

- [1] G. A. Bird, "Molecular Dynamics and the direct Simulation of Gas Flows", Ed. Clarendon Oxford, (1994)
- [2] S. Chapman, T. G. Cowling, "The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases", Ed. Cambridge University Press, (1960)
- [3] J. C. Rainwater, J. Chem. Phys., **77** (1), 434 (1982)
- [4] A. Aubreton, "Modélisation et étude expérimentale d'un plasma métallique créé par ablation laser", Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse III, (2002)
- [5] M. D. Morse, Chem. Rev., **86** (6), 1049 (1986)
- [6] F. Willaime, C. Massobrio, Phys. Rev. B Condens Matter., **43** (14), 11653 (1991)
- [7] R. A. Aziz, M. J. Slaman, J. Chem. Phys., **92**, 1030 (1990)
- [8] M. Diaz Penza, C. Pando, J. A. R. Renuncio, J. Chem. Phys., **76**, 325 (1982)
- [9] M. Diaz Penza, C. Pando, J. A. R. Renuncio, J. Chem. Phys., **76**, 333 (1982)
- [10] C. L. Callender, S. A. Mitchell, P. A. Hackett, J. Chem. Phys., **90** (10), 5252 (1989)
- [11] M. J. McQuaid, J. L. Gole, J. Chem. Phys., **92** (5), 2733 (1990)
- [12] S. A. Heidecke, Z. Fu, J. R. Colt, M. D. Morse, J. Chem. Phys., **97** (3), 1692 (1992)
- [13] M. I. Boulos, P. Fauchais, E. Pfender, "Thermal Plasmas, Fundamentals and Application, vol. 1", Ed. Plenum Press, (1994)
- [14] J. Balakrishan, L. D. Boyd, D. G. Braun, "Monte Carlo simulation of vapour transport in physical vapour deposition of titanium", J. Vac. Sci. Technol. A **18**, 907 (2000)

## CONCLUSION GENERALE

Les travaux présentés dans ce mémoire portent sur la co-évaporation par faisceaux d'électrons de trois métaux : l'aluminium, le cuivre et le titane. Lors de cette étude, nous avons mis en place un dispositif expérimental afin de réaliser ces couches métalliques, développé différents modèles et comparé les valeurs expérimentales aux résultats des modèles.

Sur le plan théorique, nous avons développé trois modèles différents afin de décrire les phénomènes physiques intervenant lors de la réalisation de couches minces d'aluminium, de cuivre et de titane par co-évaporation par faisceaux d'électrons :

- un modèle formel,
- deux modèles statistiques basés sur l'utilisation des techniques de Monte Carlo.

L'approche formelle est idéale dans le cas simple d'une évaporation à partir d'une source unique sans rotation du substrat. Mais, ces conditions ne correspondent pas aux dépôts que nous souhaitons réaliser (co-évaporation et rotation du substrat).

Dans le premier modèle statistique développé initialement au sein de l'équipe par Agnès Malaurie et programmé par Philippe Delmotte, nous avons introduit une rotation du substrat dans le code de calcul existant. Les inconvénients de ce modèle sont qu'il est basé sur la connaissance de la fonction de répartition spatiale des atomes évaporés, ce qui nécessite l'introduction d'un paramètre empirique  $n$  déterminé à posteriori. De plus, ce modèle ne donne aucune indication sur le vecteur vitesse des particules évaporées, indication essentielle quand on souhaite prendre en compte les collisions intervenant lors du déplacement des particules évaporées dans l'enceinte.

Nous avons donc été amenés à développer un second modèle statistique ayant pour paramètre de base la température de surface des sources d'évaporation. La connaissance de cette température permet de déterminer le vecteur vitesse des particules évaporées et ainsi de simuler les collisions susceptibles d'intervenir lors d'un dépôt réalisé avec un gaz résiduel dans l'enceinte. Le vecteur vitesse de la particule évaporée est alors la somme des contributions de trois vecteurs vitesse : un vecteur vitesse lié à la température (agitation thermique), un vecteur vitesse d'écoulement perpendiculaire à la surface d'évaporation et un vecteur vitesse de diffusion perpendiculaire au vecteur vitesse d'écoulement. Cependant, la

vitesse liée à la température ne peut être déterminée que pour une distribution maxwellienne des vitesses, ce qui nous a amené à introduire une couche de Knudsen. La densité de particules calculée en sortie de la couche de Knudsen étant trop importante (environ  $5.10^{20}$  part.m<sup>-3</sup>) pour traiter l'évaporation à l'aide d'un algorithme de type Monte Carlo, nous avons considéré une expansion diffusive des atomes évaporés après la couche de Knudsen. Un traitement de type Monte Carlo permet ensuite de simuler la trajectoire des particules avant dépôt. La couche pouvant être réalisée en présence d'une atmosphère d'argon, nous avons développé un modèle pour simuler les collisions Al-Ar, Cu-Ar et Ti-Ar basé sur un potentiel dit des "sphère dures variables".

Sur le plan expérimental, nous avons mis au point un dispositif de co-évaporation par faisceaux d'électrons équipé de trois canons indépendants. Pour réaliser des dépôts homogènes en épaisseur et en composition, le substrat est placé sur un porte échantillon rotatif.

Les couches réalisées ont mis en évidence que :

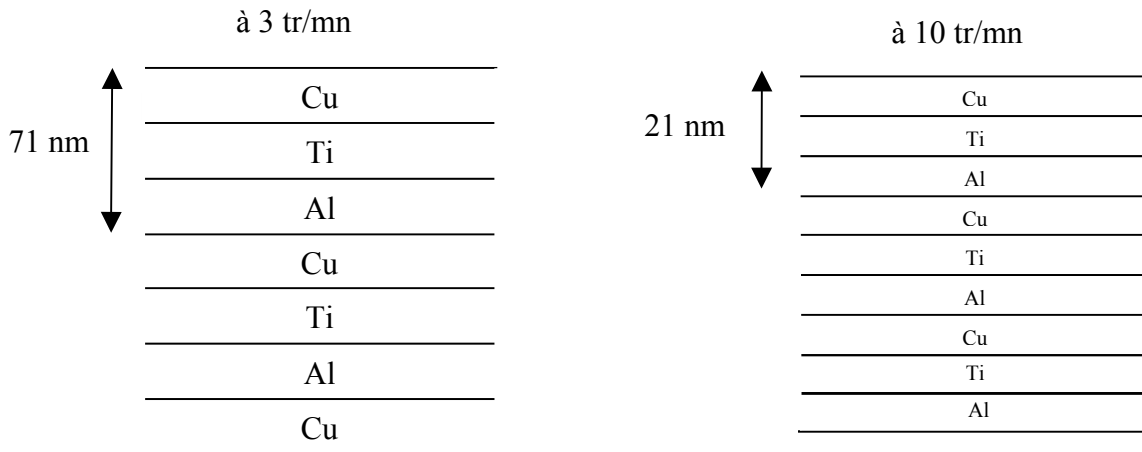
- le profil en épaisseur est indépendant de la vitesse de rotation du substrat,
- il n'y a pas d'interaction entre les particules issues des différentes sources d'évaporation.

De plus, une étude par rétrodiffusion de Rutherford (R.B.S.) a permis de déterminer la répartition atomistique moyenne des trois métaux dans l'épaisseur de la couche et cela pour une évaporation sous vide et deux vitesses de rotation du substrat différentes (3 et 10 tours par minute). Les résultats donnent une composition moyenne au sein de la couche  $Al_{1,2}Cu_{0,35}Ti_{0,5}$  identique pour les deux vitesses de rotation.

Les comparaisons entre les valeurs expérimentales et les résultats théoriques pour des évaporations réalisées sous vide ou avec une atmosphère d'argon (0,1 Pa) et pour deux vitesses de rotation du substrat différentes (3 et 10 tours par minute) ont montré que :

- quel que soit le modèle utilisé, nous obtenons un accord très satisfaisant entre les profils en épaisseur théoriques et expérimentaux. Nous avons ainsi remarqué que, dans le cas d'un substrat décrivant une rotation au-dessus des sources d'évaporation, le maximum d'épaisseur était situé au centre du cercle décrit lors de la rotation,
- seul le deuxième modèle statistique permet de simuler la répartition atomistique dans l'épaisseur de la couche. En effet, nous trouvons par le calcul une composition moyenne

$Al_{1,13}Cu_{0,35}Ti_{0,44}$  très voisine de celle obtenue par R.B.S. De plus, le modèle permet de prédire la répartition atomistique dans l'épaisseur de la couche et montre qu'elle est d'autant plus homogène que la vitesse de rotation est importante (figure ci-dessous),



**Répartition des atomes métalliques dans l'épaisseur de la couche**

L'excellent accord obtenu entre la composition calculée à l'aide de ce modèle et celle déterminée expérimentalement, permet de valider le code de calcul développé durant ma thèse.

Les perspectives de ce travail s'inscrivent dans la réalisation de couches d'oxydes telles que les ferrites par exemple. La modélisation des processus physiques intervenant lors du transfert des espèces des sources d'évaporation vers le substrat devra prendre en compte les réactions chimiques susceptibles d'intervenir entre les différents oxydes métalliques et l'atmosphère résiduelle d'oxygène. Des calculs thermodynamiques sont à envisager afin de connaître les densités de particules évaporées (métaux, oxydes métalliques) dans les conditions du dépôt. Enfin, la connaissance du flux massique arrivant sur le substrat peut être la donnée de base pour un programme de reconstruction du dépôt par dynamique moléculaire de type Monte Carlo cinétique.