



N° d'ordre :

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et
de la Recherche Scientifique

Université de M'sila
Faculté des Sciences
Département de Physique

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

MASTER

Domaine : **Sciences de la matière**

Filière : **Physique**

Option : **Sciences des Matériaux**

Par

HERAIZ ALDJIA

THEME

**Simulation Monte Carlo Cinétique de la croissance en
monocouche atomique de l'oxyde TiO₂ par le modèle SOS**

Soutenu le : 24/06/2013

Devant le jury composé de :

Z. CHARIFI

Prof. Univ. de M'sila

Président

S. FETAH

M.A.A. Univ. de M'sila

Rapporteur

H. BAAZIZ

M.C.A. Univ. de M'sila

Examineur

Promotion Juin 2013

Je dédie ce mémoire :

*A **mon père** et à ma très chère **mère** pour leurs affections et leur amour*

Que dieu les garde et les protège

*A mes frères **MEFTAH** et **FOUAD***

A mes oncles

*A toute ma famille **HERAIZ***

A mes amis

A tous ceux et celles qui m'ont aidé et encouragé de près comme de loin.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au département de physique de l'Université de M'Sila.

Je tiens à remercier Dieu qui m'a donné le courage et la patience afin de terminer ce travail pour son soutien le long de ma vie.

Je tiens à remercier mon directeur de mémoire Mme *FETAH SABAH*, qui a accepté avec sa gentillesse habituelle de diriger ce travail.

J'ai le plaisir de remercier Mme *Z. CHARIFI* et M. H. *BAAZIZ* pour avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements vont aussi à tous les enseignants et le chef de département de physique qui ont contribué efficacement à ma formation.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à tous mes amis et collègues pour leur soutien moral.

Mes vifs remerciements à toute ma famille.

En fin, je remercie vivement toute personne qui m'a aidée à élaborer et réaliser ce mémoire.

HERAIZ ALDJIA



Table des matières

Remerciements

Introduction

générale.....1

Chapitre I : les techniques de la croissance cristalline

I.1 Rappel historique des modèles de surface en croissance cristalline.....3

I.2 L'Épitaxie.....3

I.3 Les techniques de croissance des couches minces d'oxydes.....5

I.3.1. L'épitaxie par jet moléculaire.....5

I.3.2. Epitaxie en Phase Liquide (LPE)..... 8

I.3.3 Epitaxie en Phase Vapeur (VPE)..... 9

I.3.3.1. Dépôt Chimique en Phase Vapeur (CVD).....10

I.3.3. 2. Dépôt de monocouches atomiques (A L D).....12

I.4. Le dioxyde de titane TiO_214

I.4.1. Caractéristique du dépôt ALD16

I.4.1.2. Saturation de la surface.....16

I.4.1.3. Croissance par cycle17

Références chapitre I19

Chapitre II : Les méthodes de simulation

II.1. La simulation et la modélisation..... 22

II.2. Pourquoi la simulation numérique ?..... 22

II.2.1. Avantages de la simulation numérique.....23

II.2.2. Inconvénients de la simulation numérique.....23

II.3. Les méthodes de simulation de la croissance épitaxiale..... 23

II.3.1. Méthodes de Monte Carlo26

II.3.1.1 Pourquoi le nom : Monte Carlo ?..... 26

II.3.1.2 Modèle solide sur solide « Solid On Solid » 26

II.3.1.3: principe général de Méthode Monte Carlo28

II.3.2 Monte Carlo Metropolis.....	29
II.3.2.1. Algorithme de Monte Carlo Metropolis.....	30
II.3.3. Méthode de Monte Carlo Cinétique (KMC)	31
II.3.3.1 Interprétation cinétique du Mont Carlo.....	31
II.3.3.2 Algorithme de Monte Carlo cinétique.....	33
II.3.3.3. Les avantages et les inconvénients des techniques Monte-Carlo.....	37
Références chapitre II.....	38

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1.Introduction.....	42
III.2. Dynamique de la simulation.....	42
III.2.1. Mécanismes et événements.....	43
III.2.2.Temps d'occurrence	43
III-2.3. Mécanismes considéré dans nos calculs.....	44
III-2.4. Caractéristiques du substrat SiO ₂	47
III.3. Discussions des résultats.....	48
III.3.1.L'effet de température	48
III.3.2. L'effet de nombre de cycle	50
III.3.3. L'influence de température sur la composition des couches.....	51
III.3.4. L'effet de pression	54
Références chapitre III.....	57
Conclusion générale.....	58

Introduction générale

Les couches minces solides représentent une classe de matériaux qui suscite un intérêt tant du point de vue fondamental que technologique de plus en plus grandissant depuis le début des années 80. Elles peuvent être élaborées à partir de matériaux conducteurs, isolants, semi-conducteurs et polymères. L'épaisseur des films déposés sur des substrats peut varier d'un plan atomique (quelques Angströms) à plusieurs micromètres. Leurs propriétés physiques sont étroitement liées aux paramètres de dépôt. Actuellement, l'un des oxydes très étudiés en couches minces est l'oxyde de titane à cause de ses propriétés physiques très intéressantes. L'oxyde de titane est un bon semi-conducteur. Ses applications en couches minces sont assez variées et elles vont de la micro détection à la protection de l'environnement. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour la croissance des couches minces d'oxyde de titane. Ces méthodes sont en général classées en deux grandes familles ; les méthodes chimiques et physiques. Parmi les méthodes chimiques, nous citons le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), la technique d'atomisation ultrasonique (pyrolyse) et le dépôt de monocouches atomiques (ALD).

Nous nous intéressons à la modélisation multi échelle pour étudier TiO₂ sous forme de couche mince élaborée par ALD.

L'industrie microélectronique s'est basée, jusqu'à présent, principalement sur des méthodes physiques (PVD) et chimiques (CVD) de dépôt en phase vapeur. Cependant, ces méthodes souffrent de plusieurs difficultés, qui peuvent être surmontées en utilisant la technique de dépôt par couches atomiques (ALD), qui a été développée au milieu des années 70, et offre plusieurs avantages par rapport aux méthodes traditionnelles de dépôt. ALD repose sur des réactions auto-limitées en surface, qui s'accompagne d'un contrôle très précis (au-dessous de 1 nm) du dépôt, ainsi que d'excellentes conformités et uniformités sur des larges zones du film. Ces caractéristiques uniques lui confèrent une place très prometteuse dans la technologie du futur.

Ce manuscrit est composé de trois chapitres ; dans le premier chapitre nous présentons, après un bref historique des modèles de surface en croissance cristalline, l'épitaxie et les différentes techniques de croissance des couches minces d'oxydes comme l'épitaxie par jet moléculaire, l'épitaxie en phase liquide (LPE), l'épitaxie en phase vapeur

(VPE), le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et le dépôt de monocouches atomiques (ALD). Ensuite nous avons montré quelques propriétés de l'oxyde de titane TiO_2 et ses applications. Et enfin nous avons exposé l'élaboration des films minces de TiO_2 par la technique ALD et ses caractéristiques.

Dans le deuxième chapitre, nous avons montré l'intérêt de la modélisation et de la simulation numérique. Où nous avons essayé de rassembler les différentes méthodes de simulation utilisées dans le domaine de la croissance épitaxiale. Nous avons ensuite parlé de la simulation Monte Carlo et nous avons justifié notre choix du Monte Carlo Cinétique comme nous avons donné l'algorithme du logiciel avec lequel nous avons effectué nos calculs.

Et enfin dans le troisième chapitre nous avons présenté nos résultats ; où nous avons étudié l'influence de la pression, la température et du temps d'élaboration sur la croissance des couches de l'oxyde de titane.

Chapitre I

Les techniques de la croissance cristalline

Chapitre I : Les techniques de la croissance cristalline

I.1. Rappel historique des modèles de surface en croissance cristalline

I.2. L'épitaxie

I.3 .Les techniques de croissance des couches minces d'oxydes

I.3.1. Epitaxie par jet moléculaire

I.3.2. Epitaxie en Phase Liquide (LPE)

I.3.3. Epitaxie en Phase Vapeur (VPE)

I.3.3.1. Dépôt Chimique en Phase Vapeur (CVD)

I.3.3.2. Dépôt de monocouches atomiques (A L D)

I.4. Le dioxyde de titane TiO₂

1.1. Rappel historique des modèles de surface en croissance cristalline

C'est vers la fin du **XIX^{ème}** siècle, que les scientifiques ont commencé de s'intéresser à la modélisation des phénomènes de croissance cristalline. La tentative, qui a marqué une première étape dans la compréhension des mécanismes multi particuliers complexes, est attribuée à J.W.Gibbs (1878). Ce dernier a publié une description de la croissance basée, sur la notion de fluctuations thermodynamiques [1]. Quelques années plus tard, M.Volmer et Aweber (1926), R.Beker et W.Doring (1935) [2] ont largement développé cette notion.

Parallèlement, W .Kossel en 1927 [3] s'intéressait pour la première fois à l'approche atomique des mécanismes en considérant qu'un solide simple est constitué d'atomes de forme cubique avec des liaisons possibles sur les six faces l'interconnectant au plus proches voisins . L'énergie de liaison est la même sur tous les faces

Plus récemment, en 1951, W .K.Burton, Cabrera et F.C. Frank [4] ont repris le modèle cubique de Kossel pour décrire et simuler certaines caractéristiques des processus de croissance épitaxiale. Cette description comporte un modèle de migration des modes de croissance 2D, ou encore des croissances en spirales ces travaux universellement connus sous la dénomination "model B.C.F." Ont permis de poser des problèmes essentiels sur les propriétés de migration des adatoms et sur les effets morphologiques de surface : coins, marches, etc.

Depuis lors, les processus de croissance cristallin sont devenus de plus en plus importants en relation notamment avec le développement de la microélectronique. Les matériaux et les modes de croissance se sont multipliés et l'exigence de description a grandi. C'est ainsi que l'évolution des outils informatiques, a rapidement ouvert la voie aux premières tentatives de simulation particulière sur ordinateur [5-14] .

1.2. L'Épitaxie

La définition du mot « épitaxie » est variable mais généralement elle est définie comme la formation d'un cristal unique (couche épitaxiée) sur un substrat monocristallin [15] (voir Figure I.1). L'épitaxie est utilisée dans l'élaboration des structures en couche minces de haute qualité ainsi que la fabrication des composants électriques [15,16].

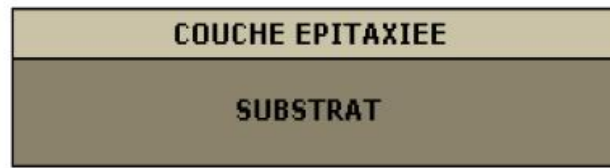


Figure I.1 : Couche épitaxiée sur un substrat.

Le terme générique (épitaxie) est un mot composé de deux mots Grec [17]. « *Epi* » qui signifie sur et « *taxie* » qui signifie arrangement. Le concept d'épitaxie a été défini et établi expérimentalement par ROYER en 1928 afin de décrire le phénomène croissance cristallin avec certaines orientations cristallographiques sur un cristal de faible indice de maille, appelé substrat. Cette opération de croissance exige que les propriétés cristallines sont les mêmes pour le substrat et le matériau déposé [15, 16,18].

Donc on peut dire que la croissance épitaxiale est l'opération consistant d'une croissance d'un cristal de semi-conducteur ou d'un autre matériau en déposant de très fines couches de matériaux à la surface d'un matériau cristallin appelé substrat, dont l'orientation et les autres propriétés cristallines sont les mêmes. La croissance épitaxiale exige que les propriétés cristallines (l'orientation, structure cristalline, paramètre de maille ...) doivent être les mêmes pour le substrat et le matériau déposé [19].

La couche épitaxiale (matériau déposé) et le substrat peuvent être identiques c.à.d. le même matériau et on parlera de l'homoépitaxie : par exemple l'épitaxie d'une couche n^- sur une couche n^+ , impliquée dans la jonction collecteur-base d'un transistor bipolaire permettent une meilleure tenue en tension cette jonction polarisée en inverse [20]. Comme aussi, ils peuvent être différents et on parlera de l'hétéroépitaxie : par exemple la croissance d'une couche de $Ga_x Al_{1-x} As$ sur une couche de $GaAs$ ou la croissance $SiGe/Si$, cette structure permet la fabrication des super-réseaux ou d'une couche à forte mobilité destinées aux transistors HEMT (High Electron Mobility Transistor) [15, 17, 19,20].

Les trois mécanismes élémentaires prépondérants de la croissance épitaxiale (voir Figure I.2) sont les suivants :

- un atome arrive sur la surface et repart de celle-ci la liaison possible n'étant pas suffisante pour "accrocher" l'atome (A),

- un atome tombe dans un trou du réseau et établit immédiatement, vu son environnement plusieurs liaisons qui le fixent définitivement dans le cristal (B),
- un atome s'accroche sur le bord d'une marche et reste en moyenne lié (C)

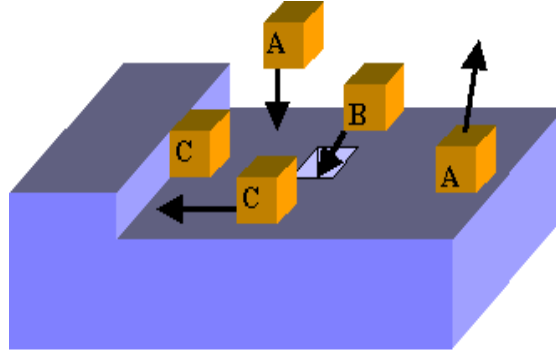


Figure. I.2 : Mécanismes élémentaires de la croissance épitaxiale

1.3. Les techniques de croissance des couches minces d'oxydes

Pour la plupart des matériaux connus, il existe déjà plusieurs méthodes de croissance cristalline avec plusieurs variantes pour réaliser les films minces nécessaires à l'électronique, à l'optoélectronique, à l'optique, voire à la métallurgie [15-17] Il existe en fait; l'épitaxie par Jet Moléculaire MBE (Molecular Beam Epitaxy), le dépôt physique en phase vapeur PVD (physical vapor deposition) et le dépôt chimique en phase vapeur CVD (chemical vapor deposition)

1.3.1. Epitaxie par jet moléculaire

a) Définition de l'Epitaxie par Jets Moléculaires

L'épitaxie par jets moléculaires (EJM) , où en Anglais MBE (Molecular Beam Epitaxy) est une technique de croissance cristalline qui permet d'élaborer des hétérostructures composées d'empilements de très faible épaisseur jusqu'à une fraction de monocouche atomique de matériaux différents avec une excellente qualité cristalline [21,22]. Elle permet de réaliser des homoépitaxie à basse température (400° a 600°) et avec une lente vitesse de croissance des couches typiquement 1 a 2 $\mu\text{m/h}$ ce qui correspond de une à deux

monocouches par second [23, 24,22]. On travail à des vides très poussés ($\leq 10^{-11}$ Torr) UHV (Ultra High Vacuum) [16].

Pour obtenir un dépôt, on évapore le matériau que l'on veut déposer en le chauffant avec effet joule, par rayonnement ou par bombardement électronique. Le flux d'atomes évaporés sous UHV est directionnel et les atomes se déposent sans choc sur le substrat [25,26].

Par rapport aux autres méthodes de croissance épitaxiale concurrentes, l'EJM présente un certain nombre de caractéristiques originales telles que [16, 23, 21,26] :

- Faible vitesse de croissance (1 à 3 Monocouches / second typiquement) ; contrôle aisé des épaisseurs.
- Réalisation des structures de très basse dimensionnalité telles que les puits quantiques, ou les boîtes quantiques.
- Situation de croissance hors équilibre ; Possibilité de réalisation de composés métastables, maîtrise de la diffusion.
- Arrêt et démarrage des croissances faciles ; Interfaces brutes.
- Rugosité de la surface de croissance de l'ordre de la monocouche.

b). Avantages de la technique MBE (EJM)

La technique d'épitaxie par jets moléculaires présente les avantages suivants [15-18, 26,27] :

- Croissance lente qui permet les changements de composition et de profil de dopage au niveau des dimensions atomiques par simple utilisation d'un obturateur.
- Les températures de croissance sont relativement basses et l'inter diffusion entre les Couches est négligeable.
- L'EJM permet un très bon contrôle des épaisseurs des couches très minces.

c). Principe de la technique MBE

L'épitaxie par jets moléculaires est une méthode de croissance sous ultraviolette de couches ; par réaction de flux atomiques ou moléculaires sur un substrat monocristallin porté à une température adéquate [26-28,29].

Le système d'épithaxie par jets moléculaires englobera les éléments suivants :

- Un bâti à ultra vide.
- Un ensemble de pompe à vide
- Une porte substrat chauffant.
- Des cellules d'évaporation pourvues de caches amovibles.
- Des systèmes d'analyse « in situ », permettant de contrôler la croissance et d'analyser la couche épithaxiée.
- Système d'introduction du substrat.
- Système de nettoyage (canon à ions Argon).

La croissance cristalline est réalisée sous ultravide (10^{-9} à 10^{-11} torr hors croissance, voisine de 10^{-6} torr en croissance pour limiter au maximum les risques de pollution) en faisant interagir à la surface du substrat des flux atomiques ou moléculaires obtenus à partir des sources solides ou gazeuses.

L'épithaxie par jets moléculaires, passe tout d'abord par la production dans une enceinte à Ultravide, de jets moléculaires, ajustées en flux et direction. Le flux moléculaire est faible et le vide dans l'enceinte élevée. Dans ces conditions, les collisions entre les molécules ou atomes sont pratiquement nulles.

Les différents corps constituant la couche épithaxiée, sont évaporés sous forme de jets moléculaires, à partir de creusets que l'on chauffe à la température adéquate, pour obtenir le flux moléculaire désiré. Ces flux interagissent sur un substrat porté à une température du substrat, et par les différents flux incidents. Un cache amovible permet d'arrêter instantanément l'un quelconque des flux, et ce faisant la croissance [26-30]. La Figure I.3 présente une vue schématique d'un bâti d'épithaxie. Un substrat monocristallin est porté à une température T_s déterminée et des flux atomiques ou moléculaires réagissant à la surface, menant si les conditions sont adéquates à la formation d'une couche de matériau semi-conducteur de haute qualité cristallographique.

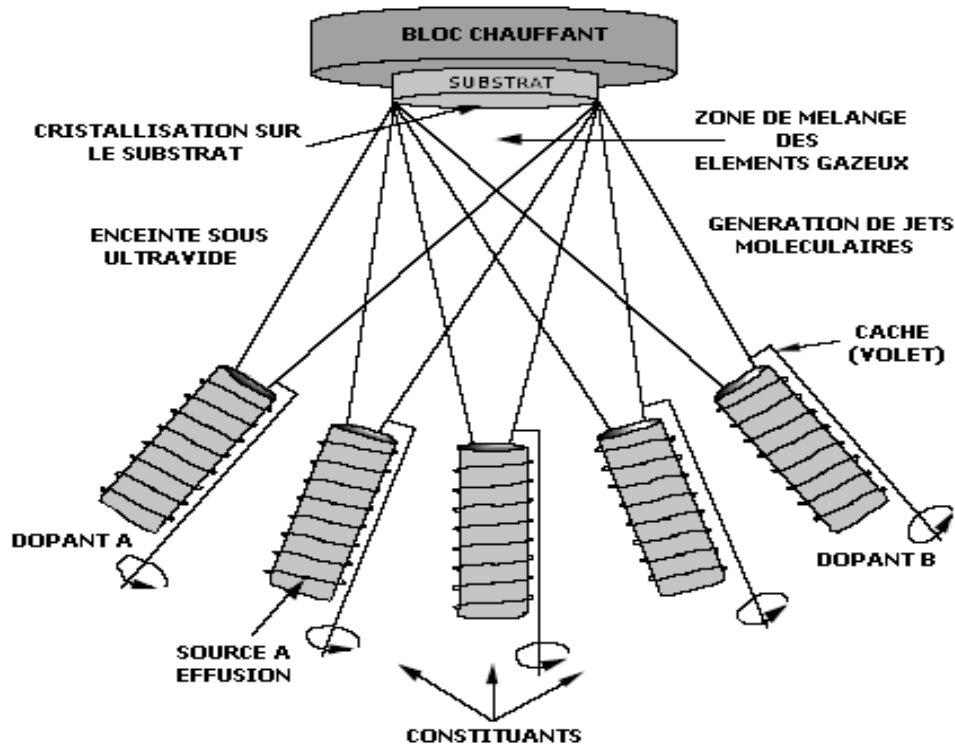


Figure I.3 : Disposition des cellules à effusion et recouvrement des flux d'atomes près du Substrat [19].

I.3.2. Epitaxie en Phase Liquide (LPE)

L'Epitaxie en Phase Liquide consiste à faire croître un cristal par la mise en contact d'un substrat et d'une source liquide d'espèces réactive [20] sous une pression atmosphérique normale, qui conduit par la suite à la formation d'une couche cristalline de même nature ou de réseau cristallin très voisin à celui du substrat (son orientation cristallin dépend du substrat). Ceci se produit aux températures au-dessous du point de fusion des matériaux déposé.



Figure I.4 : Schéma de principe d'une croissance épitaxiale en phase liquide [19].

(1) : solution liquide, (2) : couche épitaxiée, (3) : substrat ou germe.

La croissance cristalline LPE (Liquid Phase Epitaxy) se déroule en équilibre thermodynamique par contre les autres techniques d'épitaixie, la composition de la couche épitaixiée dépend principalement de l'orientation du substrat et le diagramme de phase [31].

1.3.3 Epitaxie en Phase Vapeur (VPE)

Les procédés de croissance en phase vapeur (en anglais VPE : Vapor Phase Epitaxy) regroupent différentes techniques permettant de réaliser un revêtement sous pression réduite, à des températures relativement basse (50 à 500°C) et des pressions de l'ordre de 10^{-5} bar [16, 18,32].

L'épitaixie en phase vapeur est une technique de croissance où les espèces réactives sont transportées sous forme gazeuse à la surface d'un substrat. Cette technique permet d'obtenir des couches homogènes et de contrôler la croissance ainsi que le dopage de type n et p pour les semi-conducteurs [33]. L'évaporation joue un rôle très important dans la croissance cristalline. Dans ce type de croissance, l'espèce à cristalliser parvient dans la zone de condensation, sous forme gazeuse ; soit élémentaire ou bien composée.

Cette technique consiste à chauffer le matériau que l'on veut déposer. Les atomes du matériau à évaporer reçoivent de l'énergie calorifique. Le matériau évaporé est alors recueilli par condensation sur le substrat à recouvrir. Il existe beaucoup de variantes améliorant cette technique de croissance épitaixiale (VPE) dont elles se différencient par le type de chauffage du matériau ; pour cela on peut citer :

- Evaporation par effet joule (résistance)
- Evaporation par bombardement d'électrons
- Evaporation par arc électrique
- Evaporation par induction
- Evaporation assistée par faisceau d'ions (Ion Beam Assited Deposition)

Donc on peut classer les techniques de déposition en phase vapeur en deux grandes catégories, selon Chapman et Anderson ; il existe deux grandes familles ; dépôt physique en phase vapeur (« Physical Vapor Deposition » ou bien « Vapor Phase Epitaxy ») ; générer par des processus physiques, et l'épitaixie par déposition chimique (Chemical Vapor Deposition) ; générer par des processus chimiques [15, 16,34].

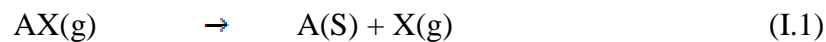
1.3.3.1. Dépôt Chimique en Phase Vapeur (CVD)

a) Principe de la CVD

Mis au point vers 1968, le CVD [35] est un procédé fondamentalement basé sur une série de réactions chimiques dans une enceinte placée à haute température de l'ordre de 950 à 1000°C. Il se différencie des précédents par l'intervention de réactions chimiques.

Le procédé consiste à réaliser un dépôt sur un substrat (quelques nanomètres à quelques micromètres d'épaisseurs) à partir de composés volatils. Ces composés volatils contiennent un ou plusieurs éléments nécessaires à la formation du revêtement. Ainsi, le mélange de ces gaz appelés précurseurs peut se faire dans l'enceinte réactionnelle même ou bien être réalisé avant d'être injecté dans cette même enceinte.

D'une manière générale, la CVD consiste à décomposer un matériau composé à l'état gazeux (AX) en deux matériaux dont le premier est un solide et le deuxième se porte comme un gaz (produit gazeux de la réaction) ; suivant la réaction chimique suivant :



Il est relativement facile de comprendre qu'il faudra apporter de l'énergie pour que cette réaction chimique puisse se produire. Dans le cas de la CVD conventionnelle, l'ensemble de l'énergie est apporté sous forme de chaleur. Le substrat est chauffé jusqu'à des températures de l'ordre de 800 à 1300°C. De plus, des températures élevées favorisent une bonne adhésion du revêtement à la surface du substrat car à ces températures, les phénomènes de diffusion ne sont plus négligeables.

Il existe deux grands types de réacteurs ; Les réacteurs à murs froids où seul le substrat est chauffé, et les réacteurs à murs chauds où l'ensemble de l'enceinte est chauffé. Les réacteurs à murs chauds présentent des gradients thermiques moins élevés que ceux présents dans les réacteurs à murs froids. Ces forts gradients thermiques peuvent engendrer des circulations du mélange gazeux dues à la convection naturelle ainsi qu'à des effets de thermo-diffusion comme l'effet Soret (les espèces gazeuses les plus lourdes ont tendance à migrer vers les zones froides du réacteur) qui sont à l'origine des problèmes de reproductibilité.

b) Description du phénomène de croissance en CVD conventionnelle

Le dépôt chimique en phase vapeur de films minces fait appel nécessairement à des processus de transport de matière couplés à des réactions de surface présentées ci-dessous (voir Figure I.5) [35,36].

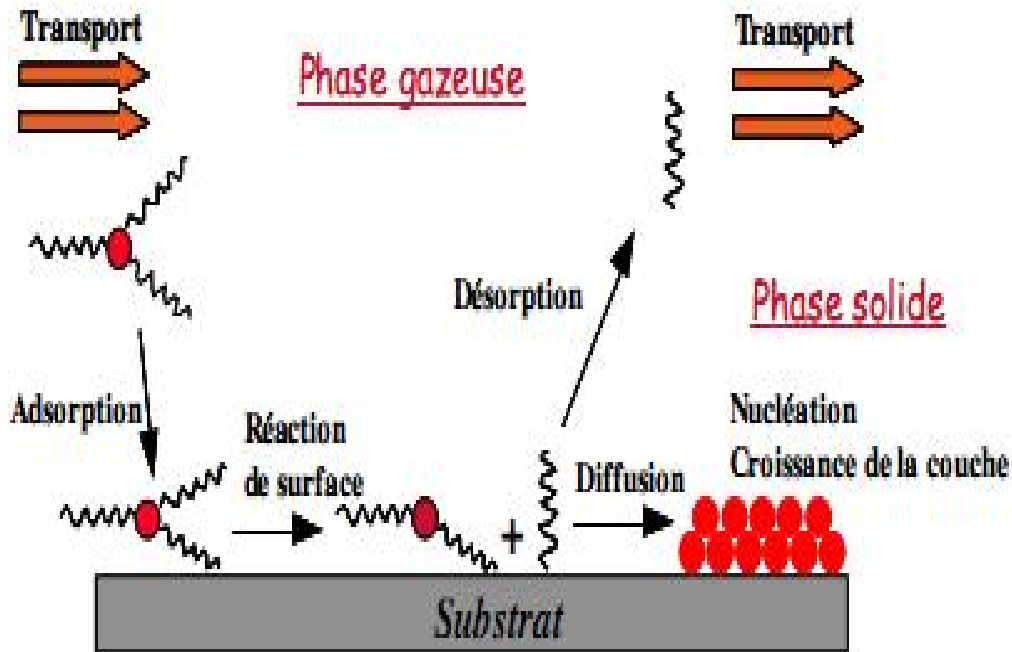


Figure I.5 : Principaux étapes du procédé de dépôt chimique en phase vapeur [36]

Ce processus de déposition peut être décomposé en cinq étapes [15-18,35] :

- Transport des réactifs vers la zone réactionnelle,
- Réactions en phase gazeuse conduisant à la formation d'espèces réactives et de produits secondaires,
- Transport des espèces réactives vers la surface en croissance,
- Réactions de surfaces (adsorption, diffusion en surface vers les sites de croissance, incorporation des constituants dans le film en croissance, désorption des produits résiduels de réactions de surface),
- Transport des produits résiduels vers la sortie du réacteur.

c). Applications de la CVD

La technique CVD est largement utilisée pour la réalisation de dépôts car elle est techniquement facile à mettre en œuvre. Elle permet le dépôt de tous les types de matériaux,

sous forme polycristalline ou monocristalline (croissance épitaxiale). ; On peut citer par exemple [18] :

- Microélectronique industrielle : films diélectriques, conducteurs,
- Semiconductor lasers : GaAs/(Ga,Al)As et InP/(In,Ga)As
- Fibre optique de télécommunications.
- Cellules solaires : particulièrement de type Si et de GaAs.
- Revêtements réduisant le frottement pour une utilisation dans de glissement et de contacts de roulement.
- Résistance à l'usure au frottement ou de corrosion.
- Revêtements résistant à la corrosion : Ta, Nb, Cr,...
- Films minces destinés à de nouvelles applications en catalyse, en optique et dans le développement des capteurs.

d). Avantages et inconvénients de la technique CVD

Le tableau I.1 résume tous les avantages et les inconvénients de la technique CVD [35].

Avantages	Inconvénients
Technique relativement facile à mettre en oeuvre	Le substrat doit être chauffé
Grande vitesse de dépôt	Toxicité et agressivité des précurseurs
Contrôle de la stœchiométrie, de la morphologie et de la structure cristalline des dépôts	Contamination en carbone (MOCVD)
Recouvrement uniforme de supports de grandes dimensions, de formes complexes et creuses	Prix élevé de certains précurseurs de pureté satisfaisante
Alimentation en continu sans interruption du vide dans l'enceinte de réaction	La CVD est une technique de dépôt Onéreuse

Tableau I.1 : Avantages et inconvénients de la technique CVD [35].

1.3.3. 2. Dépôt de monocouches atomiques (A L D)

La technique ALD connue sous le nom de « Epitaxie par couche atomiques (ALE pour Atomic layer Epitaxy) » a été élaborée par T. Suntola en Finlande. C'est la méthode de dépôt

par laquelle les gaz de précurseur et les vapeurs sont alternativement pulsés sur la surface d'un substrat. Lorsque les gaz de précurseurs arrivent sur la surface du substrat, une chimisorption ou d'autres types des réactions superficielles ont lieu. Le réacteur ALD est purgé avec un gaz inerte entre les impulsions de précurseurs [37].

La qualité des films élaborés par ALD dépend étroitement des propriétés des précurseurs gazeux utilisés. Un des critères de base pour le choix des précurseurs gazeux est d'avoir une pression de vapeur élevée à la température de dépôt. Si la pression de vapeur est trop faible, la dose introduite à chaque pulse est faible et la vitesse de dépôt est ralentie.

L'ALD (Atomic Layer Deposition) est un procédé de dépôt en phase vapeur de couches ultra fines (<50 nm). Elle était connue à ses débuts sous le nom d'ALE (Atomic Layer Epitaxie) [38]. Certaines sources accordent les origines de l'ALD au professeur Aleskovskii [39] et à son équipe qui réalisèrent des dépôts de TiO₂ à partir de TiCl₄ et H₂O. Le nom « Atomic Layer Deposition » n'a fait son apparition qu'en 1990 [40]. C'est une variante de la technique CVD où différents réactifs vont réagir l'un après l'autre à la surface d'un substrat chauffé. Contrairement à la CVD, la méthode ALD est basée sur un phénomène d'auto-saturation de la surface. Une répartition homogène des espèces réactives se produit sur l'ensemble de la surface du substrat, assurant un excellent contrôle de l'épaisseur (qui dépend uniquement du nombre de cycles de dépôt) et de la conformité de la couche déposée. Cette méthode est basée sur deux principes fondamentaux :

- Les précurseurs sont introduits alternativement permettant des réactions séquentielles gaz – solide à la surface et sans réaction en phase gazeuse.
- Les réactions gaz – solide doivent continuer jusqu'à saturation de la surface.

Le cycle ALD (que nous détaillerons par la suite) comporte quatre étapes :

- i) Exposition au premier réactant
- ii) Exposition à un gaz inerte (typiquement Ar ou N₂) pour purger la chambre, et éliminer les espèces gazeuses indésirables, que ce soit l'excès de réactant ou les produits de réactions
- iii) Exposition au deuxième réactant
- iv) Purge avec le gaz inerte

Le cycle est répété plusieurs fois jusqu'à obtenir l'épaisseur désirée. L'épaisseur est proportionnelle aux nombres de cycles. Nous résumons dans le Tableau I.2, une comparaison entre les deux méthodes CVD et ALD :

CVD	ALD
Des réactants de faible réactivité sont souhaitables.	Des réactants de haute réactivité sont préférés.
Les réactants réagissent en même temps à la surface.	Les réactants réagissent séparément avec la surface.
Les précurseurs peuvent se décomposer à la température de dépôt.	Les précurseurs ne doivent pas se décomposer à la température du dépôt.
Pour avoir une bonne uniformité il faut un flux uniforme de réactants.	L'uniformité est assurée par un mécanisme de saturation.
L'épaisseur est maîtrisée par un contrôle de la durée du procédé.	L'épaisseur est contrôlée par le nombre de cycles.

Tableau 1.2 : Comparaison entre la CVD et l'ALD

1.4. Le dioxyde de titane TiO_2

Le dioxyde de titane existe sous plusieurs formes dont les trois principales sont l'anatase, le rutile et la brookite. Leurs structures cristallographiques sont représentées sur la Figure I.7 résume les données cristallographiques de ces trois phases.

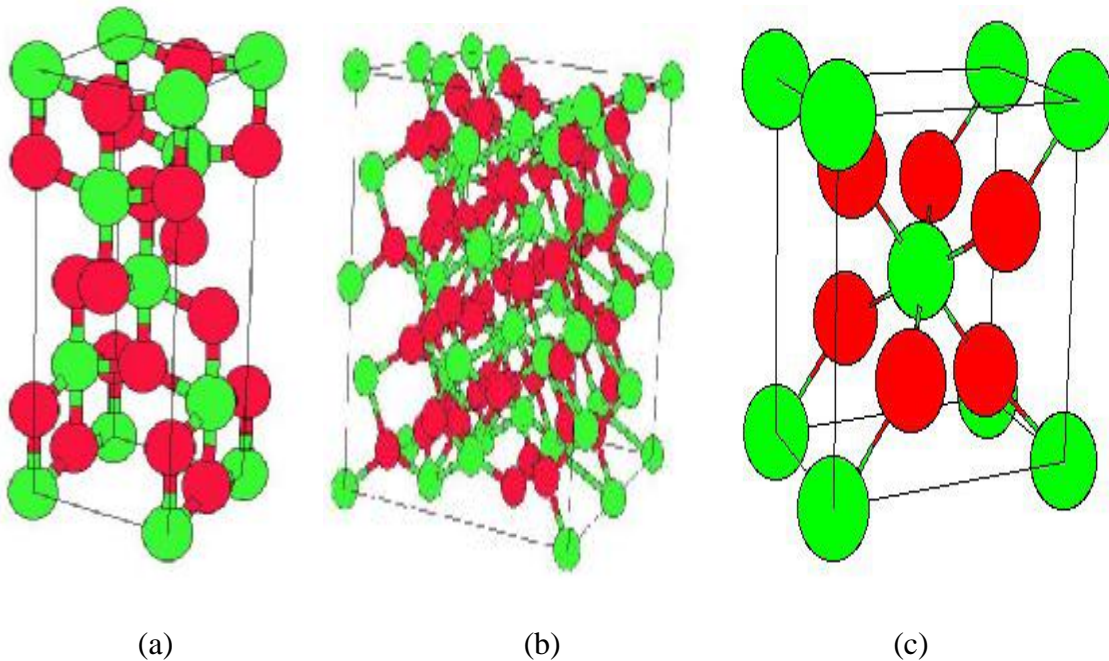


Fig. I.7– Structures cristallographiques de TiO_2 : (a) anatase, (b) brookite, (c) rutile.

Le dioxyde de titane TiO_2 est un oxyde semi-conducteur très étudié à cause de sa versatilité pour les applications énergétiques et comme capteur. Il a des propriétés photo-

catalytiques exceptionnelles et trouve application dans les cellules solaires, l'industrie cosmétique et médicale et dans le domaine des batteries.

Le TiO_2 comme pigment est extrêmement stable chimiquement et n'est pas affecté par la chaleur ni par la lumière ou le sulfure d'hydrogène. De même, il ne réagit pas avec les solvants organiques ni avec les liants [41].

Sous forme de couches minces, l'oxyde TiO_2 est, en raison de son indice optique, et de sa transparence dans le visible et le proche IR [42], appliqué dans les verres ophtalmiques (antireflets) ou dans les filtres optiques (télécommunication) [42,43]. L'oxyde de titane est un bon semi-conducteur. Ses applications en couches minces sont assez variées et elles vont de la micro détection à la protection de l'environnement.

En microélectronique, la majorité des dépôts ont été obtenus sur des substrats d'oxyde de silicium Si monocristallin. Ces substrats s'adaptent bien pour la caractérisation de nos couches. Ils présentent un excellent état de surface et de plus, ils permettent d'effectuer des recuits à des températures plus élevées [44]. Il est bien connu que la nature et l'état de surface du substrat conditionnent la microstructure et la qualité du dépôt. Cependant, le substrat ne doit pas contaminer le film, assurer une bonne adhérence des dépôts et supporte le traitement thermique nécessaire à la cristallisation du film.

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour la croissance des couches minces d'oxyde de titane. Ces méthodes sont en général classées en deux grandes familles : Les méthodes chimiques et physiques. Parmi les méthodes chimiques, on citera : le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), la méthode Sol-Gel et la technique d'atomisation ultrasonique (pyrolyse) et le dépôt de monocouches atomiques (ALD) [45].

La Figure I.6 montre schématiquement les séquences basiques de l'ALD pour un composé AB.

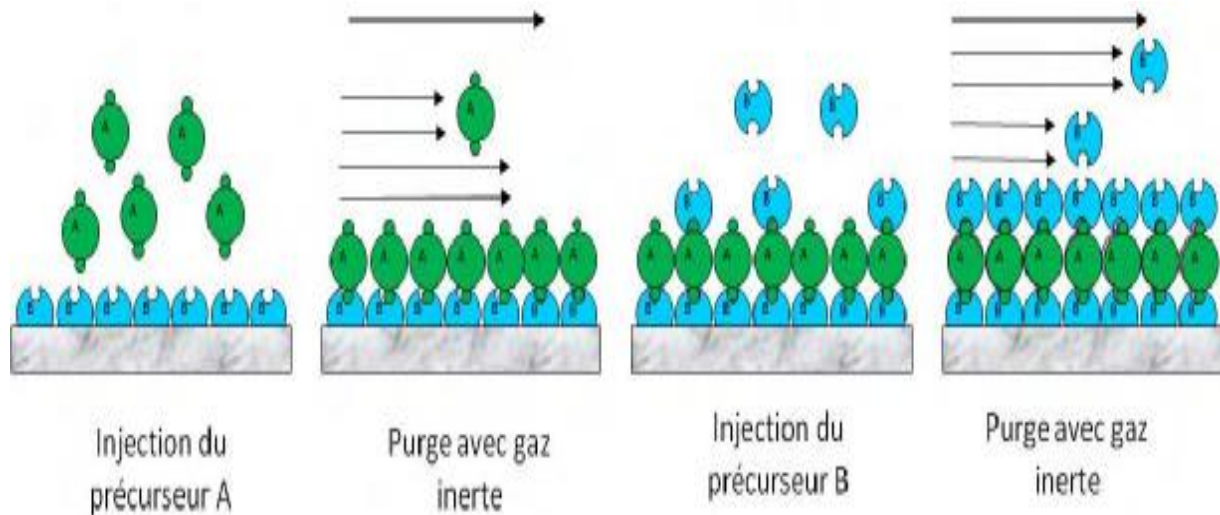


Figure I.6: Schéma de principe du dépôt ALD.

Le procédé ALD en tant que tel comporte quatre phases :

- Dans un premier temps, on injecte le précurseur métallique, ici TiCl_4 , qui réagit avec les hydroxyles, idéalement jusqu'à saturation du substrat (on peut pour cela attendre aussi longtemps que l'on veut).
- Ensuite, une phase de purge par gaz inerte élimine l'excès de précurseur qui contient l'enceinte ainsi que les sous-produits gazeux (ici HCl). On obtient ainsi une monocouche moléculaire.
- La troisième phase amène le précurseur d'oxygène, ici H_2O , qui a pour rôle d'hydrolyser les terminaisons chlorées : ainsi on refonctionnalise la surface en hydroxyles tout en apportant l'élément oxygène du futur matériau fabriqué. Comme pour la première phase, on attend que la surface soit saturée en groupements OH.
- Enfin une dernière purge élimine l'excès d'eau et les sous-produits gazeux. Les purges servent en outre à séparer les précurseurs pour éviter les réactions en phase vapeur (type CVD).

1.4.1. Caractéristique du dépôt ALD

1.4.1.2. Saturation de la surface

La saturation de la surface est déterminée par l'exposition au réactant (flux et temps d'exposition), par le taux de réaction d'adsorption et le taux des autres réactions qui peuvent

créer ou bloquer les sites réactifs. Ces facteurs peuvent affecter l'augmentation de l'épaisseur du film ALD pendant un cycle.

Sous conditions de saturation, tous les groupes réactifs chimiques disponibles à la surface sont occupés créant ainsi de nouvelles espèces à la surface. Les sites réactifs changent ainsi à chaque demi-réaction pour permettre la croissance du film. Le matériau adsorbé ne doit pas se désorber pendant la phase de purge. L'adsorption peut se faire selon deux mécanismes [46] :

- Adsorption physique : où les liaisons sont de faible énergie et l'interaction entre le substrat et la molécule est faible. Or cette réaction étant réversible, elle n'est pas prise en considération dans la croissance ALD.
- Adsorption chimique : celle-ci entraîne cassure et formation des liaisons chimiques. Des nouvelles liaisons sont formées entre la molécule et la surface.

La croissance du film ALD est gouvernée par une adsorption irréversible. C'est donc la chimisorption qui va déterminer la croissance du film car les liaisons qu'elle engendre sont beaucoup plus fortes que la « physisorption ».

1.4.1.3. Croissance par cycle

Le procédé ALD modifie la composition chimique de la surface pendant le dépôt du matériau. Les premiers cycles se produisent sur le substrat d'origine, les cycles suivants vont se produire sur les deux matériaux : le substrat et le film ALD, et après plusieurs cycles, le dépôt se produit seulement sur le matériau déposé. Vu que la chimie de surface change, la vitesse de croissance par cycle risque d'évoluer durant le dépôt.

L'évolution de la croissance ALD en fonction de nombre de cycles peut être classifiée en quatre groupes [47] comme cela est montré en Figure 1.9. Dans tous les cas, il est admis que la croissance arrive à un régime stationnaire où la vitesse de croissance est constante en fonction du nombre de cycles.

La qualité des films élaborés par ALD dépend étroitement des propriétés des précurseurs gazeux utilisés. Un des critères de base pour le choix des précurseurs gazeux est

d'avoir une pression de vapeur élevée à la température de dépôt. Si la pression de vapeur est trop faible, la dose introduite à chaque pulse est faible et la vitesse de dépôt est ralentie.

Les précurseurs utilisés doivent avoir une bonne réactivité avec la surface sur laquelle ils réagissent. En d'autres termes, les précurseurs utilisés pour le dépôt d'un matériau AB, par exemple, doivent être réactifs entre eux. Pour permettre une saturation uniforme de la surface, les précurseurs doivent aussi être stables thermiquement à la température de dépôt. Une décomposition du précurseur peut être la source d'une saturation incomplète de la surface ou de l'introduction d'impuretés dans le film [48]

Références chapitre I

- [1] A.Madukar and S.V.Ghaisas.CRC.REV in solid state and Mat.Sci. (Sep1987)
- [2] M.Volmer and A.Weber, Zphys,chem.,199,227(1926)
- [3] W.Kossel,Nachr.Ges.Wiss .Gottengen p135(1927).
- [4] W.K.Burton,N,Cabreraand,F.CFRANK,phil.Trans Roy.Soc(LONDON)A243.299(1951).
- [5] R.Kreng.Lelay and .J.J.Letios, in:curiet.
- [6] A.Trayanon and D.Kashchiev,J.Crys. Growth, 78(1986).399-407
- [7] J.P. Van Deree den, P.Bennema and T-A Cherpanova.Prog .crys Growth CHARACTER, Vol1, P.219-254
- [8] C.V.LEE WEN and F.H.MISKGOFSK, J. Phys.A:Math.Gen.vol 9 N°11, 1976
- [9] J PCHAUVINEU,J.Crys.Growth, 53 (1981) 505-514.
- [10] C.VANLEEUWEN and J.P. VAN DEREE R DEN, sur. Sci.64. (1977), 273-250
- [11] F.F. ABRAHAM and .M. WHITE, J. Appel.phys.,Vol 11, N°4(1970) 1841-1849
- [12] S.V .GHAISAS and A. MADHUKAR, J.Vac.Sc. Tech, April 1985
- [13] G. H GILMER and P. BENNEMA, J .App.phys.,vol 43,N° 4, April.1972.
- [14] L.ALEXANDROV, “Growth of cristalline semi-conductor materials on crystal surfaces”, Elsevier science publishers B.V.1984
- [15] G. Müller, J. J. Métois and P. Rudolph, ‘*Crystal Growth*’, Elsevier, 2004.
- [16] K. Byrappa and T. Ohachi, ‘Crystal Growth technology’, Springer, 2002.
- [17] I.V.Markov, ‘Crystal growth for beginners’, Word scientific, 1998.
- [18] K.Seshan, ‘Handbook of thin-film deposition processes and techniques’, Noyes publications, 2002.
- [19] Abdelkafi Y, Modélisation et simulation de l’épitaxie par jets moléculaires Mémoire de magister (Université de Béchar Algérie), 2009.
- [20] S. Quaizola, ‘Epitaxie en Phase Vapeur de Silicium sur Silicium Mésoporeaux pour Report sur Substrats Economiques et Application Photovoltaïque Bas Cout’, Thèse de Doctorat - Institut National des Sciences Appliquées de Lyon 2003.
- [21] T.Abderahim, A.Chour et K.Soubhi, ‘Réalisation et caractérisation d’une jonction PN faite par croissance épitaxiale sur Silicium’, Mémoire de fin d’étude en Electronique .Université DJILALI Liabes de Sidi Bel Abbes 1997.
- [22] A.Besaada, ‘Technologie des semiconducteurs’, Office des publications universitaires 1994.

- [23] C. Merckling, 'Croissance épitaxiale d'oxydes', Thèse de Doctorat – INL, Ecole National de Lyon 2007.
- [24] F. Abdou, 'Croissance de couches minces de Silicium par épitaxie en phase liquide à basetempérature pour applications photovoltaïques', INL, INSA Lyon 2007.
- [25] A.Besaada, 'Technologie des semiconducteurs', Office des publications universitaires 1994.
- [26] A.S.Grove, 'Physique et technologie des dispositifs à semi-conducteurs', DUNOD 1973.
- [27] H. Mazouz, Modélisation de la croissance épitaxiale par jets moléculaires (MBE) avec le modèle de l'agrégation limitée par diffusion (DLA), Mémoire de fin d'étude en science des matériaux, Université de Béchar, Algérie 2006.
- [28] V.Rymond, 'Nouvelles couches minces et multicouches dérivées de BaTiO₃ : optimisation des propriétés diélectriques', Thèse de doctorat, université de Bordeaux I 2004.
- [29] G.Mazaleyrat, 'Modélisation multi échelles de la croissance des oxydes à fortes permittivité', Thèse de Doctorat de l'Université Paul Sabatier Toulouse III 2006.
- [30] J.RECH, 'Contribution a la comprehension des modes d'actions tribologiques et thermiques des revêtements en usinage', Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Centre de Cluny 2002.
- [31] A.Hemerick, 'Modélisation à l'échelle atomique des premiers stades de l'oxydation du silicium : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité et Monte Carlo cinétique', thèse de doctorat de l'université de Toulouse III- Paul Sabatier 2008.
- [32] C.Sarabtopoulos, 'Photocatalyseurs à base de TiO₂ préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux', Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse 2007.
- [33] T.Steiner, 'Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications', Cours de physique du solide des composants optoélectroniques, université de Rouen 2003.
- [34] I.Sunagawa, 'Crystals Growth, Morphology, and Perfection', Cambridge University, Press, 2005
- [35] G.Martel, 'Semiconductor nanostructures for optoelectronics application', édition Artech House 2004.
- [36] Y.M.JIANG, 'Pulvérisation Cathodique Assistée par Ordinateur', Thèse de Doctorat – Université de Paris XI Orsay, 1992.
- [37] RF.C.Farrow, 'Molecular beam epitaxy', Noyes publications, 1995.

- [38] S.DAGDAG, 'Matériaux et revêtement céramique multifonctionnels par PECVD et SPS pour l'intégration de puissance haute température-haute tension', Thèse de Doctorat – ENI, Tarbes 2005.
- [39] M.EL KAZZI, 'Etude par photoémission (XPS & XPD) d'hétérostructures d'oxydes fonctionnels épitaxiés sur Silicium', thèse de doctorat, INL, école centrale de Lyon (2007).
- [40] N.CHAUVIN, 'Spectroscopie de la Boîte Quantique Unique dans les Systèmes *InAs* sur *InP* et *InAs* sur *GaAs* émettant à 1,3 μm et 1,5 μm ', Thèse de Doctorat – Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2006.
- [41] C.Sarabtopoulos, 'Photocatalyseurs à base de TiO_2 préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux', Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse 2007.
- [42] D.H. Everett, *Pure Appl. Chem.* 31, 579 (1972)
- [43] R.L. Puurunen and W. Vandervorst, *Journal of Applied Physics*, **96**, 7686 (2004)
- [44] S. Blonkowski, M. Regache, A. Halimaoui, *Journal of Applied Physics*, **90**, p. 1501-1508, 2001.
- [45]. K. N. P. Kumar., *Scr . Metall. Mater* ; 32, 873(1995).
- [46] H. Selhofer., *Vacuum Thin Film* 15 (August 1999).
- [47] H. J. Hovel., *J. Electrochem. Soc* ; 125, 983(1978).
- [48]. Brinker, C.J. and Scherer, G.W., *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel processing*,. Academic Press. (1990).

Chapitre II

Les méthodes de simulation

Chapitre II : Les méthodes de simulation

II.1. La simulation et la modélisation

II.2. Pourquoi la simulation numérique ?

II.2.1. Avantages de la simulation numérique

II.2.2. Inconvénients de la simulation numérique

II.3. Les méthodes de simulation de la croissance épitaxiale

II.3.1. Méthodes de Monte Carlo

II.3.1.1. Pourquoi le nom : Monte Carlo ?

II.3.1.2. modèle solide sur solide

II.3.1.3. principe général de Méthode Monte Carlo

II.3.2. Monte Carlo Metropolis

II.3.2.1. Algorithme de Monte Carlo Metropolis

II.3.3. Méthode de Monte Carlo Cinétique (KMC)

II.3.3.1. Interprétation cinétique du Mont Carlo

II.3.3.2. Algorithme de Monte Carlo cinétique

II.3.3.3. Les avantages et les inconvénients des techniques Monte-Carlo

II.1. La simulation et la modélisation

La modélisation et la simulation occupent une place de plus importante dans la recherche de matière et des matériaux, elles deviennent un outil à la fois de plus en plus indispensable mais aussi de plus en plus complexe. Ceci s'explique non seulement par l'amélioration continue des performances des calculateurs, mais aussi par la disponibilité de nouvelles techniques de calculs. Certains types de simulations nécessitent un certain professionnalisme, d'autres sont d'une mise en œuvre assez facile ; cependant, même dans ce cas, il est bon de savoir s'en servir et de savoir ce que l'on peut en attendre. Il est désormais possible de déterminer les propriétés d'une large gamme de matériaux avec une précision suffisante pour être confrontée à l'expérience, à la fois à une échelle microscopique (méthodes *ab initio*) mais aussi méso et macroscopique (méthodes stochastiques, dynamique moléculaire, ...) [1].

Le but de ce chapitre est de fournir le contexte nécessaire à la compréhension des méthodes présentées par la suite, utilisées pour la simulation de la croissance épitaxiale. Nous débutons ce chapitre par un rappel concernant les fondements théoriques des techniques du à l'échelle microscopique, et Nous présentons ensuite l'art de calcul des méthodes mésoscopiques (macroscopiques) tels que : la Dynamique Moléculaire et méthode de Monte Carlo; Nous terminons ce chapitre par un rappel sur la méthode de Monte Carlo Cinétique (KMC : Kinetic Monte Carlo), qui présente le principe de base de notre modélisation.

II.2. Pourquoi la simulation numérique ?

La simulation numérique consiste à reproduire par le calcul le fonctionnement d'un système, préalablement décrit par un ensemble de modèles. Elle s'appuie sur des méthodes mathématiques et informatiques spécifiques. Pour le cas d'une simulation numérique de la croissance cristalline, permet de tenir compte explicitement des processus atomiques sur la surface (dépôt, diffusion, agrégation, désorption...) [2].

II.2.1. Avantages de la simulation numérique

- ∅ Avoir un accès direct à tout instant des grandeurs d'intérêt
- ∅ Compréhension détaillée des effets liés aux changements des paramètres physiques
- ∅ Comparaison directe avec l'expérience
- ∅ Possibilité de modifier le modèle plus simplement sans chambouler toute la théorie mise en œuvre.

II.2.2. Inconvénients de la simulation numérique

- § Construire des programmes performants
- § Gestion du temps machine.

II.3. Les méthodes de simulation de la croissance épitaxiale

En raison de la complexité de la croissance cristalline, plusieurs méthodes ont été développées pour simuler la croissance à différentes échelles et durées. On peut classer ces méthodes en trois grandes catégories : microscopique, mésoscopique et macroscopique. La Figure II.1 montre une classification schématique des différentes méthodes [3,4].

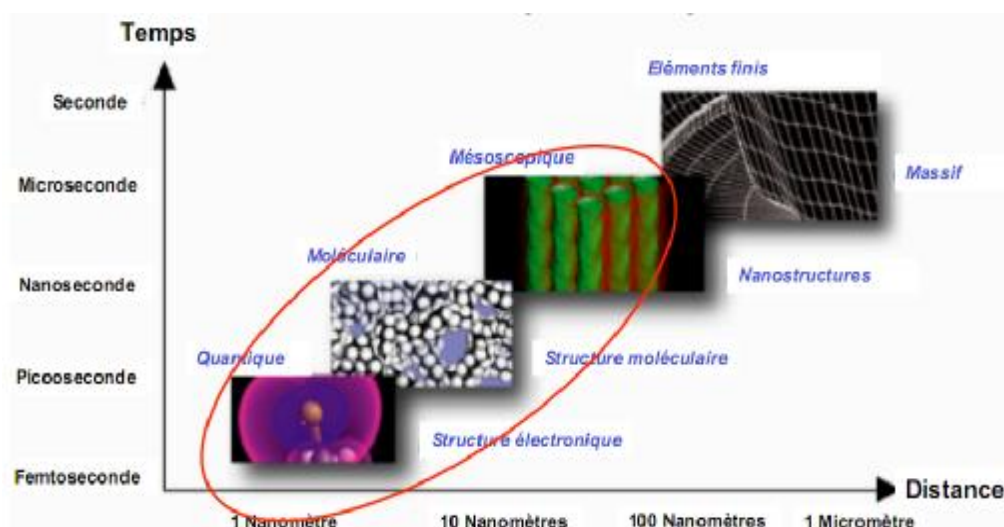


Figure II.1 : Classification des méthodes de simulation.

On peut aussi schématiser ces méthodes comme suit [1] :

Méthode	Taille
Monte Carlo quantique	~ 100 atomes
DFT	~ 1000 atomes
Dynamique moléculaire ab initio	~ 500 atomes
Dynamique moléculaire	~ 10^9 atomes
Monte Carlo Cinétique	~ micromètre

Tableau II.1 : Classification des méthodes de simulation de la croissance épitaxiale

Les études de chimie théorique sont devenues, depuis quelques dizaines d'années, un complément aux méthodes expérimentales en termes de validation, de prédiction et de caractérisation des propriétés physico-chimiques se déroulant à l'échelle atomique [5]. Les méthodes quantiques sont dites ab-initio par opposition aux méthodes empiriques et semi empiriques. Effectivement, ces méthodes à l'échelle atomique sont basées sur les propriétés fondamentales des atomes. Seul le numéro atomique des atomes constituant le matériau y est a priori pris en compte et est introduit dans les équations régissant ces méthodes. Les méthodes ab-initio traitent explicitement les électrons et permettent d'obtenir ainsi les propriétés de structure électronique des systèmes étudiés [6].

Les simulations quantiques sont limitées en taille, quelques centaines d'atomes au mieux et en temps de simulation (quelques picosecondes). Elles ne permettront donc que de décrire des mécanismes « locaux », c'est-à-dire par exemple un événement particulier au cours d'une réaction. Pour décrire un événement sur des tailles et des échelles de temps plus importantes, le passage à une méthode moins précise est obligatoire [1].

Lorsque le nombre d'atomes à simuler devient trop important, il n'est plus possible de calculer la densité électronique locale. On se contente donc de prédire les positions des atomes ; l'interaction entre ces atomes est engendrée par les électrons, mais il est souvent possible de

l'approcher par des potentiels interatomiques. L'aspect quantique n'apparaît plus explicitement et on parle de dynamique moléculaire classique. Les atomes évoluent sous l'effet des forces interatomiques. Un des points cruciaux est déterminé au mieux le potentiel d'interaction dynamique moléculaire classique [7]. Les propriétés calculées grâce aux outils présentés précédemment (calcul ab initio) ne peuvent pas toujours être associées directement à des grandeurs macroscopiques accessibles dans des expériences. C'est pourquoi des techniques heuristiques, conjuguant considérations à l'échelle atomique et atteinte de propriétés macroscopiques, doivent être mises à contribution. De plus, dans le cadre de l'étude d'un procédé de croissance cristalline, les techniques permettant l'étude de l'évolution d'un système au cours du temps sera des outils particulièrement intéressants [8 ,9]. On situe deux méthodes de simulations principales a cette échelle : Dynamique Moléculaire (MD en anglais Molecular Dynamics) et la Monte Carlo Cinétique (KMC). [1]

La méthode de la Dynamique Moléculaire (DM) [10,11] consiste à simuler l'évolution temporelle réelle d'un système à l'équilibre thermodynamique ou non. Les atomes du système, traités comme des masses ponctuelles en interactions mutuelles, sont supposés obéir aux équations de la mécanique classique. Les équations différentielles couplées régissant le mouvement des particules sont discrétisées (pas de temps δt) et ainsi transformées en équations algébriques qui sont résolues numériquement de façon itérative. A chaque itération, on calcule les nouvelles positions et vitesses de chaque particule en supposant les forces constantes dans l'intervalle de temps δt . On obtient alors le mouvement réel des atomes sous la forme d'une trajectoire et certaines grandeurs macroscopiques sont calculées à chaque pas (température, pression, contraintes etc.). On peut effectuer cette simulation soit à N (nombre de particules), V (volume) et E (énergie interne) constants (ensemble micro -canonique), soit, par exemple, à N, V et T (température) constants (ensemble canonique). Les méthodes d'intégration utilisées en DM pour résoudre numériquement les équations du mouvement sont nombreuses [12].

Par rapport aux autres méthodes de simulation, la dynamique moléculaire présente deux inconvénients majeurs [13-15] :

- Limitation du nombre d'atomes traité.
- Le cout en termes de temps de calcul est très important.

Les ordres de grandeurs raisonnables sont [15] :

$$\emptyset \quad N \cong 10^4 - 10^5 \text{ atomes}$$

$$\emptyset \quad \lambda \leq 10 \text{ nm}$$

$$\emptyset \quad \delta_z \cong 10^{-3} \text{ ps}$$

$$\emptyset \quad 10^{-2} \text{ THz} \leq \nu \leq 10 \text{ THz}$$

Enfin, la méthode de Monte Carlo est une méthode numérique, qui utilise des tirages aléatoires pour réaliser le calcul d'une quantité déterministe.

II.3.1. Méthodes de Monte Carlo

II.3.1.1 Pourquoi le nom : Monte Carlo ?

Le nom Monte Carlo a été mis en exergue durant le projet Manhattan durant la 2ème guerre mondiale à cause des similitudes entre les simulations statistiques mises au point à cette occasion et les jeux de hasard dont ville de Monte-Carlo étaient la capitale à cette époque [5,14]. La méthode de Monte Carlo repose sur la théorie des probabilités dans laquelle, mathématiquement, le hasard est absent. Elle est utilisée dès la fin du dix neuvième siècle pour calculer numériquement des intégrales. Dans le cadre de la physique statistique et plus précisément du calcul de grandeurs thermodynamiques, elle est utilisée pour la première fois en 1953 par Métropolis et al [16]. La description des algorithmes qui traitent et résoudre d'une manière exacte les problèmes cinétiques a été développée par Bortz, Kalos et Lebowitz en 1975 ; avec l'invention de l'algorithme de temps de résidence. Cette approche en introduisant une nouvelle approche permet d'interpréter les algorithmes statiques en terme cinétique (algorithme BKL : Bortz, Kalos et Lebowitz) [5, 14,16].

II.3.1.2 Modèle solide sur solide « Solid On Solid »

Des milliers d'articles ont été publiés sur la simulation Monte Carlo de la croissance des couches minces. Ils incluent une large gamme d'applications des couches minces et utilisent une grande variété de méthodes.

Les premières applications du Monte Carlo à la simulation numérique de la croissance ont utilisé des modèles simples du dépôt sur une surface idéale. L'un des premiers est le travail de Young et Schubert [17] qui ont simulé l'adsorption des multicouches (sans désorption ni migration) de tungstène sur un substrat de tungstène. Chernov et Lewis [18] ont réalisé des calculs de MC de la migration d'un cran pendant le dépôt d'un alliage binaire. Gordon [19] a simulé l'adsorption de monocouches et la désorption de particules sur un réseau hcp de 10×10 sites². Abraham et White [20] ont considéré l'adsorption de monocouches, la désorption et la migration des atomes sur un réseau carré de 10×10 sites² avec des transitions atomiques qui ont été modélisées d'une façon très proche de l'algorithme BKL [21] (on remarquera que la publication d'Abraham et White est paru cinq ans avant la célèbre publication BKL). Leamy et Jackson [22] et Gilmer et Bennema [23] ont utilisé le modèle "solid-on-solid" (SOS) pour analyser la rugosité de l'interface entre le solide et la vapeur sur une couche mince à trois les coordonnées (x,y) , de hauteurs h sous la forme d'un tableau $h(x,y)$. Dans ce modèle, les colonnes sont pleines, les lacunes n'existent pas

Le modèle consiste à la considération d'un substrat semi – infini lisse (parfait). L'atome occupe des sites sur un cristal cubique simple. Par conséquent, la hauteur de la surface est une fonction de la coordonnée horizontale. Chaque atome dans le réseau est lié à ses plus proches voisins (4 voisins possibles). [24,25]. Le modèle SOS est un modèle de réseau atomique, développé initialement par Button. Ce modèle est fondé sur le modèle de cristal simple connu depuis 1927 sous le nom du cristal de Kossel [24,26].

Dans le modèle de w. Kossel l'atome est représenté par un cube, l'obtention d'un cristal de plusieurs couches se fait par l'empilement d'atomes cubiques mis côte à côte. L'énergie totale d'un atome dépend uniquement du nombre de voisins ayant une face commune avec l'atome déposé ou considéré [27].

Cette énergie est la somme des énergies de liaison chacune des faces liées la valeur des énergies de liaison est identique sur les six faces les atomes déposés peuvent se déplacer sur la surface. On dit qu'ils peuvent être dans une position plus ou moins stable selon le nombre de liaisons mises en jeu. Si un atome de surface occupe un "coin" Il sera relativement plus stable

qu'isolé sur la surface. La stabilité en question est représentative de la capacité de migration que possède un atome sur surface de dépôt.

Le modèle de W. Kössel a apporté une première étape de compréhension des différents aspects de la croissance à partir d'une phase gazeuse, notamment par la simplicité des descriptions du dépôt, de l'évaporation et de diffusions. Dans le modèle analytique J.H. van der Merwe [28] la vitesse de dépôt des atomes par site sur la surface est indépendante de l'environnement par contre l'évaporation des atomes en surface implique la cassure des liaisons et peut réguler la couverture atomique de la surface d'un substrat.

Ce modèle permet de décrire la couche mince à trois dimensions à l'aide d'une matrice à deux dimensions qui donne la hauteur des colonnes. Pendant des années, les méthodes de Monte Carlo Cinétique ont été appliquées à différents matériaux et différentes technologies de dépôt. Ces travaux incluent des matériaux comme les métaux simples et les alliages métalliques, les semi-conducteurs et les oxydes, les nanotubes et les quasicristaux, et des technologies comme l'épithaxie par jet moléculaire (MBE), la physisorption et la chimisorption en phase vapeur (PVD et CVD), l'électrodéposition, le dépôt assisté par jet ionique (IBAD), le dépôt assisté par laser (LAD).

Le modèle SOS n'est qu'un des nombreux modèles de la mécanique statistique utilisée dans la recherche fondamentale et appliquée dans l'étude de la surface. Le SOS présente plusieurs avantages tels que [29]:

- Considération des effets atomistiques tels que : déposition, diffusion,
- Plus rapide de point de vue calcul par rapport aux autres modèles comme la dynamique moléculaire.

II.3.1.3. Principe général de la méthode Monte Carlo (MC)

De nos jours, on associe la méthode de MC aux ordinateurs, mais les idées d'utilisation du tirage de nombres aléatoires pour des calculs approchés sont apparues à la fin du XVIIIème siècle. Il s'agit de l'expérience du Comte de Buffon [30] qui permet d'estimer la valeur du nombre π par les jets aléatoires d'une aiguille sur un parquet de lattes de bois dont les fentes sont

équidistantes. Il est intéressant de remarquer que les idées du MC ne se sont réellement développées qu'après l'année 1944 dans le cadre du travail sur la bombe atomique. John von Neumann avait proposé d'utiliser les ordinateurs et la théorie des probabilités pour la résolution de problèmes appliqués. Le premier travail réalisé à l'aide de cette approche revient à Métropolis et Ulam [31]. Les problèmes traités par les méthodes de Monte Carlo concernent de nombreux domaines numériques. Ces méthodes sont efficaces pour l'estimation numérique des intégrales multidimensionnelles [32] qui ne peuvent pas, en général, être calculées analytiquement, et sont hors de portée des méthodes numériques traditionnelles. La deuxième application est la simulation des processus de diffusion en mécanique statistique et en physique de la matière condensée [33].

Il existe plusieurs variantes des méthodes de Monte Carlo, selon le domaine d'application. On peut citer par exemple : Métropolis Monte Carlo, Thermodynamics Monte Carlo, Lattice Monte Carlo, Quantum Monte Carlo, Monte Carlo Cinétique [9, 14,34],

II.3.2. Monte Carlo Métropolis

La méthode de MC Métropolis a été introduite en physique de la matière condensée par Métropolis et al. en 1953 [35]. Cette méthode permet l'estimation des moyennes de grandeurs physiques données par la formulation de Gibbs de la mécanique statistique sous la forme d'intégrales multidimensionnelles. On génère des configurations successives qui constituent une chaîne de Markov, puisque la nouvelle configuration provient directement de la précédente sans prise en compte de l'historique des états du système. On échantillonne en privilégiant les régions où le facteur de Boltzman ($\exp(-\frac{E_C}{kT})$), c'est-à-dire la densité de probabilité de l'ensemble canonique dans cet espace, est plus élevé. La probabilité d'une configuration particulière d'énergie potentielle E_C est alors proportionnelle à $\exp(-\frac{E_C}{kT})$, autrement dit l'acceptation d'une configuration de la chaîne de Markov est pondérée par une fréquence proportionnelle au facteur de Boltzman. Une propriété d'équilibre est alors obtenue comme une moyenne simple sur les configurations acceptées. Cette exploration de l'espace des configurations, en suivant l'algorithme de Métropolis, constitue le premier cas d'échantillonnage suivant l'importance en

mécanique statistique. Elle est encore largement utilisée de nos jours parce qu'elle représente un moyen simple et relativement efficace d'obtenir des moyennes de grandeurs physiques dans un ensemble statistique. Il est important de noter que ces moyennes sont obtenues malgré l'incapacité de connaître explicitement la densité de probabilité normalisée de l'ensemble considéré. Les estimations directes de l'énergie libre (entropie, énergie libre de Helmholtz, enthalpie, enthalpie libre) sont ne peuvent pas être obtenues alors que les différences d'énergies libres (correspondant à des rapports de densités de probabilité) sont accessibles et font l'objet de méthodes particulières.

II.3.2.1. Algorithme de Monte Carlo Métropolis

La méthode de Monte Carlo (MC) Métropolis a été introduite en physique de la matière condensée par Métropolis en 1953[36].

a) Principe

A partir d'une configuration initiale C , une configuration C' vers laquelle une transition est physiquement possible est choisie de façon aléatoire. Pour un mécanisme d'échange lacunaire, cela revient donc à choisir une lacune et un atome voisin avec lequel, cette lacune peut s'échanger. La probabilité $P_{C \rightarrow C'}$ d'effectuer cette transition est calculée en multipliant la fréquence $W_{C \rightarrow C'}$ par l'intervalle de temps τ associé à un pas Monte Carlo, cet intervalle de temps étant une constante choisie a priori. Un nombre aléatoire est alors tiré dans l'intervalle $[0,1]$ et suivant, ce nombre est inférieur ou supérieur à $P_{C \rightarrow C'}$, la transition est effectuée ou non. Dans tous les cas, le temps est incrémenté de l'intervalle τ et la procédure est répétée [37]. Cet algorithme présente l'inconvénient de devoir choisir a priori l'incrément de temps τ associé à chaque pas Monte Carlo. Celui-ci doit être choisi de façon à ce que pour toutes les transitions réalisables par le système les probabilités $P_{C \rightarrow C'} = \tau W_{C \rightarrow C'}$ soient inférieures à 1. Cependant le choix d'une valeur trop petite pour τ est à prohiber également car les probabilités de transition deviennent alors si faibles que tous les essais de transition sont rejetés et l'algorithme devient inefficace [14,37]. L'algorithme d'échantillonnage de Monte Carlo Métropolis procède comme suit [38]:

- a. Sélectionner au hasard un site sur la surface.
- b. Générer un nombre aléatoire pour déterminer une tentative : absorption ou désorption d'un atome
- c. Calculer la variation d'énergie de déplacement ΔE .
- d. Si $\Delta E \leq 0$, accepter le déplacement, et aller à l'étape (e) ; si non générer un nombre aléatoire r tel que : $0 < r < 1$.
If $r \leq \exp(-\frac{\Delta E}{k_b T})$, accepter le déplacement, et aller à l'étape (e).
If $r \geq \exp(-\frac{\Delta E}{k_b T})$, refuser la configuration (le déplacement), et aller à l'étape (a)
- e. Mise la hauteur de site de la surface.
- f. calculer et enregistrer des valeurs d'intérêts tels que la hauteur moyenne de la surface, énergie,
- g. Retourner à (a) selon les besoins.

b) Algorithme de temps de résidence

Il n'y a visiblement pas de temps dans la méthode de Monte Carlo Métropolies. Il y a seulement des observables moyennées sur un échantillon de configurations. Pour cela plusieurs travaux ont tenté de donner une interprétation dynamique à la méthode de Métropolies, afin qu'à chaque pas de la chaîne est associé à un intervalle de temps constant et proportionnel à $1/n$ (d'où n est le nombre de configurations possibles) et c'est ce qui définit la cinétique du procédé. D'autre part, en 1975; Bortz, Kalos et Lebowitz ont proposé un autre algorithme qui se base sur l'amélioration du calcul de la quantité statique, dans lequel le système change de configuration à chaque pas mais où les moyennes se font par intégration sur une variable aléatoire, temps. [1] [37]

II.3.3. Méthode de Monte Carlo Cinétique (KMC)

II.3.3.1. Interprétation Cinétique du Mont Carlo

L'algorithme de Métropolies a été développé principalement pour obtenir les propriétés d'équilibre d'un système physique. Cette approche dépend des probabilités de transition entre les

états du système i et j . La probabilité de transition, $v_{i,j}$, peut être traitée comme la fréquence de transition et être tracée en fonction du temps au lieu du pas MC numéro i . Néanmoins, des fréquences de transition, qui sont proportionnelles aux probabilités de transition de Metropolis, ne sont pas physiques et ne fourniront pas la cinétique d'un système réel.

Le Monte Carlo Cinétique (MCC) est analogue au MC d'équilibre, mais avec des fréquences de transitions appropriées. On peut l'appliquer aux systèmes à l'équilibre, comme aux systèmes hors équilibre. La base pour les méthodes de Monte Carlo cinétiques [39] est la théorie de l'état de transition (TST / Transition State Theory) [40,41].

La méthode de Monte Carlo cinétique (Kinetic Monte Carlo en anglais), ou bien la méthode de Monte Carlo d'équilibre, est une technique de simulation d'un système de N particules. La MCC se base sur l'algorithme du temps de résidence inventé par Bortz, Kalos et Lebowitz, et connue par l'algorithme BKL qui est défini comme un outil bien adapté pour étudier les cinétiques de transformation de phase à l'échelle atomique [42,43].

L'utilisation de la méthode de Monte Carlo pour l'étude des processus cinétiques a été débutée depuis plus 35 ans. Mais l'évolution de programmes de croissance cinétique par base sur cet algorithme s'est alors développée en 1994. Ces simulations, appelées à partir de cette date (1994) simulation KMC l'évolution de programmes de croissance cinétique sont alors développées depuis 1994 (Monte Carlo Cinétique ou bien Kinetic Monte Carlo) prennent en compte également tous les ingrédients physique essentiels à la croissance (dépôt, diffusion, absorption, désorption, ...) d'un point de vue atomique [13, 14, 34, 36, 37,42-46].

La méthode de MCC est une procédure de résolution des équations cinétiques. Elle s'inspire du Monte Carlo Métropolis et possède surtout un grand avantage de n'oublier aucun mécanisme, car même ceux possédant les plus faibles probabilités sont testés. Ces techniques sont très utilisées pour suivre des mécanismes physiques comme l'épitaxie, l'évolution, la croissance de couches, la diffusion des atomes [1].

Les simulations de Monte Carlo cinétique permettent de reproduire et également de prédire une large variété de comportements cinétiques à une échelle mésoscopique. La méthode KMC (Kinetic Monte Carlo) a comme but [45] :

- Ø Résoudre les équations cinétiques de croissance.
- Ø Reproduire des processus hors-équilibre.
- Ø Avoir une évolution correcte en temps du système simulé par une procédure MC simple.

Dans la méthode de MCC les changements de configuration doivent correspondre aux événements réels. Chacun de ces événements peut se produire avec une certaine probabilité par unité de temps [1].

II.3.3.2. Algorithme de Monte Carlo cinétique

Comme toute simulation Monte Carlo, les simulations Monte Carlo cinétique consistent à générer une chaîne de configurations possibles pour le système étudié. Cependant, dans le cas d'un algorithme cinétique, cette chaîne est générée de façon à correspondre à un chemin cinétique ayant un sens physique alors que dans le cas d'un algorithme thermodynamique, on cherche seulement à faire converger le système vers son état d'équilibre thermodynamique et à échantillonner cet état d'équilibre pour en déduire des moyennes thermodynamiques [37]. Partant d'un état initial connu, l'algorithme de Monte Carlo cinétique revient donc à générer des trajectoires dans l'espace des phases de façon à ce que l'ensemble de ces trajectoires reproduit l'évolution moyenne du système ainsi que les fluctuations autour de cette évolution moyenne. Les probabilités associées aux différentes configurations définissant chacune de ces trajectoires doivent respecter l'équation maîtresse

$$\frac{d\rho(C,t)}{dt} = \sum_{C'} [\rho(C',t) W_{C' \rightarrow C} - \rho(C,t) W_{C \rightarrow C'}] \quad (\text{II.1})$$

Où sont défini $\rho(C, t)$ comme la probabilité d'observer le système dans la configuration C à l'instant t connaissant la distribution des probabilités à l'instant initial et comme la probabilité de passer de la configuration C à C' par unité de temps [42,43].

Afin que le système converge vers son état d'équilibre thermodynamique, il faut imposer que les lois de probabilité $W_{C \rightarrow C'}$ vérifient la condition de bilan détaillé

$$\bar{\rho}(C')W_{C' \rightarrow C} = \bar{\rho}(C)W_{C \rightarrow C'} \quad (\text{II.2})$$

D'où

$\bar{\rho}(C)$ Est la probabilité à l'équilibre thermodynamique d'observer le système dans la configuration C. Le bilan détaillé constitue en fait une condition suffisante mais pas forcément nécessaire. Il impose l'absence de flux à l'équilibre entre les différentes configurations du système : à l'équilibre, il y a autant de transitions de la configuration C vers C' que de C' vers C.

Dans ce cas, la probabilité de transition est donnée par la statistique de Boltzmann,

$$\bar{\rho}(C) = \frac{1}{Z} \exp(-E_C/KT) \quad (\text{II.3})$$

D'où :

E_C est l'énergie du système dans la configuration C.

Z est la fonction de partition du système, est une constante de normalisation qui se définit comme :

$$Z = \sum_C \exp\left(-\frac{E_C}{KT}\right) \quad (\text{II.4})$$

La mise en œuvre de l'algorithme de Monte Carlo Cinétique nécessite donc tout d'abord de définir l'ensemble des configurations accessibles au système et également de connaître pour chacune de ces configurations l'énergie associée.

On passe donc d'une configuration C à une configuration C' par échange d'une lacune avec un de ses voisins, échange qui se limite en général aux atomes premiers voisins de la lacune. La fréquence à laquelle un tel échange a lieu est une grandeur thermiquement activée et peut donc s'écrire sous la forme :

$$W_{C \rightarrow C'} = v_{C \rightarrow C'} \exp\left(-\frac{E_{C \rightarrow C'}}{KT}\right) \quad (\text{II.5})$$

Avec :

$\nu_{C \rightarrow C'}$: est la fréquence d'essai.

$E_{C \rightarrow C'}^a$: Energie d'activation associée à la transition. Elle est définie comme la différence d'énergie entre la configuration initiale C et la position de col, c'est-à-dire la configuration où le système est à son maximum d'énergie au cours de la transition pour aller de C à C'.

Donc, on peut résumer une simulation Monte Carlo Cinétique en dix étapes, répétées plusieurs fois jusqu'au le temps de simulation s'atteint [9] :

- a Ajuster le temps $t=0$.
- b Recensement des taux r_i de toutes les transitions possibles W_i du système, d'où $i=1, \dots, N$ (avec N est le nombre total des transitions).
- c Calculer la fonction de cumulation $R_i = \sum_{j=1}^i r_j$.
- d Générer un nombre aléatoire uniforme $u \in [0,1]$.
- e Trouver l'événement i qui s'est produite est tiré aléatoirement et uniformément selon les probabilités r_i . Cet événement est donc choisi comme : $R_{i-1} < u \leq R_i$ (avec $R=R_N$).
- f Exécuter l'événement i.
- g Trouvez tous les W_i et recalculer tous r_i qui se changent durant la transition.
- h Générer un nouveau nombre aléatoire uniforme $u \in [0,1]$.
- i Incréments le temps $t = t + \Delta t$ avec $\Delta t = -\frac{\log(u)}{R}$.
- j Revenir à l'étape b.

Toutes ces étapes sont schématisées dans les figures qui sont représentées dans l'organigramme de l'algorithme de Monte Carlo cinétique (KMC) [1].

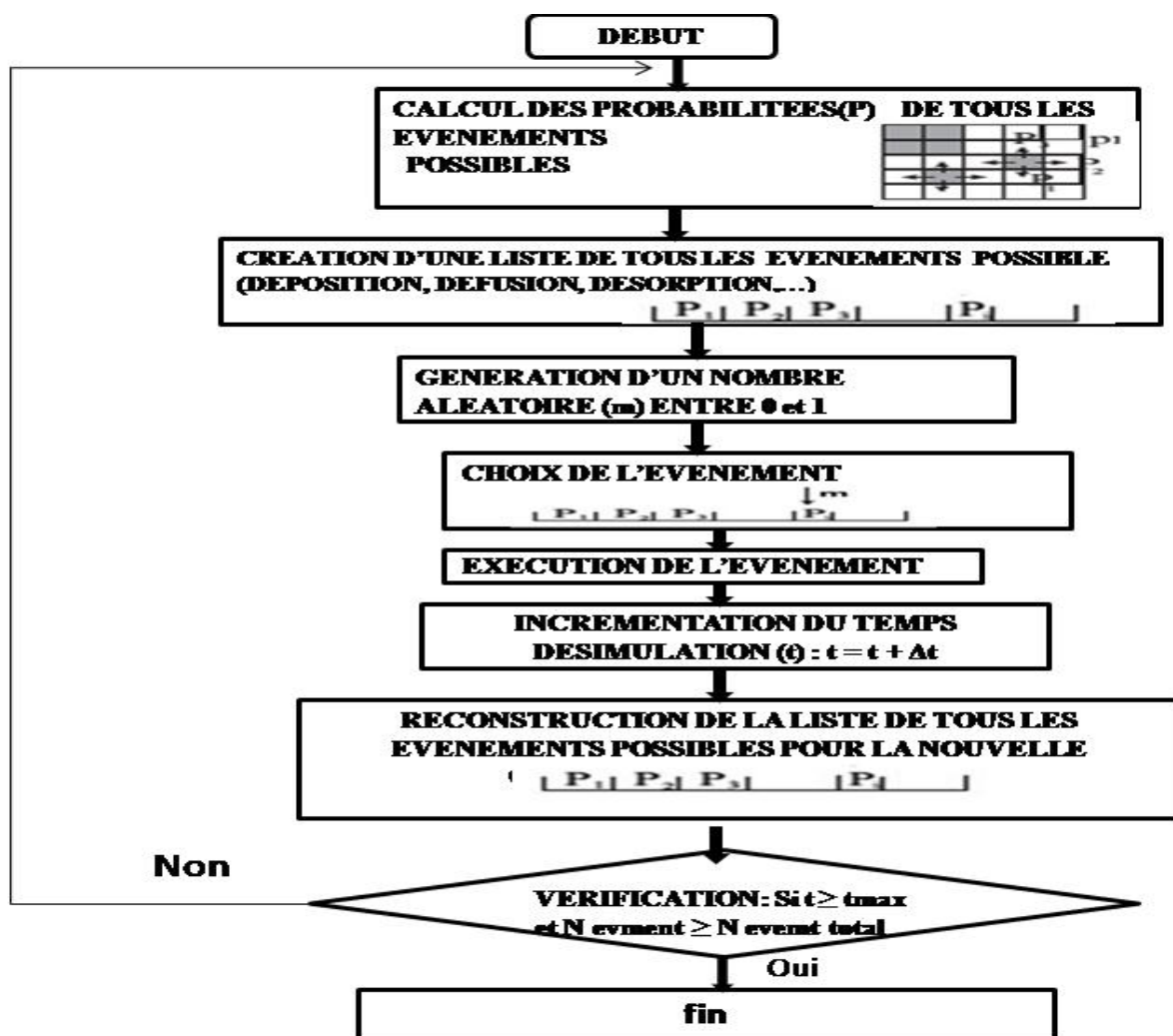


Figure II.2 : Organigramme de l'algorithme KMC [9].

II.3.3.3. Les avantages et les inconvénients des techniques Monte-Carlo :

Dans ce paragraphe nous commençons par la présentation de quelques avantages de la technique Monte Carlo et ensuite nous nous citons deux inconvénients trouvés dans la littérature.

a) Les avantages :

Le principal avantage de ces méthodes est de couvrir des échelles de temps et de taille plus grandes que les méthodes quantiques et la méthode de la Dynamique Moléculaire, tout en étant de faibles consommatrices de temps de calculs. Les techniques Monte Carlo reflètent l'évolution exacte d'un système : à condition que la simulation soit réalisée de façon correcte et

précise, le résultat final peut être comparé de façon directe à des expériences réelles et quelquefois peuvent s'avérer être non distinguables [34].

Le caractère stochastique du Monte Carlo peut être discutable dans le sens où le nombre aléatoire nécessaire à la conduite d'une bonne simulation Monte Carlo est généré par un ordinateur, par conséquent de manière intrinsèquement déterministe [44]. Cependant, l'utilisation de ces nombres pseudo-aléatoires présente un grand avantage : ils permettent de pouvoir reproduire exactement une même simulation à condition que les paramètres d'entrée restent inchangés d'une simulation à l'autre. Plus que tout autre argument, ces nombres aléatoires permettent de manière très précise de pouvoir sonder et étudier l'influence d'un seul paramètre sur un système.

Précédemment, nous avons abordé avec les calculs ab-initio le concept de mécanismes élémentaires. Pour qu'une simulation Monte Carlo cinétique soit la plus réaliste possible, il convient de connaître tous ces mécanismes élémentaires susceptibles de se produire dans un système donné. Les mécanismes élémentaires doivent par conséquent être connus et minutieusement caractérisés.

b) .Les inconvénients

- Ø La détermination de tous les événements possibles de réaction avant de commencer la simulation.
- Ø Classement de la liste des événements possibles. [13, 14, 34, 47]

Les références du chapitre II

- [1] H Khachab ‘Modélisation de la croissance épitaxiale par jets moléculaires (MBE) avec la méthode de Monte Carlo Cinétique (KMC)’ Thèse de doctorat L’université Abou-Berk Belkaid de Tlemcen 2010.
- [2] H. Mazouz, Modélisation de la croissance épitaxiale par jets moléculaires (MBE) avec le modèle de l’agrégation limitée par diffusion (DLA), Mémoire de fin d’étude en science des matériaux, Université de Béchar, Algérie 2006
- [3] L.Chang, K.Ploog, ‘Molecular Beam Epitaxy and Heterostructures’, NATO ASI series 1983.
- [4] L.Mandreoli, ‘Density based Kinetic Monte Carlo Méthode’, Thèse de doctorat de l’Université de Berlin 2004.
- [5] A.Hemerick, ‘Modélisation à l’échelle atomique des premiers stades de l’oxydation du silicium : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité et Monte Carlo cinétique’, Thèse de doctorat de l’université de Toulouse III- Paul Sabatier 2008.
- [6] B.Said et A.Abachi, ‘Modélisation de la croissance cristalline par jets moléculaires (MBE) avec la méthode de monte carlo cinétique’, mémoire de fin d’étude, université de Béchar 2008.
- [7] D.Caliste, ‘Simulations multi-échelles de la diffusion des défauts dans les semi-conducteurs Si et SiGe’, thèse de doctorat, Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée – L_Sim – GRENOBLE 2005
- [8] Jeffrey M. Aristoff, the Diffusion-Limited Aggregate, MIT Undergraduate Journal of Mathematics, (2003).
- [9] Abdelkafi Y, Modélisation et simulation de l’épitaxie par jets moléculaires Mémoire de magister Université de Béchar Algérie, 2009.
- [10] B. J. Alder, T. Wainwright, Molecular Dynamics by electronic computers, in Proceedings of the international symposium of pure and applied physics on Statistical mechanical theory of transport properties, Brussels, I. Prigogine, ed. 97 New York, Interscience Publishers inc., 1956
- [11] M. P. Allen and D. J. Tildesley, Computer simulation of liquids, Oxford, Clarendon Press 1987.

Références du chapitre II

- [12] H. J. C. Berendsen, W. F. van Gunsteren, Practical algorithms for dynamic simulations, in Proceedings of the international school of physics "Enrico Fermi", Course XCVII, G. Ciccotti, W. G. Hoover, eds 43 Amsterdam, North-Holland Physics Publishing, 1986.
- [13] D.C. Young, Molecular Dynamics and Monte Carlo Simulations', Computational Chemistry, John Wiley & Sons, Inc 2001
- [14] D.P.Landau & K.Binder; 'A guide to monte carlo simulation in statistical physics', Cambridge university press, Cambridge 2000.
- [15] P.Depondt, 'Simulation de dynamique moléculaire ; quelques bases', LMDH, université de P&M Curie, école : « simulation numérique en matière condensée » 29-31 mai Jussieu 2002.
- [16] G.Guirleo, 'Etude des propriétés électriques et optiques d'hétérostructures Si/CaF₂ déposées sur substrats si(111)', Université De La Méditerranée Aix-Marseille 2 2002.
- [17] R. D. Young, D. C. Schubert, Condensation of tungsten on tungsten in atomic detail – Monte Carlo and statistical calculations vs experiment, Journal of Chemical Physics 42, 3943-3950 (1965).
- [18] A. A. Chernov, J. Lewis, Computer model of crystallization of binary systems – kinetic phase transitions, Journal of Physics and Chemistry of Solids 28, 2185- 2198 (1967).
- [19] R. Gordon, Adsorption isotherms of lattice gases by computer simulation, Journal of Chemical Physics 48, 1408-1409 (1968).
- [20] F.F. Abraham and M. White, J. Appl. Phys., Vol 11, N°4(1970) 1841-1849
- [21] A. B. Bortz, M. H. Kalos and J. L. Lebowitz, New algorithm for Monte-Carlo simulation of Ising spin systems, Journal of Computational Physics, 17, 10-18 (1975).
- [22] H. G. Leamy, K. A. Jackson, Roughness of crystal-vapor interface, Journal of Applied Physics, 2121–2127 (1971).
- [23] G.H. Gilmer, P. Bennema, Simulation of crystal-growth with surface diffusion, Journal of Applied Physics 43, 1347-1360, 1972
- [24] E.Vieira DA Cruz, 'La question de la matière, source de conflit entre les doctrines au XIII^e siècle, Thèse de doctorat, université Paris IV 2008.
- [25] P. Billaud, 'propriétés optiques de nanoparticules uniques de métaux nobles', Thèse de doctorat, université de Lyon 2006.

Références du chapitre II

- [26] M.Goffinet, 'Etude Ab-Initio d'oxydes multiférröiques', Mémoire de fin d'étude en Sciences Physiques, université de Liège 2006.
- [27] J.D.weeks. G.H.Gihmerandk.A.Jack son Analytical theory of crystal growth j.chem.phys.vol. 65 No JULY 1976.
- [28] J,H ,VAN DER Merwe structure of epitaxial crystal interfaces surface sciencs 31 (1972) 198_228
- [29] E.Bourgeois, 'Couplage électron-phonon dans les semiconducteurs dopés et ses applications à la supraconductivité', Thèse de doctorat de l'Université Claude Bernard - Lyon I 2002.
- [30] Compte de Buffon, Essai d'arithmétique (1777).
- [31] N. Métropolis and S. Ulam, The Monte Carlo method, Journal American Statical Association, 44, 247, 335-341 (1949).
- [32] E. J. Janse van Rensburg and G. M. Torrie, Estimation of multidimensional integrals: is Monte Carlo the best method?, Journal of Physics A: Mathematical and General, (1993).
- [33] A. R. Kansal and S. Torquato, Prediction of trapping rates in mixtures of partially absorbing spheres, Journal of Chemical Phycs, 116, 10589 (2002).
- [34] K.Binder & D.W.Heermann; 'Monte carlo simulation in statistical physics', Cambridge university press, Cambridge 2001.
- [35] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller, Equation of state calculations by fast computing machines, Journal of Chemical Physics, 21, 1087 (1953).
- [36] M.Hayoun, 'La Méthode de Monte Carlo Metropolis', LMDH, université de P&M Curie, école : « simulation numérique en matière condensée » Jussieu 2002.
- [37] E.Clouet, 'Séparation de Phase dans les Alliages Al-Zr-Sc: du Saut des Atomes à laCroissance', de Précipités Ordonnés', Thèse de doctorat d'Ecole centrale de Paris 2004
- [38] Y.Yang, The Monte Carlo Simulation of Physical Vapor Deposition, Thèse de doctorat, University of Virginia 2000.
- [39] K. Binder and D. W. Hermann, Monte Carlo Simulation in Statistical Physics, An Introduction Berlin, Springer-Verlag, 1988.
- [40] H. Eyring, The activated complex in chemical reactions, Journal of Chemical Physics 3, (1935).

Références du chapitre II

- [41] S. Glasstone, K. J. Laidler, and H. Eyring, The theory of rate processes. The kinetics of chemical reactions, viscosity, diffusion and electrochemical phenomena, McGraw-Hill Book Company Inc., New York (1941).
- [42] A. B. Bortz, M. H. Kalos and J. L. Lebowitz, New algorithm for Monte-Carlo simulation of Ising spin systems, Journal of Computational Physics, **17**, 10-18 (1975).
- [43] Andrea C. Levi and Miroslav Kotrla; Theory and simulation of crystal growth, J.Phys.Condens.Matter 9 (1997) .
- [44] A.Zerkoun, 'Modélisation de l'incertitude géologique par simulation stochastique de cubes de proportions de faciès' thèse de doctorat de l'université de Joseph Fourier ? Grenoble I 2009.
- [45] L.Provile, 'Modélisation numérique en physique des matériaux', Habilitation à diriger, faculté des sciences de métallurgie, CEA-Saclay 2004.
- [46] P.Depondt, 'Simulation de dynamique moléculaire ; quelques bases', LMDH, université de P&M Curie, école : « simulation numérique en matière condensée » Jussieu 29-31 mai 2002.
- [47] B.Lapeyre, E.Pardoux & R.Sentis, 'Méthodes Monte-Carlo pour les équations de transport et de diffusion', MATHEMATIQUES & APPLICATIONS, Springer 1998.

Chapitre III

Résultats et discussions

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1.Introduction

III.2. Dynamique de la simulation

III.2.1. Mécanismes et événements

III.2.2.Temps d'occurrence

III-2.3. Mécanismes considéré dans nos calculs

III-2.4. Caractéristiques du substrat SiO₂

III.3. Discussions des résultats

III.1. Introduction

Nous trouvons dans la littérature, des modèles où la contribution de la diffusion n'est pas très importante, voir même absente. Mazaleyrat et al. [1] ont proposé une nouvelle méthode de MCC pour le dépôt ALD (Atomic Layer Deposition). Ils étudient dans ce travail l'évolution de la rugosité des couches minces, de l'oxyde d'aluminium sur SiO₂/Si {100} à partir de Al(CH₃)₃ et H₂O comme précurseurs ainsi que le dépôt de HfO₂ avec les précurseurs HfCl₄ et H₂O. Leur modèle est basé sur un système complexe de plusieurs mécanismes de dépôt des précurseurs. Hu et al [2] ont étudié les différentes réactions des précurseurs TiCl₄ et H₂O avec la surface SiO₂ pour le dépôt de TiO₂ en utilisant des calculs ab initio, d'où nous tirons les énergies que nous introduirons dans nos calculs. Expérimentalement, le dépôt de TiO₂ sur des substrats SiO₂ est réalisé dans les conditions opératoires suivantes : une température de dépôt de 300°C à 600 °C sous une pression de 0.33mbar à 1.33 mbar et pendant 10 cycles, où il ont obtenu une épaisseur de 0.2nm à 9.6 nm) de TiO₂ [3].

Dans notre travail nous allons nous intéresser à l'étude de la croissance de TiO₂ réalisée par la méthode ALD; nous utilisons la simulation Monte Carlo Cinétique basée sur réseaux en adoptant le modèle solide sur solide. Nous présentons alors dans ce chapitre les résultats des simulations effectuées pour étudier la croissance de l'oxyde de titane (TiO₂) obtenues avec différents temps de dépôts et sous des pressions et des températures variées. Nous allons étudier d'abord l'effet de température puis l'effet de pression, en examinant leur effet sur la croissance des couches et leurs compositions.

III.2. Dynamique de la simulation

Nous présentons ici la dynamique du simulateur, l'ensemble des règles de base qui font évoluer le système. Pour cela nous définirons avec précision les notions fondamentales de mécanisme et d'événement, avant d'établir les acceptances qui piloteront la cinétique d'évolution. Le fonctionnement cyclique de l'algorithme Monte-Carlo fera apparaître les étapes de configuration, et de calcul de temps d'occurrence. Enfin, nous montrerons comment

le simulateur prend en compte les conditions réelles du procédé ALD : cycles, températures et pressions [1].

III.2.1. Mécanismes et événements

Ils sont étudiés le plus souvent par des méthodes quantiques mais peuvent aussi être inspirés par des simulations mésoscopiques et étalonnés sur des données expérimentales. Du point de vue du simulateur, un mécanisme sera une réaction chimique élémentaire, caractérisée par des réactifs, des produits de réaction, un bilan d'énergie et une énergie d'activation. C'est une réaction élémentaire : elle ne comporte pas d'autre état intermédiaire que l'état de transition, maximum d'énergie fixant la hauteur de barrière d'activation [1].

L'événement peut être défini par l'occurrence hypothétique d'un mécanisme, à une date et en un lieu bien déterminés. Par opposition un mécanisme est une réaction chimique formelle : elle n'est liée ni à une date, ni à un lieu.

Un mécanisme sera autorisé à se dérouler si le site examiné répond à tous les critères nécessaires, prédéterminés par l'étude DFT. Un temps d'occurrence spécifique est alors calculé pour les mécanismes pouvant se produire sur le site occurrent. On attribue aux autres mécanismes, impossibles à mettre en œuvre, un temps correspondant au temps final de l'expérience simulée.

III.2.2. Temps d'occurrence

D'un point de vue logiciel, le calcul des temps d'occurrence des événements n'auront pas la même acceptation : elle est déterminée par le mécanisme correspondant. En rappelant qu'un événement est l'occurrence d'un mécanisme m sur un site repéré par ces indices i , j et k , est donné par :

$$t_{i,j,k,m} = -\frac{\log(Z)}{\lambda_m} \quad (\text{III-1})$$

avec :

Z : nombre aléatoire uniformément distribué entre 0 et 1,

λ_m : Probabilité d'acceptance du mécanisme par unité de temps,

Dans le cas $t_{i,j,k,m} = +\infty$, donc les mécanismes non autorisés.

Le simulateur pourra envisager de très nombreux événements, reposant sur différents mécanismes élémentaires. On comprend alors que le tirage aléatoire, en attribuant à chaque événement envisagé un temps occurrence unique, jouera un rôle d'arbitre dans les nombreux cas de compétition entre événements d'acceptances équivalentes. De plus, les événements peu probables, de faibles acceptances, auront aussi « une chance de se produire » même si ce doit être rare, à cause du terme aléatoire $\ln(Z)$.

On voit ainsi que, pour z distribué de façon uniforme entre 0 et 1, toutes les valeurs de t sont accessibles de 0 (pour z tendant vers 1) à l'infini (pour z tendant vers 0), en accordant une importance plus grande aux faibles valeurs de t , conformément à la distribution. Au delà de ces fondements théoriques, le simulateur pourra envisager de très nombreux événements, reposant sur différents mécanismes élémentaires [1].

III-2.3. Mécanismes considéré dans nos calculs

Deux mécanismes particuliers sont à distinguer : il s'agit des mécanismes d'adsorption (précurseurs métallique et d'oxygène). En effet, ces physisorptions sont spontanées [4-6], c'est-à-dire sans barrière, et ce qui régit leur probabilités d'occurrence sont les paramètres thermodynamiques de la phase gazeuse qui les amène vers le substrat : on considère qu'il suffit qu'une molécule entre en collision avec la surface pour qu'elle s'y adsorbe. C'est donc un développement classique de théorie cinétique des gaz qui établit les probabilités d'occurrence par unité de temps de ces deux mécanismes d'adsorption.

a) La physisorption

Suite aux études menées sur la physisorption des molécules gazeuses de $TiCl_4$ sur un substrat de SiO_2 : la probabilité d'occurrence λ_m associée au mécanisme d'arrivée (arrivée du précurseur) obéisse à la statistique en phase gazeuse de Maxwell Boltzmann et possède l'expression :

$$\lambda_m = CPS/\sqrt{MT} \quad (III-2)$$

avec

$$C \text{ constante définie par } C = \sqrt{\frac{N_a}{2p k_B}}$$

N_a : est le nombre d'Avogadro

P : pression exercée par la phase gazeuse

S : portions élémentaire de surface 2D de notre cellule,

M : masses molaires des espèces chimiques considérées,

T : température.

b) Les autres mécanismes

Pour tous les mécanismes autres que la physisorption, tels que les interactions des précurseurs dans les liaisons du substrat, leurs désorption, la désorption de H_2O , production de HCl etc, la loi d'Arrhenius est appliquée pour déterminer la probabilité d'occurrence par unité de temps selon l'expression :

$$\lambda_m = \nu \exp(-\Delta E_m/K_B T) \quad (III-3)$$

Où

ν : est la fréquence de tentative associée à la fréquence de vibration du cristal ($\nu = 10^{15} \text{Hz}$)

ΔE_m : est la barrière d'énergie nécessaire pour exécuter l'événement lié au mécanisme m

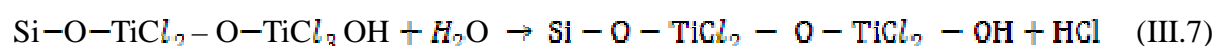
K_B : est la constante de Boltzmann,

T : est la température du substrat.

Rappelons que le cycle ALD comporte quatre étapes :

- 1) Injection le premier précurseurs
- 2) Exposition à un gaz inerte (typiquement Ar ou N2) pour purger la chambre, et éliminer les espèces gazeuses indésirables, que ce soit l'excès de réactant ou les produits de réactions.
- 3) Exposition au deuxième réactant.
- 4) Purge avec le gaz inerte.

Les équations des interactions seront donc les suivantes :



De cette manière, nous collectons une liste considérable de temps d'occurrence t et les événements que nous avons considérés. Ces acceptances seront donc utilisées dans les phases 1 et 3 du processus ALD, pour les événements d'adsorption de précurseur métallique et d'adsorption d'eau, en utilisant dans la formule la masse molaire de l'espèce concernée. Les pressions partielles et températures seront celles du procédé réel.

III-2.4. Caractéristiques du substrat SiO2

Quelque soit le mode d'élaboration de la silice (sol-gel, thermique), sa surface est composé de groupements siloxanes (Si-O-Si) et de groupements silanols (Si-OH). La

structure de la surface de SiO₂ amorphe est très désordonnée. Par conséquent, la répartition des groupements silanols et des groupements siloxanes à la surface du SiO₂ amorphe est, elle aussi, complètement désordonnée. Diverses études de la littérature ont montré qu'un substrat SiO₂ présente essentiellement des ponts siloxanes SiOSi à sa surface comme schématisé sur la figure(III.1)

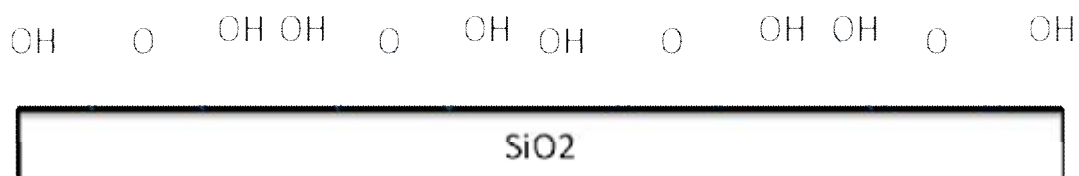


Figure III.1 : Schéma d'un substrat SiO₂

Le substrat de base sera donc une surface (100) de silicium monocristallin sans marches. Or cette surface doit être fonctionnalisée par des hydroxyles qui constitueront les sites d'accrochages des précurseurs métalliques. La présence de fonctions OH est indissociable d'une oxydation de la surface de silicium: nous tiendrons compte de cet aspect en plaçant des ponts siloxanes Si-O-Si. Le modèle de Zhuravlev [7] a largement inspiré notre modélisation du substrat : basé sur le silicium, il pourra comporter des Si-H, des Si-OH et des Si-O-Si. Selon Zhuravlev, la température a une influence directe sur la distribution des hydroxyles sur le substrat, la quantité des fonctions OH dépend de la température du dépôt, voir le tableau du tableau(III.1) .Or si la température augmente les fonctions OH tendent à se ponter pour former des ponts siloxanes au détriment du nombre des fonctions OH qui diminuera alors.

T (°K)	OH%
473	68
523	59
573	52
623	43
673	34

Tableau(III.1): correspondance entre température du substrat et abondance de sites hydroxyles, d'après le modèle de Zhuravlev [7].

III.3. Discussions des résultats

III.3.1.L'effet de température

Nous allons essayer de montrer qu'avec les mécanismes que nous avons injecter dans le simulateur nous pouvons reproduire la température du procédé ALD, pour cela nous réalisons des simulations pour des différentes gammes de température, de basses aux hautes températures, allant de ($T=373^{\circ}\text{K}$) jusqu'à ($T=1200^{\circ}\text{K}$). A ce niveau, nous avons décidé de réaliser des simulations sous une pression égale à 0,33mbar et sur un substrat de dimension 10x10.

La figure III.2. Représente la variation du nombre total d'atomes déposé en fonction de la température. Nous remarquons trois plateaux distincts :

Le premier plateau correspond aux températures inférieures à $T=373^{\circ}\text{K}$. On assiste à la création de la première couche, cette gamme de température a servi uniquement à l'incorporation des précurseurs TiCl_4 sur des sites (Si-OH) nécessitant une énergie d'activation mais pas à l'hydrolysations de la surface qui nécessite une plus grands énergie d'activation et par conséquent cette réaction ne ce produit qu'à des températures plus élevées ou attendre des temps de calcul plus grands (8 heures).

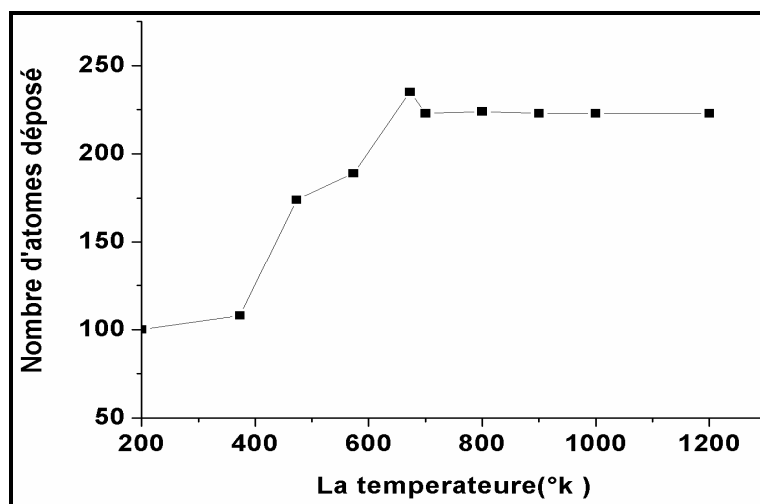


Figure III.2 : Variation du nombre total d'atomes déposés en fonction de la température

Le deuxième plateau, on observe dans cet intervalle de température une augmentation presque linéaire du nombre des atomes déposés, ou le nombre augmente de 108 atomes à 235 atomes, nous expliquons ce résultat par : la production du HCl qui se réalise par la perte d'un Cl du site Si-O-TiCl_3 et l'hydrolyse de ce dernier en gagnant un OH. En effet, chaque Ti disposant de deux hydroxyles. Dans ce cas, les sites réactifs sont très abondants et aucun pont siloxane (Ti-O-Ti) ne peut empêcher la croissance. En effet, on obtient le maximum de dépôt pour la température $T=573^\circ\text{K}$, et qui correspond bien aux conditions réelles du procédé ALD du dépôt de TiCl_4 .

Le troisième plateau correspondant à la gamme de température supérieure à $T=673^\circ\text{K}$ nous constatons une diminution du nombre d'atomes déposés, que nous pouvons l'expliquer par le pontage des fonctions OH et la formation des ponts siloxanes qui implique la diminution des sites d'accrochage et par suite la diminution du nombre total d'atomes déposés. Toutefois l'interprétation en est ici légèrement différente. On observe ainsi une saturation du dépôt.

III.4.1. L'effet de nombre de cycle

Nous avons ensuite regardé l'évolution du dépôt ALD du TiO_2 en fonction du nombre de cycles. Nous avons simulé ce dépôt pour trois températures différentes (373, 573 et 800 °K). Nous avons choisi la pression à 0,33 mbar, celle utilisée en expérience. La courbe de la Figure(III.3) représente l'évolution de nombre total d'atomes déposés en fonction de nombre de cycle à température variée sur un substrat de Si/SiO₂ et pour un nombre de cycle allant d'un seul cycle jusqu'à dix cycles.

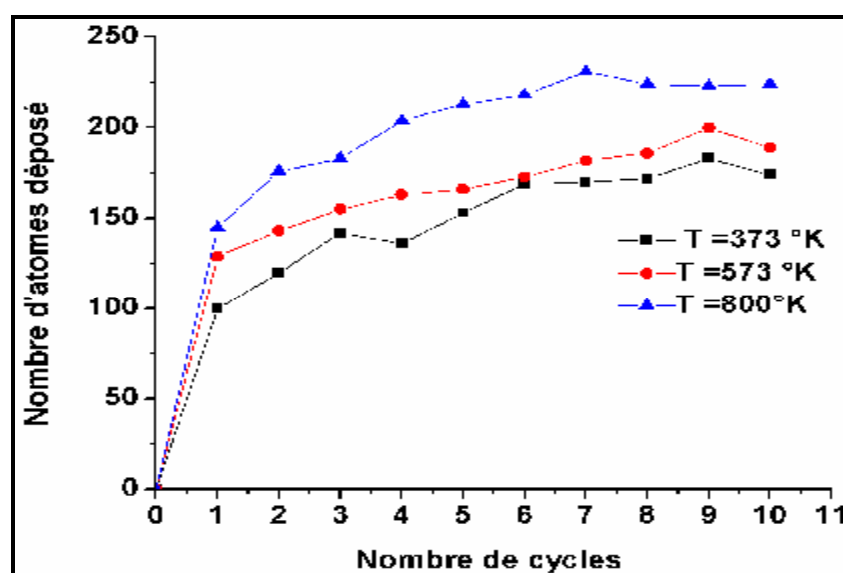


Figure III.3. Évolution du nombre d'atomes déposés en fonction de nombre de cycle ALD pour des températures variées

Cependant, pour les simulations réalisées à la température ($T=373^\circ\text{K}$), qui est une température basse, nous atteignons une déposition de nombre d'atomes égale à 100 atomes traduisant la création uniquement d'une seule couche pendant le premier cycle et elle augmente progressivement jusqu'à 169 atomes pour 6 cycles. Au-delà de 6 cycles nous observons une stabilité traduisant la saturation du dépôt. Le temps de cette manipulation est très grand par ce que les simulations sont effectuées à une basse température.

Pour un dépôt réalisé à une température T égale à 573°K . On constate une augmentation du nombre d'atome déposé au cours du premier cycle conduisant à 129 atomes pendant le premier cycle (supérieur à 100 atomes) ; traduisant ainsi la création d'autres couches.

Puis, à partir du deuxième cycle jusqu'au huitième cycle, le nombre d'atomes augmente progressivement jusqu'à un maximum de 200. Au delà du cycle 9, la croissance est artificiellement bloquée : par manque de mécanismes, aucun événement nouveau ne peut se produire, la configuration reste figée.

Pour la température $T = 800^{\circ}\text{K}$, on observe le même résultat que pour la température $T=573^{\circ}\text{K}$ mais avec un temps de manipulation est plus petit.

Les temps de calcul sont (6 h 45 min 51 s ,1 h 41 min 34 s et 0 h 10 min 50 s) pour les températures (373°k , 573°k et 800°k) respectivement.

Nous constatons alors que si la température augmente, le nombre d'atomes déposé augmente et le temps de calcul est diminué.

III.3.4. L'influence de température sur la composition des couches

Maintenant nous observons plus en détails l'évolution du dépôt pendant les 10 cycles, nous avons calculé alors le nombre d'atomes déposé dans chaque couche ; la Figure (III.4) donne la distribution des atomes déposés dans les couches à température $T=373^{\circ}\text{K}$, 573°K et 800°K pour 10 cycle ALD. La première couche compte une majorité d'état de remplissage. Quelque soit la température opératoire (bien sur $>300^{\circ}\text{K}$) on observe la saturation de la première couche. Nous signalons aussi que si la température augmente le remplissage de chaque couche augmente. Nous constatons alors que la température favorise le remplissage des couches.

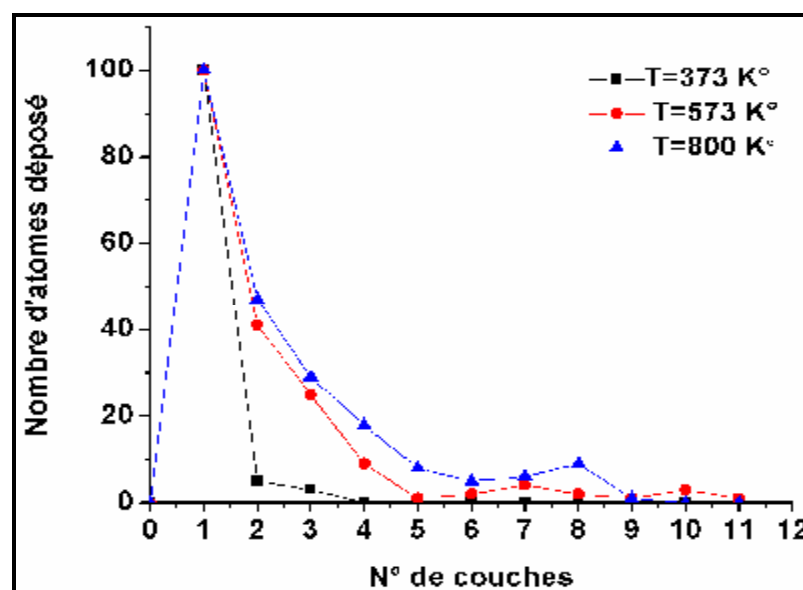


Figure III.4. Le remplissage des couches pour 10 cycles sous des températures variées

Nous remarquons évidemment que l'augmentation de la température implique l'augmentation du nombre d'atomes déposés ; mais aussi l'augmentation du nombre de cycle favorise la croissance de plusieurs couches.

Cependant, nous examinons plus en détails l'évolution de la composition de chaque couche pendant les 10 cycles. Les Figures III.5, III.6 et III.7 représentent l'évolution du nombre d'atome déposé par couche en fonction de nombre de cycle ALD pour chaque température et toujours sous la pression 0,33mbar. Il est clairement visible que quelque soit la température la première couche est saturé dès le premier cycle.

Nous commençons par l'étude du dépôt à la température ($T=373^{\circ}\text{K}$). On obtient dans ce cas uniquement trois couches. On observe pour cette température la saturation complète de la première couche dès le premier cycle et nous remarquons que la deuxième couche apparaît pendant le deuxième cycle et la troisième couche apparaît dans le troisième cycle. Nous signalons l'augmentation progressive du nombre des atomes pour la deuxième et la troisième couche au fur et à mesure que le nombre de cycle augmente.

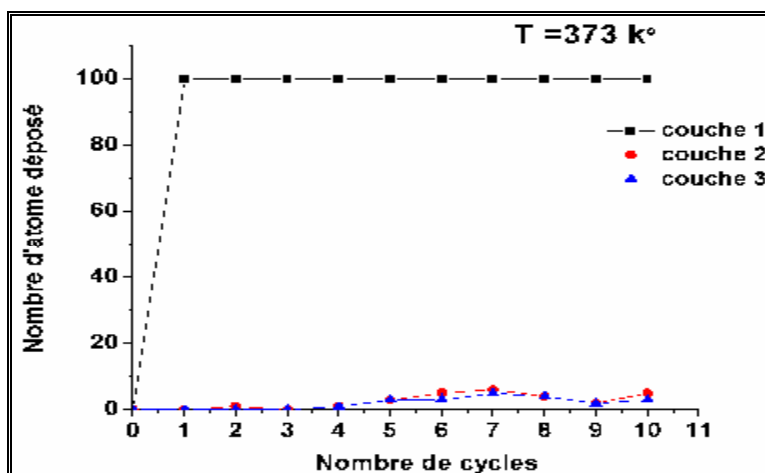


Figure III.5 – Évolution du remplissage des couches en fonction de nombre de cycle ALD dans la température $T=373^{\circ}\text{K}$.

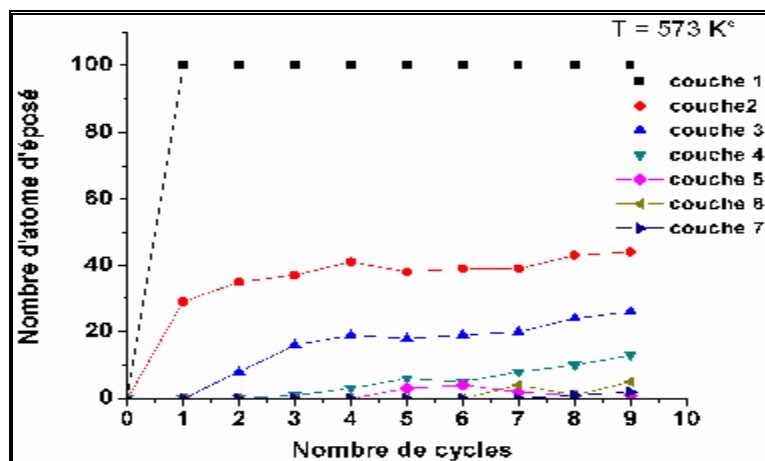


Figure III.6. Évolution du remplissage des couches en fonction de nombre de cycle ALD dans la température $T=573^{\circ}\text{K}$.

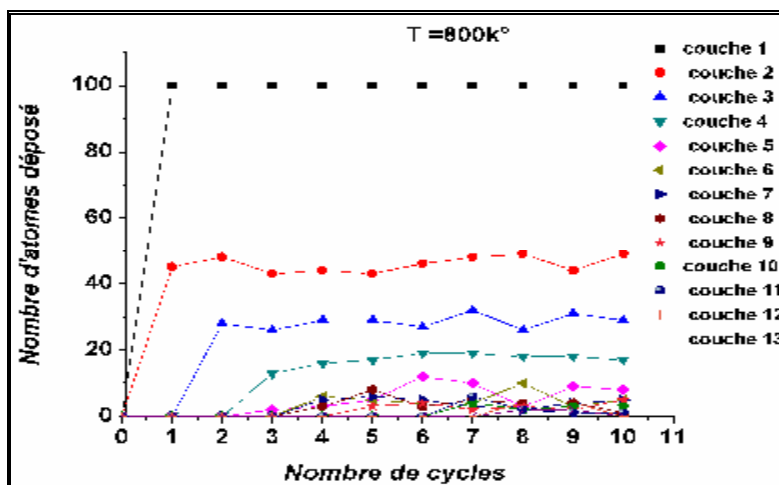


Figure III.7. Évolution du remplissage des couches en fonction de nombre de cycle ALD dans la température $T=800^{\circ}\text{K}$.

On observe plusieurs couches de l'oxyde de titane sous la température $T=573^{\circ}\text{K}$; après une croissance lente pour recouvrir le substrat, les couches de 2 à 7 sont partiellement remplies, de 44 atomes à 3 atomes. L'injection des précurseurs métalliques, TiCl_4 qui réagit avec les hydroxyles de la première couche après la troisième phase de cycle ALD, conduit à apparaître la deuxième couche sur la première couche dès le premier cycle et le nombre d'atomes déposé est 29 atomes.

Nous constatons alors que cette température améliore le dépôt, on observe l'apparition de plusieurs couches et par suite l'augmentation de l'épaisseur de l'oxyde TiO_2 en croissance sur le substrat Si/SiO_2 .

Pour la température $T=800^{\circ}\text{K}$; nous remarquons évidemment l'augmentation du nombre de couches avec diminution du temps de calcul 0 h 10 min 50 s

III.3.5.1'effet de pression

Nous avons décidé d'examiner maintenant l'effet de pression sur le dépôt ALD de TiO_2 , pour cela nous choisissons deux autres pressions ; 1.33 mbar et 2.33 mbar, supérieures à 0.33 mbar, tout en travaillant à la température d'élaboration favorable $T=573^{\circ}\text{K}$ (maximum de remplissage) qui correspond à la température de dépôt expérimentale.

Nous observons l'évolution du nombre total pendant les 10 cycles montrés sur la Figure (III .8)

La courbe de la figure III.8 montre que si la pression augmente le nombre total d'atomes déposé augmente. Nous signalons la saturation du dépôt sous la pression de 2.33 mbar. Or selon l'expérience, le dépôt ALD est réalisé sous pression allant de 0,33 mbar jusqu'à 1.33 mbar, d'après nos résultats nous avons bien montré que cette intervalle de pression favorise le dépôt.

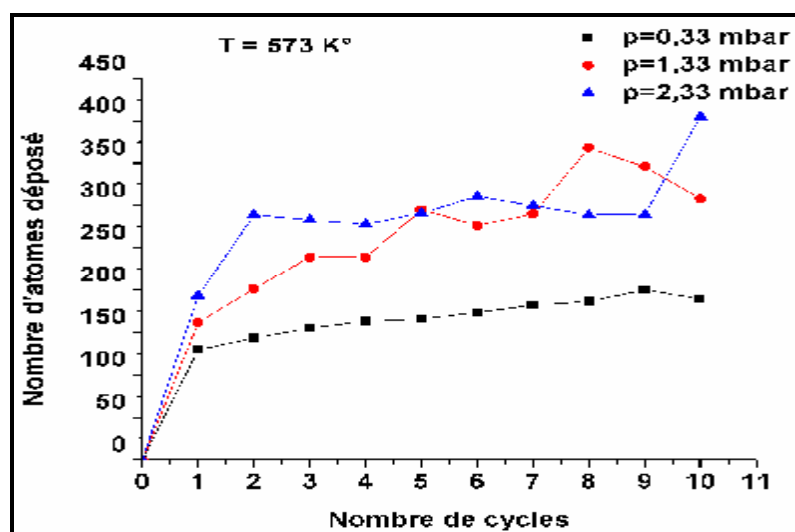


Figure III.8. : Influence la pression sur le nombre total d'atomes déposé sous la température ($T=573 \text{ K}$)

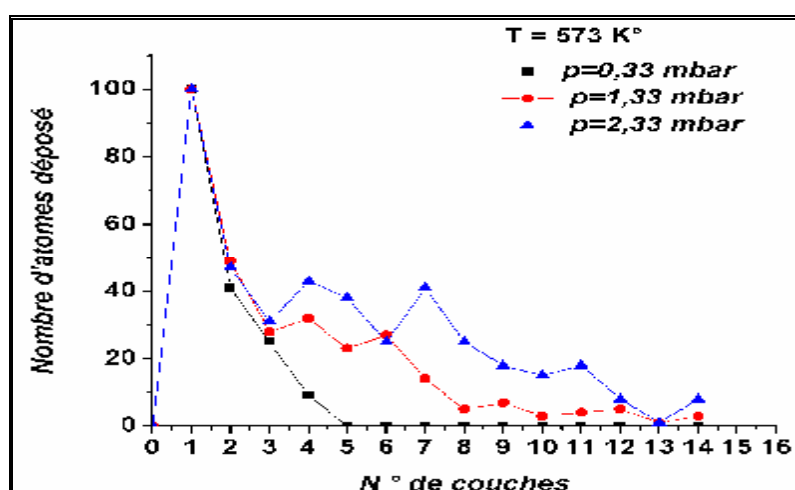


Figure III.9. : Influence la pression sur le remplissage de chaque couche sous la température (573 K)

La courbe III.9 représente l'influence de la pression sur le nombre de couche de l'oxyde ainsi créée et sur le remplissage de chaque couche.

Nous remarquons que sous la pression $0,33 \text{ mbar}$, la première couche est artificiellement remplie et les couches de 2 à 5 sont partiellement remplies, de 44 atomes à 2 atomes. Pour la pression égale à $1,33 \text{ mbar}$, on observe plusieurs couches de l'oxyde de titane, la première couche est complètement remplie mais les couches de 2 à 14 sont plus remplies

par rapport à ceux créés sous la pression 0.33mbar. Et sous la pression 2.33mbar, on observe les mêmes résultats que pour ($p=1.33$ mbar) mais il avec un meilleur remplissage de couches. Si nous observons le remplissage des couches, prenons par exemple la couche quatre, elle possède 9 atomes sous la pression 0.33mbar, 32 atomes sous la pression 1.33mbar et 43 atomes sous la pression 2.33mbar, nous remarquons qu'elle sera mieux remplie si pression augmente. Idem pour les couches 5,6 et 7 qui atteindrons un remplissage de 43 atomes, 38 atomes et 25 atomes respectivement. Nous concluons alors que l'augmentation de pression favorise l'apparition des couches et l'augmentation de leur remplissage.

Après analyse et discussion des résultats, nous pouvons conclure que :

- La saturation de la première couche se produit pendant le premier cycle et le remplissage simultané des autres s'effectue progressivement pendant les cycles suivants.

- Un des paramètres les plus importants pour la croissance cristalline par ALD est la température. En effet, la température
 - Ø favorise l'incorporation des précurseurs (chimiosorptions)
 - Ø accéléré le dépôt
 - Ø augmente le nombre d'atomes déposé
 - Ø diminue le temps de calcul
 - Ø favorise le remplissage des couches

- La pression c'est autre paramètre qui joue un rôle important dans le dépôt ALD :
 - Ø améliore la croissance cristalline de l'oxyde TiO_2 ; l'augmentation de pression favorise l'apparition des couches et l'augmentation de leur remplissage

- Pour arriver à la saturation des couche tout en maintenant le nombre de cycle, il faudrait prolonger le temps de pulse des précurseurs.

Référence chapitre III

- [1] G.Mazaleyrat, 'Modélisation multi échelles de la croissance des oxydes à fortes permittivité', Thèse de Doctorat de l'Université Paul Sabatier Toulouse III. 2006.
- [2] Hu Z, Turner CH. Initial surface reactions of TiO₂ atomic layer deposition onto SiO₂ surfaces: density functional theory calculations. *J Phys Chem B*. 2006 Apr 27;110(16):8337-47.
- [3] Jeffrey S.king ,Elton Graugnard,and christopher J.Semmers TiO₂ Inverse Opals Fabricated Using Low-Temperature Atomic Layer Déposition.2005.
- [4] Dkhissi, A. Esteve, C. Mastail, S. Olivier, G. Mazaleyrat, L. Jeloica, and M. Djafari Rouhani, *Journal of Chemical Theory Computation*. 4, 11, 1915 (2008).
- [5] A. Esteve, M. Djafari-Rouhani, L. Jeloica and D. Esteve, *Computational Materials Science*. 27, 758, (2003).
- [6] A. Estève, M. Djafari Rouhani, A. Dkhissi, C. Mastail, G. Landa, A. Hemeryck, N. Richard, – Logiciel Hikad pour modéliser l'organisation des atomes durant la croissance de HfO₂ sur silicium – Les Techniques de l'Ingénieur.
- [7] L.T. Zhuravlev, *Colloids and Surfaces A*. 173, 1 (2000).

-

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons étudié la croissance en monocouche de l'oxyde de titane TiO₂, déposé par ALD à partir des précurseurs TiC et H₂O sur le substrat Si/ Si. En utilisant un code type Monte Carlo Cinétique basé sur un modèle solide sur solide.

ALD « Atomic Layer Deposition » est une technique permettant la croissance de couche par couche. Le Monte Carlo Cinétique est une méthode numérique, qui utilise des tirages aléatoires pour étudier une quantité déterministe en évolution avec le temps en calculant des probabilités pour des événements définis préalablement et qui vont fournir les données nécessaires pour le dépôt Ti et sous des conditions réelles du procédé ALD.

Nous avons pu reproduire ainsi les conditions réelles du procédé ALD tel que la température et la pression. Comme nous avons montré que l'épaisseur de l'oxyde est limité par le nombre de cycle injecté dans le simulateur et que le remplissage de couche est fortement lié à la pression du dépôt et le temps de pulse des précurseurs.

Nous pensons, dans le futur, à améliorer le simulateur en introduisant d'autres mécanismes tels que la diffusion de surface.

Résumé :

Notre travail consiste à l'étude par simulation Monte Carlo Cinétique de la croissance en monocouche atomique de l'oxyde TiO₂ réalisée par la technique ALD sur un substrat Si/SiO₂ en utilisant le modèle Solide sur solide. Nous examinons l'effet de pression et de température sur le dépôt dont nous avons bien reproduit les conditions opératoires tout en expliquant les différents mécanismes mis en jeu lors des différentes phases du dépôt.

Mots clés : Couches minces, Si/ SiO₂ / TiO₂ , ALD, cycle, pression température

ملخص:

إن الهدف من هذا العمل هو محاكاة مونت كارلو الحركية التي تعتمد على القذف العشوائي لتحقيق حساب كميات محدودة المزودة بالمعطيات التجريبية لأجل نمو أحاديات الطبقة الدرية لأكسيد التيتان عن طريق تقنية ALD على حامل Si/ SiO₂ لأجل ذلك نستعمل نموذج SOS، وندرس تأثير درجة الحرارة والضغط على توضع أكسيد التيتان و إعادة استنتاج الشروط الملائمة لهذا التوضع.

الكلمات المفتاحية : الطبقات الرقيقة، ALD , Si/ SiO₂ / TiO₂ ، درجة الحرارة، الضغط

Abstract :

Our work's goal is to study using Kinetic Monte Carlo simulation of atomic layer growth of TiO₂ oxide produced by the ALD technique on a Si/SiO₂ substrate using solid-solid model. We examine the effect of pressure and temperature on the TiO₂ growth. We reproduced the operating conditions and we explained the different mechanisms involved in the different phases of the growth.

Keywords: Thin layers, Si/ SiO₂ / TiO₂ , ALD, cycle, pressure, temperature